

УДК 541.124.7

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ЦЕПНЫХ РАЗВЕТВЛЕННЫХ РЕАКЦИЙ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

А. Б. Налбадиян

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	587
II. Изучение кинетики и механизма горения водорода и окиси углерода методом электронного парамагнитного резонанса	593
III. Метод определения констант скоростей элементарных реакций атомов Н и О с различными соединениями	602
IV. Использование метода ЭПР для установления места атаки сложной молекулы атомарным кислородом	610
V. Исследование некоторых разреженных пламен методом ЭПР	612

1. ВВЕДЕНИЕ

В данном обзоре коротко рассмотрены основные результаты исследований, выполненных главным образом в Институте химической физики АН СССР за последние 5—6 лет в области цепных разветвленных реакций, теория которых разработана Н. Н. Семеновым. Благодаря новым мощным средствам исследований, появившимся сравнительно недавно, электронному парамагнитному резонансу, электронным вычислительным машинам и др., стала возможной широкая проверка предположенных механизмов сложных химических процессов и изучение новых систем, в которых за редкими исключениями не удавалось установить природу активных частиц, ответственных за развитие цепных процессов.

40 лет назад Н. Н. Семенов и его ученики в Ленинградском физико-техническом институте при изучении тушения флуоресценции продуктов горения смеси паров фосфора с кислородом обнаружили замечательное явление нижнего и верхнего пределов самовоспламенения. В 1926—1930 гг. явление пределов воспламенения было открыто также в смесях паров серы с кислородом, окиси углерода с кислородом и водорода с кислородом¹⁻⁸. Исследования показали, что под нижним и над верхним пределами практически никакой реакции нет. Достаточно, однако, немного повысить давление смеси вблизи нижнего предела или понизить над верхним пределом, как смесь моментально самовоспламеняется. Исследователи заметили, что нижний и верхний пределы обладают странными свойствами. Например, давление на нижнем пределе понижается, если увеличить диаметр сосуда. При одинаковых условиях разбавление реагирующей смеси инертным газом приводит к падению парциального давления горючей смеси. Иными словами, не воспламеняющаяся при данном давлении смесь моментально вспыхивает, если к ней добавить инертный газ. С другой стороны, парциальное давление реагирующей смеси на верхнем пределе резко падает, если ее разбавить инертным газом. Все эти, а также многие другие явления, открытые в то время и позже, не укладывались в рамки классической химической кинетики. Для объяснения этих поразительных явлений Семеновым²⁻⁹

была предложена теория цепных разветвлений химических реакций. Согласно этой теории, горение газовой смеси осуществляется при непосредственном участии атомов и свободных радикалов, так называемых активных центров, носителей цепи. Атомы и радикалы вступают в реакцию с исходными веществами, образуя конечный продукт и новую активную частицу. Последняя снова реагирует, давая продукт реакции и новую активную частицу — атом или свободный радикал. Так возникает и распространяется в газовой смеси неразветвленная цепная реакция, известная со времени открытия Беденштейном¹⁰ фотохлорирования водорода. Воспламенение горючих смесей обязано разветвлению цепей, т. е. появлению время от времени на каком-либо звене или звеньях развивающихся цепей нескольких активных частиц вместо одной. Эти дополнительно возникающие активные центры также становятся центрами новых цепей. В результате за короткий промежуток времени в системе происходит лавинообразное нарастание числа активных центров, а следовательно, и скорости реакции, воспринимаемой нами как воспламенение. Математическое рассмотрение роста числа активных частиц в реагирующей смеси показывает, что в этом случае нарастание происходит по закону $N = N_0 e^{\varphi t}$ где φ — положительная величина.

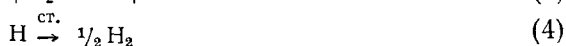
Нижний и верхний пределы самовоспламенения, наблюдаемые на опыте Семенова, были объяснены гибелью активных центров, носителей цепи. По теории Семенова, нижний предел связан с гетерогенной гибелью цепей, верхний предел — с их гомогенной гибелью. Эта теория позволила количественно описать наблюдаемые на опыте пределы воспламенения и их свойства.

Отсутствие воспламенения по теории пределов объясняется тем, что скорость гибели активных центров на стенках или в объеме больше, чем скорость разветвления. Воспламенение имеет место лишь в том случае, когда скорость разветвления цепей больше скорости гибели активных центров. Нижний предел воспламенения определяется равенством скоростей разветвления и гетерогенной гибели активных центров, верхний предел — равенством скоростей разветвления и гомогенной гибели носителей цепи. Наблюдаемые в опытах явления понижения давления нижнего предела с увеличением диаметра реакционного сосуда и с разбавлением смеси инертным газом блестяще объясняются теорией пределов Семенова. При увеличении диаметра реакционного сосуда увеличивается среднее время диффузии активной частицы до поверхности стенок реактора, следовательно, возрастает вероятность вступления ее в новые реакции разветвления до гибели на стенке. Аналогично увеличению давления должны действовать добавки инертного газа. С разбавлением реагирующей смеси, среднее время пребывания активного центра в объеме возрастает, так как замедляется скорость диффузии. Уменьшение парциального давления реагирующей смеси на втором пределе и сам второй предел хорошо и количественно объясняются теорией цепных разветвленных процессов, если предположить, что активный центр погибает в объеме при тройных соударениях^{9, 11}, а реакция разветвления бимолекулярна. В этом случае скорость разветвления будет расти пропорционально первой степени давления реагирующего газа, а скорость обрыва — квадрату давления. Очевидно, с повышением давления при достижении последним некоторого значения эти скорости могут сравняться, и смесь выше этого давления перестанет воспламеняться. При замене части реагирующего газа на инертный газ, число тройных соударений остается прежним, в то время как скорость разветвления упадет. По этой причине воспламенение с повышением давления прекращается при более низком парциальном давлении реагирующих газов.

Теория цепных разветвленных процессов Семенова очень скоро получила мировое признание. Появилось огромное количество работ, в которых приводились многочисленные примеры реакций, протекающих по цепному разветвленному механизму. Стало очевидным, что цепные реакции не являются редкими исключениями. В связи с этим возникла настоятельная необходимость детального изучения кинетики и механизма цепных процессов. Было очевидно, что сознательное управление химическим процессом неразрывно связано с познанием детальных механизмов конкретных цепных реакций. Так с 1930 г. начался второй важный период дальнейшего развития и проверки теории цепных реакций. При изучении механизма сложных химических процессов, каждый из которых состоит из совокупности ряда элементарных реакций атомов и свободных радикалов с исходными и промежуточными веществами, в первую очередь встает вопрос о природе активных частиц, ответственных за развитие процесса и их реакционной способности.

На заре развития теории цепных разветвленных реакций объектом, на котором стала проводиться количественная проверка теории, послужила реакция горения водорода. Эта реакция, будучи менее сложной по сравнению с остальными, в то же время обладала многими общими чертами других сложных реакций.

В результате больших усилий, приложенных исследователями различных стран, стал общепринятым следующий наиболее вероятный механизм горения водорода при давлениях, не превышающих атмосферное



В приведенной схеме предполагается, что атомы H, O и радикал OH являются теми активными центрами, которые ответственны за продолжение и разветвление цепей в смеси водорода с кислородом, т. е. за реакции (1), (2) и (3).

Много сделано исследователями для доказательства участия этих активных частиц в реакции горения водорода. Косвенным доказательством их важной роли являются опыты по изучению действия атомов водорода и кислорода на область воспламенения водородо-кислородных смесей и на величину периодов индукции, предшествующих воспламенению.

В Институте химической физики АН СССР было показано, что под действием атомов водорода верхний предел самовоспламенения повышается, и область воспламенения смещается в сторону низких температур¹². Действие атомов кислорода гораздо более сильное. В присутствии больших концентраций атомов кислорода, созданных в электрическом разряде, обнаружить верхний предел не удается. Температура воспламенения реагирующей смеси понижается с 400° до комнатной¹³.

Было установлено также резкое сокращение периода индукции, предшествующего воспламенению под влиянием атомов водорода и кислорода¹⁴.

Огромным успехом теории цепных разветвленных реакций явились опыты по прямому доказательству образования больших концентраций гидроксильных радикалов в разряженных пламенах водорода с кислородом. Применяв метод линейчатого спектра поглощения¹⁵, Кондратьев и сотрудники¹⁶⁻¹⁸ показали, что в разреженном пламени водорода с кислородом при давлениях, несколько превышающих давление на нижнем пределе, концентрация радикалов ОН в несколько тысяч раз превышает равновесную в условиях пламени. Исследования Авраменко¹⁸ показали, что скорость реакции, определяемая количеством образовавшейся воды, зависит линейно от суммарной концентрации гидроксильных радикалов.

Из опытных данных, полученных в этой работе, была определена константа скорости реакции (1), которая оказалась равной

$$k_1 = 7 \cdot 10^{-12} \sqrt{T} e^{-\frac{10\,000}{RT}} \text{ см}^3/\text{сек} \cdot \text{молек.}$$

Семеновым¹⁹, по данным Ковальского²⁰, была оценена константа k_2 скорости реакции разветвления (2).

Ее энергия активации оказалась близкой к 18 ккал. Энергия активации реакции (3) была оценена по опытным данным Хартека и Копша²¹, полученным для двух температур при изучении взаимодействия атомарного кислорода с водородом. Она оказалась равной 6 ккал. По последним, более точным, данным Азатьяна, Воеводского, Налбандяна²², значения констант скоростей элементарных реакций (2) и (3) оказались равными соответственно

$$k_2 = 1,3 \cdot 10^{-10} e^{-\frac{15\,900}{RT}} \text{ см}^3/\text{сек} \cdot \text{молек.},$$

$$k_3 = 1,1 \cdot 10^{-10} e^{-\frac{11\,700}{RT}} \text{ см}^3/\text{сек} \cdot \text{молек.}$$

Согласно приведенной выше схеме горения водорода скорости реакций (1), (2) и (3) равны соответственно:

$$\omega_1 = k_1 [\text{ОН}] [\text{H}_2]; \quad \omega_2 = k_2 [\text{Н}] [\text{O}_2]; \quad \omega_3 = k_3 [\text{О}] [\text{H}_2].$$

Для одной промежуточной температуры, вблизи которой обычно проводятся исследования, например для $T = 600^\circ$, отношения кинетических констант могут быть записаны в следующем виде

$$k_1 [\text{H}_2] : k_2 [\text{O}_2] : k_3 [\text{H}_2] = \frac{k_1 [\text{H}_2]}{k_2 [\text{O}_2]} : 1 : \frac{k_3 [\text{H}_2]}{k_2 [\text{O}_2]} = 46 \frac{(\text{H}_2)}{(\text{O}_2)} : 1 : 7,6 \frac{(\text{H}_2)}{(\text{O}_2)}.$$

Для смесей, богатых водородом, например,

$$[\text{H}_2] : [\text{O}_2] = 9 : 1 \quad k_1 [\text{H}_2] : k_2 [\text{O}_2] : k_3 [\text{H}_2] = 415 : 1 : 68.$$

Это означает, что в очень богатых водородом смесях H_2 с O_2 должно соблюдаться неравенство

$$k_2 [\text{O}_2] \ll k_3 [\text{H}_2] \ll k_1 [\text{H}_2].$$

Значения, обратные кинетическим константам

$$\frac{1}{k_1 [\text{H}_2]}; \quad \frac{1}{k_2 [\text{O}_2]} \text{ и } \frac{1}{k_3 (\text{H}_2)},$$

характеризуют времена жизни соответствующих активных центров от момента их появления до вступления в новые реакции.

Отсюда $t_H \gg t_O \gg t_{OH}$, где t — время жизни соответствующей активной частицы. Из полученного неравенства следует, что в очень богатых водородом смесях концентрация атомов водорода должна быть значительно больше концентраций атомов кислорода и радикалов гидроксила.

В смеси эквимолекулярного состава $[H] > [O] > [OH]$. В смеси $[H]_2 : [O_2] = 1 : 9$ $[O] > [H] > [OH]$.

Положив в основу рассмотренный выше механизм, Семенов^{23,24} в 1943 г. изучил кинетику горения богатых водородом смесей H_2 с O_2 при давлениях, несколько превышающих давление на нижнем пределе самовоспламенения. Исследования показали, что в этих условиях можно принимать во внимание лишь изменения концентрации атомов водорода и гибель последних на стенках реакционного сосуда. Изменениями концентраций атомов кислорода и радикалов гидроксила во времени можно пренебречь, поскольку их концентрации намного меньше концентрации атомов водорода. Решив совместно уравнения изменения концентраций атомарного водорода и одного из исходных веществ — кислорода, со временем Семенов пришел к важному выводу об образовании в разреженном пламени огромных количеств атомов водорода, относительная концентрация которых в ряде случаев может достигнуть нескольких десятков процентов исходного водорода.

Этот кардинальный вывод теории был подтвержден опытами Кондратьевой и Кондратьева²⁵, использовавших для обнаружения атомов водорода и измерения их концентрации метод термоэлектрического зонда. В стационарное разреженное пламя, получаемое в струевых условиях, помещали две тонкие термодпары в очень узких тонкостенных кварцевых чехлах. На кончик чехла первой термодпары наносили слой $ZnOCr_2O_3$ — вещества, на котором атомы водорода рекомбинируют при каждом соударении. Кончик второй термодпары промывали азотной кислотой с тем, чтобы, по возможности, уменьшить рекомбинацию попадающих на поверхность атомов. Эта термодпара служила для измерения температуры пламени. В пламени авторы зарегистрировали разность температур, достигающих в некоторых условиях до 300° . Эта разность, очевидно, была связана с теплотой реакции атомов и радикалов, усиленно рекомбинирующих на поверхности термодпары, покрытой $ZnOCr_2O_3$. Используя выведенное ими уравнение, связывающее ΔT с относительной концентрацией ξ атомов водорода, Кондратьева и Кондратьев получили $\xi = 0,45$. Это значение оказалось в очень хорошем согласии с вычисленным по формуле Семенова $\xi = 0,51$. Из прекрасного согласия между выводами теории и экспериментом следовало, что в очень богатых водородом смесях водорода с кислородом нижний предел воспламенения должен определяться главным образом двумя реакциями атомарного водорода, реакцией (2) разветвления $H + O_2 \rightarrow OH + O$ и (4) — гибели атомов H на стенках реакционного сосуда. В этих условиях гибелью атомов O и радикалов OH на стенках можно пренебречь.

Начиная с 1930 г., исследователи все больше стали замечать, что нижний предел самовоспламенения зависит не только от диаметра реактора, инертных добавок, но и от состояния поверхности и рода материала реакционного сосуда^{26–30}. В теории нижнего предела это обстоятельство было учтено введением новой величины ϵ — коэффициента рекомбинации активных частиц на поверхности^{31–33}. Изменением величины ϵ в зависимости от состояния поверхности и материала вещества можно было объяснить наблюдаемое на опыте изменение давления на

нижнем пределе в сотни раз. Одновременно в литературе появился ряд сведений^{34, 35} об очень сильном действии на нижний предел тонких металлических стержней, помещаемых коаксиально в реакционное пространство. Теория этого явления была дана Семеновым³³. Исходя из предположения об интенсивной гибели активных центров на поверхности тонких стержней, Семенов получил уравнение, позволяющее связать коэффициент рекомбинации активных центров со значением нижнего предела, диаметрами реактора и стержня. Действие тонких стержней на нижний предел стехиометрической смеси водорода с кислородом было

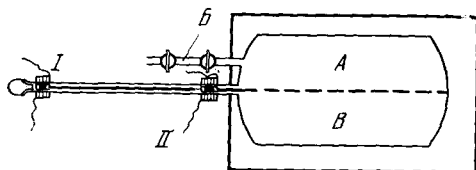


Рис. 1. Схема установки для изучения влияния стержней на нижний предел воспламенения. А — реакционный сосуд, В — перепускной сосуд, В — электрическая печь, I и II — положения стержня

использовано³⁶ для определения коэффициентов рекомбинации активных частиц. Для этой цели в реакционный сосуд, предварительно обработанный $K_2V_4O_7$ — вещество, на котором атомы водорода рекомбинируют очень плохо, вводили с помощью подвижного электромагнита тонкие стержни $d \approx 0,1$ см из различных веществ и определяли значения нижних пределов в отсутствие и при наличии стержней. Схема использованной для этой цели установки пред-

ставлена на рис. 1. Предел воспламенения в этих опытах определяли быстрым вплеском смеси из перепускного объема В в реакционный сосуд А. Ввод и вывод стержней производили подвижным электромагнитом. Полученные результаты в сосуде $d = 1,83$ см представлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Материал стержня	Диаметр стержня, см	Температура, °С	Нижний предел, мм рт. ст.	
			в сосуде без стержня	в сосуде со стержнем
Сталь нержавеющая	0,1	440	0,94	7,0
Золото	0,05	440	0,94	8,2
Вольфрам	0,145	540	0,32	4,0
Графит	0,1	440	0,53	10,3
	0,1	490	0,53	10,3
	0,1	530	0,42	7,8
	0,1	558	0,30	6,5
Кварц	0,1	440	0,94	2,34
Кварц, промытый раствором HF	0,1	440	0,94	1,48

Из табл. 1 видно, что больше всего нижний предел повышается в присутствии стержней, покрытых $ZnOCr_2O_3$ и из графита. Пользуясь опытными данными, приведенными в табл. 1, и соответствующими уравнениями, выведенными на основании теории Семенова, были рассчитаны значения коэффициентов рекомбинации ϵ активных частиц на исследованных поверхностях. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что коэффициент рекомбинации, в зависимости от материала и состояния поверхности, может изменяться в десятки тысяч раз. Исследованные вещества, в порядке их активности к рекомбинации активных частиц, можно расположить в ряд. Первое место в этом ряду занимают $ZnOCr_2O_3$ и графит, затем идет золото, платина.

вольфрам, нержавеющая сталь, кварц, промытый раствором HF, и, наконец, пирекс, обработанный раствором HF. В 1924 г. Бонгоффером³⁷ была изучена рекомбинация атомарного водорода на различных металлах. По своей активности они были расположены в следующий ряд: платина, палладий, вольфрам, железо и т. д. Сравнение этого ряда с рядом, полученным из опытов по влиянию стержней на нижний предел воспламенения богатых водородом смесей H_2 с O_2 , позволяет сделать заключение об идентичности рекомбинирующихся частиц. Отметим одно интересное явление, которое наглядно демонстрирует цепной разветвленный характер горения водорода. Если смесь водорода с кислородом вплеснуть в реакционный сосуд, в который заранее помещен графитовый или другой стержень, то воспламенение можно наблюдать в том случае, если давление смеси выше давления нижнего предела p_1 в присутствии стержня. При давлении $p < p_1$ воспламенение не происходит. Смесь воспламеняется лишь по удалении стержня из реакционного сосуда. Стержень, помещенный в реактор, можно уподобить мощному насосу, вытягивающему из зоны реакции все атомы водорода.

С удалением стержня концентрация атомарного водорода очень быстро нарастает и смесь воспламеняется. Поместив в реакционный сосуд ряд стержней, обладающих различной эффективностью к рекомбинации атомов водорода, удавалось несколько раз воспламенить одну и ту же смесь путем последовательного удаления стержней из реакционной зоны. Описанное здесь явление управления воспламенением газовых смесей стержнями, очень напоминает управление радиоактивным распадом ядер урана при помощи стержней из кадмия или бористой стали, обладающих свойством интенсивно поглощать нейтроны деления. Эта аналогия оказывается не случайной, если учесть, что рассмотренная выше реакция горения водорода и ядерный распад урана являются цепными разветвленными процессами.

ТАБЛИЦА 2

Значения коэффициентов рекомбинации атомарного водорода на различных поверхностях

Материал стержня	T°, C	ϵ_H
ZnOСг ₂ O ₃	490	1,0
Графит	490	1,0
Золото	440	$9,8 \cdot 10^{-2}$
Платина	388	$8,9 \cdot 10^{-3}$
Вольфрам	540	$5,7 \cdot 10^{-3}$
Сталь нержавеющая	440	$2,8 \cdot 10^{-3}$
Кварц	440	$5 \cdot 10^{-4}$
Кварц, промытый раствором HF	440	$3 \cdot 10^{-4}$
Пирекс, промытый раствором K ₂ V ₄ O ₇	440	$1,9 \cdot 10^{-5}$

II. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА И ОКСИ УГЛЕРОДА МЕТОДОМ ЭПР

1. Кинетика и механизм горения водорода при низких давлениях

Возможность прямой идентификации всех типов активных центров, участвующих в развитии цепей окисления водорода, и измерения их абсолютных концентраций появилась сравнительно недавно, после открытия явления электронного парамагнитного резонанса³⁸ (ЭПР) и создания соответствующих приборов³⁹. Большим преимуществом метода ЭПР является то, что при его применении, не нарушая течения реакции, можно обнаружить не только атомы, но и многие радикалы. Впервые метод ЭПР для изучения химических реакций, протекающих в газовой фазе, был применен в Институте химической физики АН СССР

в 1960 г. Панфиловым, Воеводским и Цветковым⁴⁰. Эти авторы исследовали разреженное пламя водородо-кислородных смесей с целью обнаружения атомарного водорода и измерения его концентрации. Для этой цели была использована струевая методика, схематически изображенная на рис. 2. Разреженное пламя создавалось в кварцевой трубе 1, обогреваемой электропечью 3, помещенной непосредственно

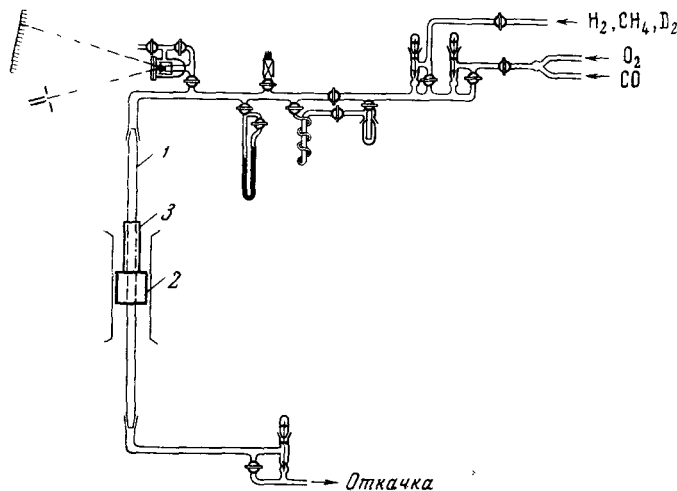


Рис. 2. Схема струевой установки для изучения разреженных пламен методом ЭПР

над резонатором 2 ЭПР-12. При давлении, немного превышающем давление нижнего предела, авторы, в полном согласии с выводами Семенова, обнаружили огромные концентрации атомарного водорода. В некоторых условиях концентрация атомов H достигала 10—15% исходного водорода. Впоследствии Панфилов⁴¹ подробно изучил кинетику горения водорода в зависимости от состава смеси. Непосредственно измеряя концентрацию атомов H и изменение концентрации молекулярного кислорода в ходе реакции, Панфилов показал, что закономерности, выведенные Семеновым в пренебрежении гибелью атомов кислорода и гидроксильных радикалов на поверхности стенок реакционного сосуда в богатых водородом смесях, полностью удовлетворяются.

В последнее время методика использования ЭПР для изучения газовых химических реакций значительно усовершенствована. Стало возможным благодаря работам^{42, 43} проводить исследование разреженных пламен непосредственно в пространстве резонатора ЭПР. Для обогрева реагирующей смеси были использованы платиновые проволоочки ($d=0,2$ мм), расположенные вдоль стенок реактора и заключенные в кварцевый чехол. Такой реактор, помещенный внутрь резонатора ЭПР, практически не изменяет его добротности, правда, при этом чувствительность прибора уменьшается в несколько раз. Стали пользоваться трубками большего диаметра⁴⁴, что позволяет получать пламена при более низких давлениях.

Применив реактор, обогреваемый платиновыми нитями⁴³, и поместив его в резонатор ЭПР, в 1964 г. Балахнин, Гершензон, Кондратьев и Налбандян⁴⁵ впервые обнаружили спектр ЭПР атомов кислорода в разреженном пламени водородо-кислородных смесей (при 580° и дав-

лении 6 мм рт. ст.). Концентрация атомарного кислорода оказалась очень большой. Она сильно зависела от состава смеси. В смеси, содержащей ~15% H_2 и 85% O_2 , количество атомарного кислорода составляет примерно 5% от общего давления или 0,3 мм рт. ст. Исследования показали, что концентрация атомов кислорода, будучи наибольшей в богатых кислородом смесях, по мере объединения смеси водородом падает. В эквимолекулярной смеси концентрации атомов О и Н соизмеримы, и в богатых водородом смесях концентрация атомов Н намного выше атомов О. Полученный первый качественный результат находится в полном согласии с выводами, сделанными на основании рассмотрения отношения кинетических констант, описанных во введении к данной статье.

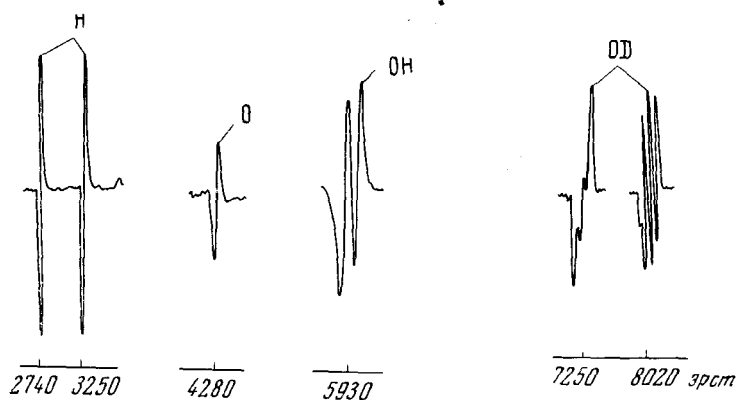


Рис. 3. Спектры ЭПР атомов Н, О и радикалов ОН и ОD, полученных в разреженных пламенах смесей H_2 с O_2 и D_2 с O_2

В том же 1964 г. Балахнин, Гершензон, Кондратьев и Налбандян⁴⁶, применив кварцевый реактор с поглощающей ячейкой, полностью заполняющей резонатор, обнаружили в разреженных пламенах H_2 с O_2 большие концентрации гидроксильных радикалов. Применение новой конструкции поглощающей ячейки было связано с появившимися сравнительно недавно работами⁴⁷⁻⁵⁰. Авторы этих работ показали, что микроволновой спектр поглощения радикалов ОН обусловлен электрическими дипольными переходами, интенсивность которых на несколько порядков превосходит интенсивность линий обычного ЭПР, обусловленных магнитными дипольными переходами. Примененная концентрация поглощающей ячейки позволяет обнаруживать не только радикалы ОН, но и атомы Н и О, поскольку она охватывает пучности как магнитных, так и электрических составляющих поля сверхвысокой частоты (СВЧ).

На рис. 3 приведены спектры ЭПР атомов Н, О и радикалов ОН и ОD, зарегистрированные в разреженных пламенах смесей H_2 с O_2 и D_2 с O_2 .

Недавно⁵¹ завершен первый этап исследований по измерению абсолютных концентраций атомов Н, О и радикалов ОН в разреженных пламенах H_2 с O_2 в зависимости от состава смеси. Результаты представлены на рис. 4, где концентрации атомов Н и О даны в одинаковом масштабе. Масштаб для радикалов ОН увеличен в 100 раз. На этом же рис. 4 представлена кривая изменения количества образовавшейся воды. Первое, что бросается в глаза, это симбатность кривых изменения

концентрации OH и H_2O от состава смеси, имеющих максимум вблизи смеси эквимолекулярного состава. Как отмечалось во введении, пропорциональность между суммарной концентрацией гидроксила и количеством образующейся воды в свое время была установлена Авраменко. Такая связь возникает непосредственно из схемы окисления водорода,

согласно которой скорость реакции определяется выражением $w = k_1[\text{OH}][\text{H}_2]$. Как и следовало ожидать, вклад реакции (7) гибели OH на стенках ничтожен.

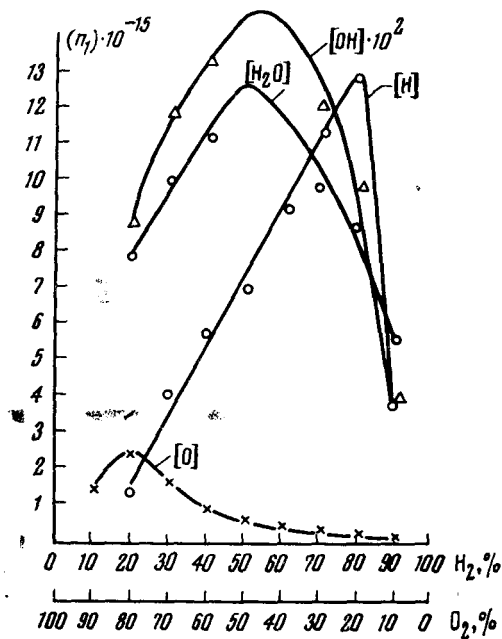


Рис. 4. Зависимость концентраций атомов H , O , радикалов OH и количества образовавшейся воды от состава смеси H_2 с O_2

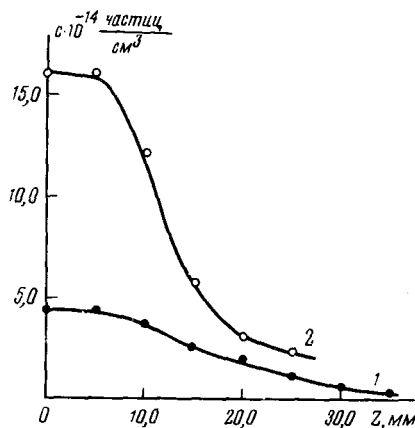


Рис. 5. Падение концентрации атомов H (1) и O (2) в зависимости от расстояния между печкой и резонатором

Из рис. 4 видно, что концентрация атомарного кислорода максимальна для смеси, содержащей $\sim 20\%$ H_2 и 80% O_2 . При обогащении реагирующего газа водородом, концентрация атомов O резко падает. В смеси, содержащей 80% H_2 , 20% O_2 , концентрация атомов O составляет $\sim 10^{14}$ частиц/ см^3 между тем, как концентрация атомарного водорода в этой смеси максимальна и составляет приблизительно $1,3 \cdot 10^{16}$ частиц/ см^3 , т. е. более чем в 100 раз выше концентрации атомов O . При замене части водорода на кислород концентрация атомов H падает по линейному закону. В точке, соответствующей 20% H_2 , 80% O_2 , концентрация атомов O более чем в 1,5 раза превышает концентрацию атомов H . В смеси эквимолекулярного состава концентрация атомов H больше O примерно в 10 раз. Однако, если принять во внимание, что константа скорости гибели атомов O примерно в 5 раз больше константы гибели атомов H ⁵², то гетерогенной рекомбинацией атомов O пренебречь нельзя. Подтверждением большей скорости гибели атомов кислорода по сравнению с атомами водорода могут служить кривые изменения концентрации атомов кислорода 2 и водорода 1 с расстоянием, представленным на рис. 5. Кривые получены путем измерения методом ЭПР⁵³ продуктов горения, вытягиваемых из зоны реакции с большой линейной скоростью.

Если удастся рассчитать абсолютные концентрации всех активных центров в зоне горения⁵⁴⁻⁵⁶ с одновременным измерением количества образовавшейся воды и израсходованного кислорода, то можно будет попытаться оценить константы скоростей элементарных реакций (1), (2) и (3).

В соответствии с рассмотренной выше схемой горения водорода скорость реакции равна

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = k_1 [\text{OH}] [\text{H}_2]$$

Предполагается, что вклад реакции (7) гибели радикалов OH на стенке, также приводящей в конечном счете к образованию воды, невелик. Пользуясь этим уравнением и зная зависимость $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{OH}]$ и $[\text{H}_2]$ от времени контакта, не трудно вычислить k_1 . Такие определения k_1 были выполнены при четырех температурах (900, 943, 993 и 1052° K) для смеси эквимолекулярного состава при $p=2,86$ мм рт. ст. Для k_1 получено следующее выражение:

$$k_1 = (2 \pm 0,8) \cdot 10^{-10} e^{-\left(\frac{8600 \pm 1200}{RT}\right)} \text{ см}^3/\text{сек} \cdot \text{молек},$$

которое в пределах погрешностей опыта можно считать в хорошем согласии со значением, измеренным Авраменко и Лоренцо⁵⁷. Для вычисления константы скорости реакции (2) k_2 было использовано уравнение

$$\frac{d(\text{O}_2)}{dt} = -k_2 [\text{H}] [\text{O}_2].$$

Измерения количества израсходованного кислорода и абсолютных концентраций атомов H в зависимости от времени контакта были проведены в условиях, описанных выше. Для константы k_2 получено следующее значение:

$$k_2 = (1,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-10} e^{-\left(\frac{16\,600 \pm 1200}{RT}\right)} \text{ см}^3/\text{сек} \cdot \text{молек}.$$

Это значение находится в хорошем согласии со многими определениями, проведенными ранее^{22,58-63}.

Выше мы видели, что в богатых водородом смесях H_2 с O_2 $(\text{H}) \gg (\text{O}) \gg (\text{OH})$. В этом случае гибелью атомов O и радикалов OH на стенках можно пренебречь и, следовательно, можно принять, что

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = \frac{d[\text{OH}]}{dt} = 0.$$

Из схемы горения водорода имеем

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = k_2 [\text{H}] [\text{O}_2] - k_3 [\text{O}] [\text{H}_2] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = -k_1 [\text{OH}] [\text{H}_2] + k_2 [\text{H}] [\text{O}_2] + k_3 [\text{O}] [\text{H}_2] = 0 \quad (2)$$

Вычитая из уравнения (1) уравнение (2) получаем:

$$\frac{[\text{O}]}{[\text{OH}]} = \frac{k_1}{2k_3}. \quad (3)$$

Измерения $\frac{[O]}{[OH]}$ для смесей, богатых водородом, показали, что это отношение для $T = 993^\circ \text{K}$, $p = 2,55 \text{ мм рт. ст.}$ равно 3. При этой температуре $k_1 = 2,4 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{сек.}$

Из равенства (3) для k_3 получено значение:

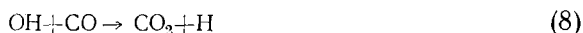
$$k_3 = (0,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{сек.}$$

Это значение также близко к определенному ранее другими исследователями^{22, 64}.

2. Кинетика и механизм горения окиси углерода в присутствии небольших добавок водорода

Другой системой, подчиняющейся законам цепных разветвленных реакций, является горение окиси углерода в присутствии малых добавок водорода, паров воды или каких-либо других веществ, могущих служить донорами водорода.

Предполагается^{22, 66-67}, что горение окиси углерода в присутствии H_2 при низких давлениях протекает по приведенной выше схеме горения водорода за исключением реакции (1), вместо которой идет реакция (8)



В этой реакции, как и при горении водорода, предполагаются те же носители цепи — атомы Н, О и радикалы ОН. Константы почти всех элементарных реакций известны. Не трудно видеть, что когда добавки водорода составляют проценты или доли его по отношению ко всей смеси, реакция (3), наряду с реакцией разветвления цепей (2), становится лимитирующей. При этих условиях скорости реакций (2) и (3) становятся соизмеримыми. Подобное рассмотрение²² показывает, что при малых содержаниях H_2 в смеси, реакция (5) гибели атомов кислорода на поверхности реакционного сосуда начинает конкурировать с реакцией (3). Отсюда вытекает необходимость учета реакции (5), наряду с реакцией гибели атомов Н. Что касается реакции (7), ее вклад очень мал по сравнению с реакцией (8), протекающей с очень большой скоростью (большая константа k_{1a} ⁵⁷ скорости реакции (8)

$$k_8 = 4,8 \cdot 10^{-13} \sqrt{T} e^{-\frac{5700}{RT}} \text{ см}^3/\text{сек}$$

и большая концентрация СО).

В связи со сказанным следует ожидать, что концентрации атомов Н и О должны быть соизмеримыми. Концентрация радикалов ОН должна быть значительно ниже концентраций атомов Н и О. С появлением метода ЭПР стала возможной количественная проверка схемы горения окиси углерода. В первую очередь были предприняты исследования разреженных пламен $\text{CO} + \text{O}_2$ при различных содержаниях водорода. Была использована струевая установка с кварцевым реактором, обогреваемым электрической печью. Активные частицы искали в продуктах реакции под электропечью на расстоянии от его конца примерно 10 мм. Изучали стехиометрическую смесь окиси углерода с кислородом. Варьировали добавку водорода, температуру реактора от 580 до 700° и давление реагирующих газов от 2 до 10 мм. Атомы водорода в смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + x\text{H}_2$ впервые были обнаружены в 1961 г. Азатьяном, Панфиловым и Налбандяном⁶⁸. Измерения, проведенные этими авторами, показали, что при изменении парциального давления водорода от 0,06 до

0,39 мм рт. ст., при общем давлении реагирующего газа 4,3 мм рт. ст., парциальное давление атомов Н изменяется от 0,04 до 0,1 мм рт. ст., что составляет десятки процентов от начальной концентрации H_2 .

В том же 1961 г. Азатян, Акопян, Налбандян и Ожерельев⁶⁹ при температуре реактора 607—650 и $p=5,5$ мм рт. ст. обнаружили большие концентрации атомарного кислорода. В тех же условиях была измерена концентрация атомарного водорода. При малых содержаниях H_2 концентрация атомарного кислорода оказалась больше атомарного водорода. С повышением содержания H_2 концентрация атомов кислорода после быстрого достижения максимума резко падает, в то время как концентрация Н неизменно возрастает, становясь в несколько раз больше концентрации атомов О. В некоторых случаях суммарное парциальное давление атомов Н и О достигло 2% общего давления.

Совсем недавно, в 1965 г., используя реакциюнную трубку с расширением, полностью заполняющим резонатор ЭПР, Гершензон, Глебова, Азатян, Балахнин и Налбандян⁷⁰ в продуктах горения окиси углерода в присутствии H_2 обнаружили большие концентрации радикалов ОН.

Кривые распределения всех типов активных частиц, измеренных в указанной работе, представлены на рис. 6. Из рис. 6 видно, что концентрация радикалов ОН много меньше атомов Н и О. Концентрации последних соизмеримы. При малых содержаниях H_2 концентрация атомов О больше концентрации атомов Н. Таким образом, в системе окись углерода — кислород, содержащей небольшие добавки молекулярного водорода, были обнаружены все типы активных центров, ответственных за развитие цепной разветвленной реакции, и измерены их абсолютные количества. Концентрации этих частиц оказались в качественном согласии с оценочными значениями, полученными на основании известных констант скорости элементарных реакций (1а), (2) и (3).

На основании полученных значений почти всех констант элементарных реакций, составляющих механизм горения водорода при давлениях, близких к нижнему пределу воспламенения, была сделана первая попытка описать кинетику горения этих смесей внутри полуострова самовоспламенения. Для этой цели была составлена система кинетических уравнений, приведенная ниже, которая описывает изменение во времени всех исходных и промежуточных веществ:

$$\frac{\partial [H]}{\partial t} = k_1 [OH][CO] - k_2 [H][O_3] + k_3 [O](H_2) + D_H \Delta^2 [H];$$

$$\frac{\partial [O]}{\partial t} = k_2 [H][O_2] - k_3 [O][H_2] + D_O \Delta^2 [O];$$

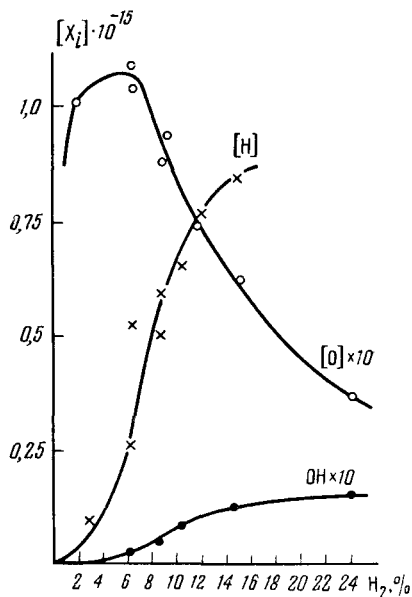


Рис. 6. Изменение концентраций атомов Н, О и радикалов ОН в смеси $2CO + O_2$ в зависимости от процентного содержания водорода

$$\frac{\partial [\text{OH}]}{\partial t} = 2k_2 [\text{H}_2] [\text{O}_2] - k_1 [\text{OH}] [\text{CO}] + k_2 [\text{H}] [\text{O}_2] + k_3 [\text{O}] [\text{H}_2] + D_{\text{OH}} \Delta^2 [\text{OH}];$$

$$\frac{\partial [\text{CO}]}{\partial t} = -k [\text{OH}] [\text{CO}];$$

$$\frac{\partial [\text{O}_2]}{\partial t} = -k_0 [\text{H}_2] [\text{O}_2] - k_2 [\text{H}] [\text{O}_2];$$

$$\frac{\partial [\text{H}_2]}{\partial t} = -k_0 [\text{H}_2] [\text{O}_2] - k_3 [\text{O}] [\text{H}_2]$$

при $t=0$ $[\text{H}] = [\text{O}] = [\text{OH}]$.

Граничными условиями являются³³ $n_c \pm S \left(\frac{du}{dx} \right)_c = 0$, где n_c — концентрация активных центров вблизи стенки; $S = \frac{4}{3} \frac{\lambda}{\varepsilon}$; λ — длина свободного пробега, ε — коэффициент гибели активных частиц.

Аналитически система дифференциальных уравнений не решается. Ее изучение проведено на электронно-вычислительной машине ЭВМ-20.

В работе⁷⁰ рассмотрена смесь $2\text{CO} + \text{O}_2$ с переменным содержанием H_2 от 1,5 до 10% при общем давлении от 1 до 8 мм рт. ст. при трех температурах 853, 893 и 923° К. Диаметр реакционной трубки 10 мм.

В рассматриваемой системе в первых трех уравнениях фигурируют диффузионные члены, учитывающие гибель активных центров на стенках. При решении системы возник вопрос о возможности его замены на более простой член $k(x)$, где k — константа скорости гетерогенного обрыва цепи; (x) — концентрация активных центров. Как известно^{24, 71} в диффузионной области гибели активных центров $k = \frac{23,2 D}{d^2}$, где D — коэффициент диффузии активных центров, d — диаметр реактора.

ТАБЛИЦА 3

Реакции	Значение констант	Ссылки на литературу
$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{OH}$	$10^{-12} e^{-\frac{45\,000}{RT}} \text{ см}^3/\text{сек}$	24
$\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$4,8 \cdot 10^{-13} \sqrt{T} e^{-\frac{5700}{RT}} \text{ см}^3/\text{сек}$	57
$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$7 \cdot 10^{-12} \sqrt{T} e^{-\frac{10\,000}{RT}} \text{ см}^3/\text{сек}$	57
$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	$1,3 \cdot 10^{-10} e^{-\frac{15\,900}{RT}} \text{ см}^3/\text{сек}$	22
$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	$1,1 \cdot 10^{-10} e^{-\frac{11\,700}{RT}} \text{ см}^3/\text{сек}$	22
$\text{H} \xrightarrow{\text{ст}} \frac{1}{2} \text{H}_2$	$13,1 \sqrt{T} e^{-\frac{5400}{RT}} \text{ 1/сек}$	52
$\text{O} \xrightarrow{\text{ст}} \frac{1}{2} \text{O}_2$	$60 \sqrt{T} e^{-\frac{6100}{RT}} \text{ 1/сек}$	52
$\text{OH} \xrightarrow{\text{ст}} \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2$	$k_7 = \kappa_5^*$	

В кинетической области гетерогенного обрыва цепей $k = \frac{\epsilon \cdot u}{d}$, где ϵ — коэффициент рекомбинации активных частиц на поверхности реакционного сосуда, u — их тепловая скорость движения. Еще в 1931 г. Бурсиан и Сорокин⁷² показали, что при малых сгораниях исходных реагентов, т. е. на начальных стадиях процесса, в случае, если скорость реакции лимитируется реакцией одного типа активного центра, погибающего при каждом соударении со стенкой, такая замена правомочна.

В 1943 г. Семенов³³ показал правомочность такой замены и для случая, когда ведущий активный центр рекомбинирует на стенке в кинетической области, т. е. когда $k = \frac{\epsilon \cdot u}{d}$. Для того чтобы установить воз-

можность такой замены в случае, когда ведущими являются несколько активных центров (в данном случае три) и когда выгоранием исходных реагентов не пренебрегают, было проведено решение двух систем дифференциальных уравнений, с диффузионными членами и с членами — $k(x)$. При решении были использованы следующие значения констант скоростей элементарных реакций, использованных в реакции горения водорода (табл. 3).

Значение k_7 при высоких температурах неизвестно, авторы приняли ее равной k_5 . Результат решений в виде зависимости концентраций активных частиц от времени приведен на рис. 7. Точками представлено решение упрощенной системы. Как видно, по всему ходу кривых совпадение хорошее. Следовательно, замена диффузионных членов на $-k(x)$ и в этом случае правомочна. Кривые роста активных частиц со временем в соответствии с цепным разветвленным характером реакции имеют период индукции, сокращающийся с повышением температуры и давления. Концентрация активных центров быстро достигает максимума, а затем медленно падает. В точках, соответствующих максимальным значениям активных центров, концентрации атомов Н и О соизмеримы, между тем как концентрации радикалов ОН значительно меньше. При малых содержаниях водорода концентрация атомов О больше атомов Н. Все эти результаты находятся в хорошем согласии с опытными, что говорит о правильности констант скоростей отдельных элементарных реакций, использованных при решении системы уравнений. Была сделана попытка изменить значения констант скоростей гибели активных центров k_4 , k_5 и k_7 . При работе в кинетической области гетерогенного обрыва цепей, поверхность реакционного сосуда от опыта к опыту нередко изменяется, что непосредственно сказывается на значении констант рекомбинации. Анализ показал, что при малых добавках H_2 более всего на концентрацию всех типов активных центров сказывается величина константы k_5 — гибели атомов О на стенках. По-видимому, оно связано с тем, что в этих условиях скорость реакции (3) значительно больше скорости реакции разветвления (2).

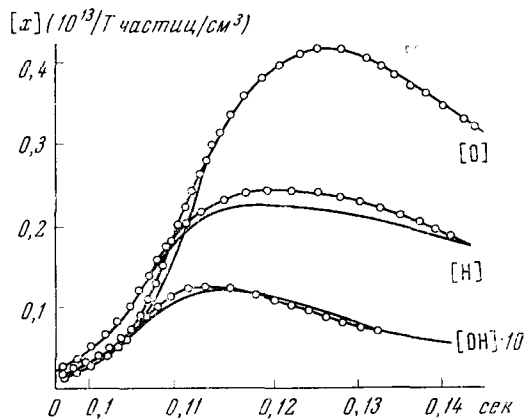


Рис. 7. Кинетика образования активных частиц в пламени $2CO + O_2 + 1,5\% H_2$ (теоретические кривые)

III. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ АТОМОВ Н И О С РАЗЛИЧНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Хорошее знание детальных механизмов горения H_2 и CO вблизи их нижних пределов самовоспламенения позволили Азатяну, Воеводскому и Налбандяну²² предложить новый, более совершенный способ определения констант скоростей элементарных реакций атомов водорода и кислорода с различными веществами. Метод основан на одном из замечательных свойств цепных процессов, а именно на их высокой чувствительности к химически активным примесям. Хорошо известно, что нич-

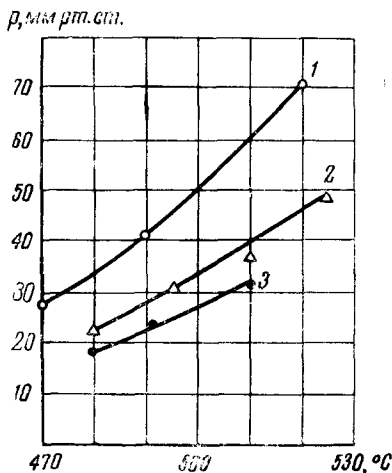


Рис. 8. Влияние малых добавок паров иода на верхний предел воспламенения $2H_2+O_2$

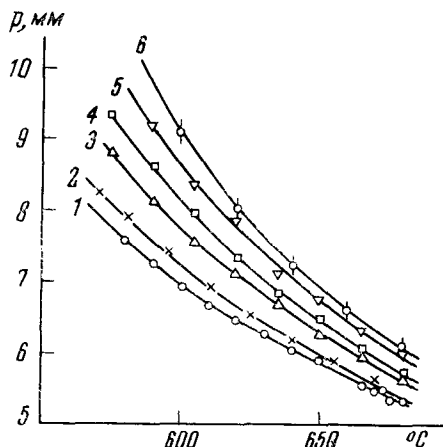
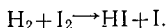


Рис. 9. Нижний предел самовоспламенения смеси $4H_2+O_2+xC_2H_6$ в зависимости от температуры (значения $x, \%$): 1 — $x=0$; 2 — $x=0,0995$; 3 — $x=0,2006$; 4 — $x=0,3004$; 5 — $x=0,4070$; 6 — $x=0,4982$

тожные добавки таких веществ в состоянии резко изменить скорость реакции — увеличить или уменьшить ее в сотни и тысячи раз. Так, например, небольшие добавки паров иода к смеси водорода с кислородом в состоянии резко уменьшить скорость горения водорода и значительно сузить область самовоспламенения⁷³. На рис. 8 приведен верхний предел воспламенения смеси H_2 с O_2 (кривая 1) в зависимости от температуры. Кривые 2 и 3 получены для той же смеси, содержащей 0,004 и 0,006% иода. Понижение предела, очевидно, связано с реакцией объемной гибели атомов Н:



Известно, что атом I значительно менее активен, чем атом Н, и продолжать цепь окисления водорода не в состоянии. Аналогично иоду действуют на скорость горения водорода малые добавки углеводородов, альдегидов, спиртов, кислот и многие другие вещества. В качестве примера ингибирующего действия малых добавок углеводорода⁷⁴ можно привести действие различных количеств этана на нижний предел самовоспламенения смеси $4H_2+O_2$ (рис. 9). Как видно из рис. 9, с увеличением содержания этана в смеси нижний предел постепенно повышается.

Весьма яркие примеры промотирования горения в присутствии малых добавок активных веществ. Таким примером может служить рассмотрен-

ное нами ранее горение $\text{CO} + \text{O}_2$ в присутствии малых добавок H_2 ^{22, 75}. Абсолютно сухая смесь CO с O_2 , как известно, не воспламеняется, или если и воспламеняется, то при других условиях давлений и температур. Однако, чтобы сделать смесь легко воспламеняемой, достаточно к ней добавить несколько процентов водорода или паров воды. На рис. 10 представлена картина облегчения воспламеняемости $\text{CO} + \text{O}_2$ с повышением концентрации водорода, добавленного к смеси^{22, 75}. Как оказалось, такими свойствами обладают не только H_2 и H_2O , но и все соединения,

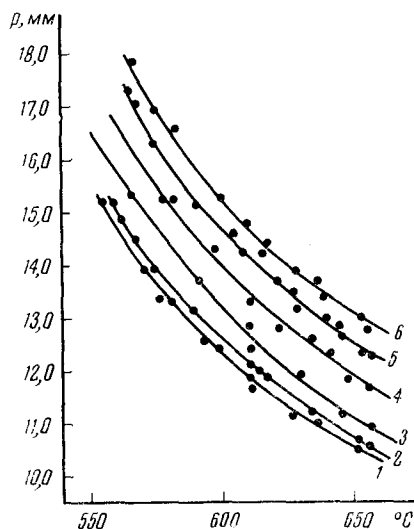


Рис. 10. Нижний предел самовоспламенения $3\text{CO} + \text{O}_2 + x\text{H}_2$ в зависимости от температуры (значения x , %): 1 — $x=3,79$; 2 — $x=3,28$; 3 — $x=2,14$; 4 — $x=1,48$; 5 — $x=1,06$; 6 — $x=0,78$

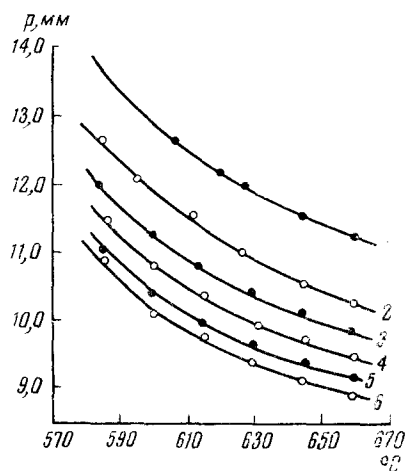


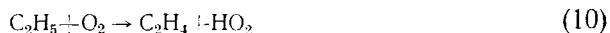
Рис. 11. Нижний предел самовоспламенения $2\text{CO} + \text{O}_2 + x\text{C}_2\text{H}_6$ в зависимости от температуры (значения x , %): 1 — $x=0,0225$; 2 — $x=0,0389$; 3 — $x=0,0555$; 4 — $x=0,074$; 5 — $x=0,097$; 6 — $x=0,141$

молекулы которых содержат в своем составе водород — все углеводороды и многие другие вещества. В качестве примера промотирующего действия малых добавок мы приводим зависимость нижнего предела $\text{CO} + \text{O}_2$ в присутствии C_2H_6 ⁷⁶ (рис. 11). Как видно из рис. 11, добавки этана в одной системе ингибируют горение, в другой — промотируют. Оказалось, что двоякое действие одного и того же вещества на скорость горения можно наблюдать не только на различных системах, но и в одной и той же системе^{75, 76}. Если, например, продолжать повышать концентрацию этана в реагирующей смеси $\text{CO} + \text{O}_2$, то наступает момент, когда предел начинает повышаться⁷⁶. Сказанное хорошо видно из рис. 12. Явление двоякого действия простейшего углеводорода метана на нижний предел CO с O_2 впервые отмечается в работе⁷⁷.

Рассмотрим по порядку причины ингибирующего действия малых добавок активных примесей на скорость горения водорода и его пределы и двоякого действия этих же веществ на горение CO с O_2 и его нижний предел самовоспламенения. Как показали исследования Воеводского и Тихомировой⁷⁸ и параллельно с ними Болдуина⁵⁹, ингибирующее действие этана и других углеводородов на пределы воспламенения H_2 с O_2 связано с дополнительной объемной гибелью атомов H в реакции



за которой следует реакция



В результате реакций (9) и (10) активный атом Н заменяется на мало-активный радикал HO_2 .

Исследования разреженных пламен H_2 с O_2 методом ЭПР показывают, что с добавкой ингибитора резко понижается концентрация всех типов активных частиц, носителей цепного окисления водорода. В связи с этим условие нижнего предела воспламенения в богатых водородом смесях H_2 с O_2 следует записывать в виде

$$2k_2 [\text{O}_2] [\text{H}] = k_4 [\text{H}] + k_9 [\text{RH}] \cdot [\text{H}]$$

Слева от знака равенства член, определяющий скорость разветвления, справа сумма членов, определяющих скорость гибели атомов Н на стенке и в объеме. Отсюда концентрация кислорода на нижнем пределе $[\text{O}_2]$ определяется следующим равенством

$$[\text{O}_2] = \frac{k_4}{2k_2} + \frac{k_9}{2k_2} [\text{RH}] \quad (\text{A})$$

Из этого уравнения видно, что в полном согласии с опытом, добавки активной примеси приводят к повышению нижнего предела. При $[\text{RH}] = 0$; $[\text{O}_2] = \frac{k_4}{2k_2}$ равна отношению констант скоростей гибели (4) и разветвления (2).

Ускоряющее действие малых добавок различных соединений RH , являющихся донорами водорода в реакции горения окиси углерода, могут быть объяснены следующими реакциями продолжения и разветвления цепей



Таким образом, делается утверждение, что атомарный кислород при взаимодействии с активной добавкой отрывает от него атом водорода с образованием радикала OH . Методом ЭПР было изучено пламя тщательно очищенной и высушенной смеси CO с O_2 в присутствии свыше двух десятков различных доноров водорода. В качестве добавки брали CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_2H_4 , C_3H_6 , CH_3OH , аммиак и ряд его производных и многие другие соединения^{75, 79, 82}. Во всех случаях были обнаружены большие концентрации радикалов OH и атомов Н и О, которые росли с увеличением содержания примеси до определенного значения $[\text{RH}]$, зависящего от температуры и природы добавленного вещества. Ингибирующее действие больших концентраций $[\text{RH}]$, очевидно, связано с реакцией (9), приводящей к объемной гибели атомов Н. Измерения методом ЭПР показывают, что с концентрации $[\text{RH}]$, при которой предел начинает повышаться, наблюдается резкое понижение концентрации атомов Н и О и радикала OH ⁸⁰.

Для горения окиси углерода в присутствии активной примеси RH схема реакции может быть записана в виде последовательности элементарных реакций: (1)—(9).

Математическая обработка схемы при помощи метода стационарных концентраций Семенова⁸³ позволяет получить следующее окончательное выражение для условия воспламенения⁷⁶:

$$[\text{O}_2]_{\text{H}}^{\text{CO}} = \frac{k_4}{k_2} \left(1 + \frac{k_9 [\text{RH}]}{k_4} \right) \left(1 + \frac{k_5}{k_{11} [\text{RH}]} \right) \quad (\text{B})$$

Из этого уравнения вытекает, в полном согласии с опытом, что в смеси CO с $\text{O}_2[(\text{RH}) \rightarrow \text{O}]$ нижний предел должен иметь высокое значение. С добавлением к ней активной примеси (RH) давление на нижнем пределе воспламенения будет понижаться с $[\text{RH}]$ до тех пор пока реакция (9) не станет конкурировать с реакцией (2). С этой концентрации $[\text{RH}]$, которую можно назвать критической, нижний предел при дальнейшем повышении содержания примеси начнет повышаться. В случае, когда добавкой является водород, это условие записывается в виде ²²:

$$[\text{O}_2]_1^{\text{CO}} = \frac{k_1}{2k_2} \left(1 + \frac{k_5}{k_3 [\text{H}_2]} \right), \quad (\text{B})$$

где $[\text{O}_2]_1^{\text{CO}}$ — концентрация кислорода на нижнем пределе смеси $\text{CO} + \text{O}_2$, содержащей различные добавки H_2 , k — константа скорости соответствующих элементарных реакций.

В отличие от способа, основанного на определении нижних пределов в кинетической области гетерогенного обрыва цепей ⁸⁴, в предложенном способе реакцию проводят в диффузионной области гетерогенной гибели активных центров ⁷⁵. Преимуществом такого проведения реакции является прекрасная воспроизводимость и в связи с этим гораздо большая точность определяемых констант. Подробные исследования Азатяна ⁷⁵ показали, что обрыв цепей в диффузионной области полностью обеспечивается при покрытии стенок реакционного сосуда MgO . Принцип определения констант скоростей реакций (9) и (3) рассмотрим на примерах горения богатых водородом смесей H_2 с O_2 и $\text{CO} + \text{O}_2$ с небольшими добавками H_2 . Для этой цели последовательно рассмотрим уравнения нижних пределов (A) и (B). В этих уравнениях константы гетерогенного обрыва цепей k_4 и k_5 могут быть рассчитаны ⁷⁵. Для сосудов цилиндрической формы

$$k = \frac{23,2}{d^2} D = \frac{23,2}{d^2} D_{\text{н.т.д.}} \cdot \frac{760}{(273)^{1,5}} \frac{T^{1,5}}{p} \quad \text{или} \quad k = k^0 \frac{T^{1,5}}{p}$$

$$\text{где } k^0 = \frac{23,2}{d^2} D_{\text{н.т.д.}} \cdot \frac{760}{(273)^{1,5}}. \quad (\Gamma)$$

$D_{\text{н.т.д.}}$ — коэффициент диффузии соответствующего активного центра при нормальном давлении и температуре. Подставляя значения k_4 и k_5 в уравнение (A) и заменяя концентрации на давления, уравнение нижнего предела богатой H_2 смеси H_2 с O_2 может быть переписана в следующей форме:

$$pp_{\text{O}_2} = \frac{k_4^0 T^{2,5}}{2k_2 \cdot 10^{19}} \left[1 + \frac{k_9 \cdot 10^{19}}{k_4^0 \cdot T^{2,5}} pp_{\text{RH}} \right]$$

где p — давление реагирующей смеси на пределе, p_{O_2} и p_{RH} — давление кислорода и добавленной примеси на том же пределе. В координатах pp_{O_2} , pp_{RH} это уравнение прямой линии. На рис. 13 приведена серия прямых, полученных путем пересчета значений нижних пределов в зависимости от температуры для различных добавок этана, представленных на рис. 9. Как видно, экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые для различных температур. Эти прямые отсекают на оси ординат отрезки $a = \frac{k_4^0 T^{2,5}}{2k_2 \cdot 10^{19}}$. Наклон

прямых $\lg \alpha = \frac{k_9}{2k_2}$. Деля второе на первое и логарифмируя, получим:

$$\lg \frac{\lg \alpha \cdot T^{2.5}}{a} = \lg \frac{k_9^0 \cdot 10^{19}}{k_4^0} - \frac{E_7}{4.57} \cdot \frac{1}{T}$$

уравнение прямой линии в координатах $\lg \frac{\lg \alpha \cdot T^{2.5}}{a}$, $\frac{1}{T}$. Результаты пере-

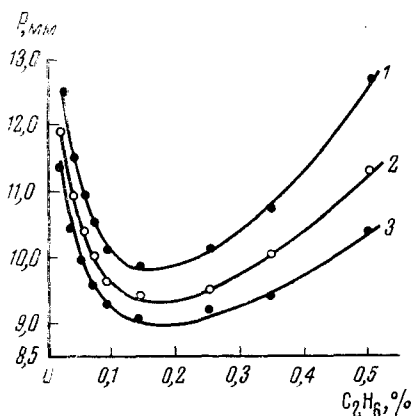


Рис. 12. Зависимость нижнего предела самовоспламенения $2\text{CO} + \text{O}_2$ от процентного содержания C_2H_6 в смеси: 1 — 610° ; 2 — 630° ; 3 — 650°

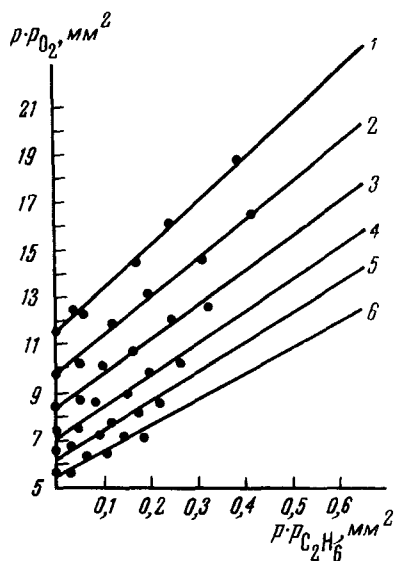


Рис. 13. Зависимость $P P_{\text{O}_2}$ от $P P_{\text{C}_2\text{H}_6}$ при: 1 — 580° , 2 — 600° , 3 — 620° , 4 — 640° , 5 — 660° , 6 — 680°

счета по данным рис. 13 приведены на рис. 14. И в данном случае точки укладываются на прямую. Из наклона прямой нетрудно определить E_9 — энергию активации реакции (12), а из отрезка — k_9^0 . Таким образом были

ТАБЛИЦА 4

T°, C	$a, \text{мм}^2$	$P^{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{\text{H}_2}, \text{мм}^2$
580	11,6	11,6
600	9,8	9,70
620	8,3	8,4
640	7,10	7,40
660	6,20	6,5
680	5,50	5,60

определены константы скоростей многих элементарных реакций атомарного водорода с молекулами различных активных примесей, добавленных к смеси водорода с кислородом. Проверкой способа является граничное условие уравнения (A): при $[\text{RH}]=0$ величины отрезков a (см. табл. 4), отсекаемых прямыми при разных температурах, на оси ординат должны совпадать со значением произведения $P^{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{\text{H}_2}$. Для примера приводим таблицу соответствующих значений (табл. 4).

Как видно из табл. 4 разброс невелик.

Проверкой способа может служить также величина константы k_2 — скорости реакции разветвления, которую можно определить из зависимости

$\alpha = \frac{k_4^0 \cdot T^{2.5}}{2k_2 \cdot 10^{19}}$ и сравнить ее со значением, известным из литературы. Эту

зависимость можно переписать в следующем виде:

$$\lg \frac{a}{T^{2,5}} = \lg \frac{k_4^0}{2k_2^0 \cdot 10^{19}} + \frac{E_2}{4,57} \cdot \frac{1}{T}.$$

На рис. 15 представлена соответствующая зависимость, требуемая уравнением. Значения a взяты из табл. 4. Из наклона полученной прямой была вычислена E_2 , из отрезка, отсекаемого на оси ординат, k_2^0 . В целом для константы было получено выражение

$$k_2 = 2,1 \cdot 10^{-10} e^{-\frac{16600}{RT}} \text{ см}^3/\text{сек} \cdot \text{молек},$$

находящееся в хорошем согласии с соответствующим значением, известным в литературе. Теперь рассмотрим способ определения константы скорости реакции (3). Для этой цели воспользуемся уравнением (В) нижнего предела

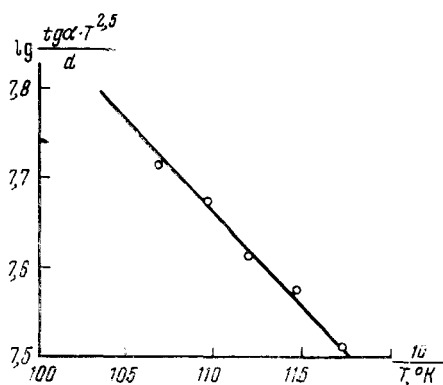


Рис. 14

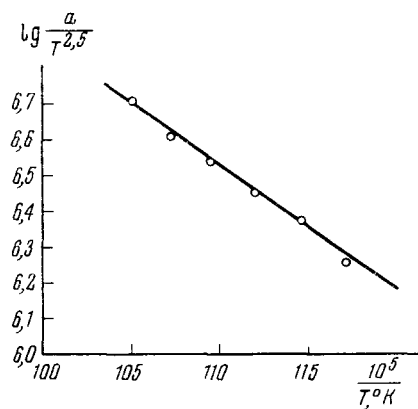


Рис. 15

воспламенения смеси CO и O₂ в присутствии H₂. Подставляя в него значения k_4 и k_5 и заменив концентрации (O₂)^{CO} и (H₂) на давления, можно его записать в следующем виде:

$$pp_{O_2} = \frac{(k_4^0)^{CO} \cdot T^{2,5}}{2k_2 \cdot 10^{19}} \left[1 + \frac{(k_5^0)^{CO} \cdot T^{2,5}}{k_3 \cdot 10^{19} \cdot pp_{H_2}} \right],$$

где p — давление на нижнем пределе $2CO + O_2 + xH_2$, p_{O_2} и p_{H_2} — парциальные давления кислорода и водорода на том же пределе. Значение CO при k_4^0 и k_5^0 показывает, что эти величины относятся к смеси CO + O₂ + xH₂.

В координатах $pp_{O_2} \cdot \frac{1}{pp_{H_2}}$ это уравнение прямой. На рис. 16 представлены результаты обработки опытных данных, приведенных на рис. 10, по зависимости нижнего предела воспламенения от температуры при различных содержаниях водорода в реагирующей смеси $2CO + O_2$. Как видно из рис. 16, опытные данные хорошо ложатся на соответствующие кривые. Эти кривые отсекают на оси ординат отрезки, равные

$$b = \frac{k_4^0 \cdot T^{2,5}}{2k_2 \cdot 10^{19}}.$$

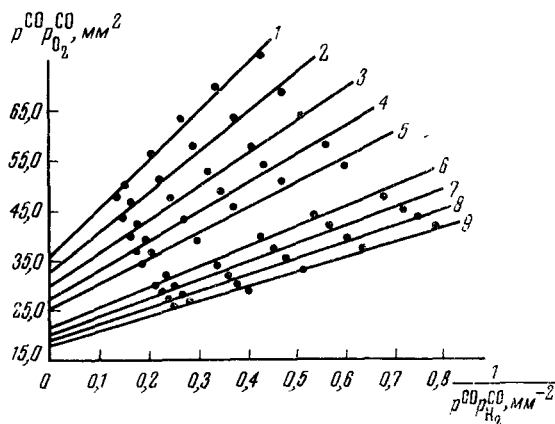


Рис. 16. Зависимость pp_{O_2} от $\frac{1}{pp_{H_2}}$: 1 — 570° ; 2 — 580° ,
3 — 590° ; 4 — 600° ; 5 — 610° ; 6 — 630° ; 7 — 640° ,
8 — 650° ; 9 — 660°

Тангенс угла наклона прямых равен:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{(k_4^0)^{CO} \cdot T^{2,5}}{2k_2 \cdot 10^{19}} \cdot \frac{(k_5^0)^{CO} \cdot T^{2,5}}{k_3 \cdot 10^{19}}.$$

Логарифм их отношения равен:

$$\lg \frac{\operatorname{tg} \alpha}{b \cdot T^{2,5}} = \lg \frac{(k_5^0)^{CO}}{10^{19} \cdot k_3^0} + \frac{E_3}{4,57} \cdot \frac{1}{T},$$

где E_3 — энергия активации реакции (3), а k_3^0 — предэкспоненциальный множитель.

На рис. 17 дана зависимость $\lg \frac{\operatorname{tg} \alpha}{b \cdot T^{2,5}}$ от $\frac{1}{T}$, рассчитанная по данным рис. 16. Из рис. 17 видно, что и в этом случае данные хорошо укладываются на прямую. Из наклона прямой была определена E_3 , из отрезка, отсекаемого на оси ординат, — k_3^0 . Для константы скорости реакции было получено следующее выражение:

$$k_3 = 1,1 \cdot 10^{-10} e^{-\frac{11700}{RT}} \text{ см}^3/\text{сек} \cdot \text{молек}.$$

Полученная в работе ²² $E_3 = 11,7$ ккал/моль значительно превышает вычисленную из опытов Гартека и Копша и несколько выше определенной в работе ⁶⁴. Как было показано выше, наилучшее согласие с опытами получается именно с этим значением E_3 . Рассмотрим смысл отрезков b , отсекаемых прямыми (рис. 16) на оси ординат, в случае работы со смесями $CO + O_2$, содержащими небольшие добавки H_2 .

Записав выражение (Г) для смесей CO и O_2 с малыми добавками H_2 , также для смесей H_2 и O_2 и, поделив первое на второе, получаем.

$$(k_4^0)^{CO} = (k_4^0)^{H_2} \frac{(D_{н.т.д.})^{CO}}{(D_{н.т.д.})^{H_2}}$$

где $(D_{\text{н.т.д.}})^{\text{H}_2}$ и $(D_{\text{н.т.д.}})^{\text{CO}}$ — коэффициенты диффузии атомов Н в смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ и $\text{CO} + \text{O}_2 + x\text{H}_2$ соответственно при нормальных условиях. Подставляя $(k_4^0)^{\text{CO}}$ в значение для b имеем

$$b = \frac{(k_4^0)^{\text{H}_2} \cdot T^{2.5}}{2k_2 \cdot 10^{19}} \cdot \frac{(D_{\text{н.т.д.}})^{\text{CO}}}{(D_{\text{н.т.д.}})^{\text{H}_2}}$$

или так как

$$\frac{(k_4^0)^{\text{H}_2} \cdot T^{2.5}}{2k_2 \cdot 10^{19}} = p^{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{\text{H}_2}, \quad b = p^{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{\text{H}_2} \cdot \frac{(D_{\text{н.т.д.}})^{\text{CO}}}{(D_{\text{н.т.д.}})^{\text{H}_2}}.$$

Это означает, что прямые линии должны отсекают на оси ординат отрезки, ⁷⁵ численно равные произведению $p^{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{\text{H}_2}$ на нижнем пределе водородо-кислородной смеси, умноженному на отношение коэффициентов диффузии атомов водорода в смеси $\text{CO} + \text{O}_2 + x\text{H}_2$ и $\text{H}_2 + \text{O}_2$. (При рассмотрении нижних пределов смесей H_2 с O_2 в присутствии RH , очевидно, нужно было учесть соответствующую поправку $\frac{D^{\text{RH}}}{D^{\text{H}_2}}$. Однако ввиду того, что коэффициенты диффузии атомов Н в смеси H_2 с O_2 и H_2 с O_2 , содержащей не более 1% RH , очень мало отличаются, это отношение можно принять равным 1.) Как показали расчеты Азатяна ⁷⁵

$$\frac{D^{\text{CO}}}{D^{\text{H}_2}} \approx 0,72.$$

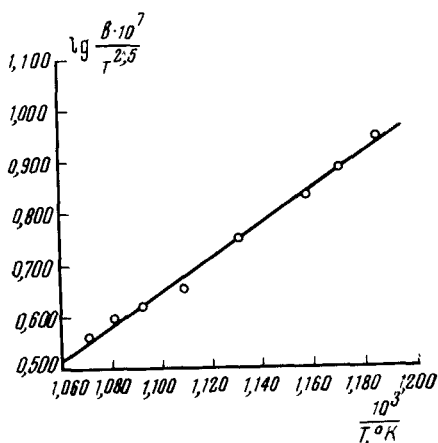


Рис. 17

Сравнение величин отрезков b с соответствующим произведением, полученным из прямых измерений нижнего предела самовоспламенения водородо-кислородных смесей, с учетом поправки $\frac{(D)^{\text{CO}}}{(D)^{\text{H}_2}}$ показало хорошее согласие между опытом и расчетом. Из температурной зависимости величины b была рассчитана константа скорости реакции (2), она оказалась равной

$$k_2 = 1,3 \cdot 10^{-10} e^{-\frac{15\,900}{RT}} \text{ см}^3/\text{сек} \cdot \text{молек.}$$

Для определения констант скоростей элементарных реакций типа (11) следует пользоваться уравнением (Б) ⁸⁵. В этом уравнении, кроме искомой константы k_{11} , имеется константа k_9 скорости реакции $\text{H} + \text{RH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{R}$, которая определяется из опытных данных, полученных по зависимости нижнего предела, богатых водородом смесей H_2 с O_2 , содержащих примесь RH . В ряде случаев радикал R , образующийся в реакциях (9) и (11), при взаимодействии с кислородом может привести к образованию нового активного центра основной цепи окисления



Благодаря этому в условия нижнего предела, наряду с искомой константой k_{3a} , войдет дополнительный неизвестный множитель $\frac{k_9}{k_9 + k_{10}}$. Для его исключения предложено ⁷⁵ рассматривать совместно условия нижних пределов воспламенения смесей $H_2 + O_2 + xRH$ и $CO + O_2 + xRH$, выведен-

ТАБЛИЦА 5

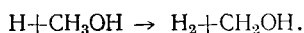
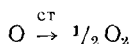
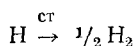
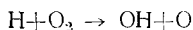
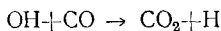
Реакции	k_0 , см ³ /сек ⁻¹ ·молек.	E , ккал/моль	Ссылки на литературу
$H + O_2 = OH + O$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$15,9 \pm 0,8$	22
$H + CH_4 = H_2 + CH_3$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$10,6 \pm 1,0$	75
$H + C_2H_6 = H_2 + C_2H_5$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$9,5 \pm 1,0$	74
$H + C_2H_4 = H_2 + C_2H_3$	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$7,2 \pm 1,0$	86
$H + C_3H_6 = H_2 + C_3H_5$	$T=640^\circ$	$k=4,8 \cdot 10^{-13}$	87
$H + NH_3 = H_2 + NH_2$	$0,68 \cdot 10^{-10}$	$13,7 \pm 0,6$	88
$H + C_2H_5OH = H + C_2H_4OH$	$2 \cdot 10^{-11}$	$8,1 \pm 0,6$	89
$H + n-C_3H_7OH = H_2 + C_3H_6OH$	$4,1 \cdot 10^{-11}$	$6,4 \pm 0,6$	88
$H + n-C_4H_9OH = H_2 + C_4H_8OH$	$3,3 \cdot 10^{-11}$	$5,1 \pm 0,6$	88
$O + H_2 = OH + H$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$11,7 \pm 0,7$	22
$O + CH_4 = OH + CH_3$	$0,94 \cdot 10^{-10}$	$8,7 \pm 0,8$	75,85
$O + NH_3 = OH + NH_2$	$0,32 \cdot 10^{-10}$	$10,0 \pm 0,5$	88
$O + C_2H_4 = OH + C_2H_3$	$2,3 \cdot 10^{-10}$	$8,1 \pm 0,5$	86
$O + C_2H_6 = OH + C_2H_5$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$7,5 \pm 1,0$	86
$O + C_3H_8 = OH + C_3H_7$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$6,2 \pm 1,0$	90
$O + C_4H_{10} = OH + C_4H_9$	$T=630^\circ$	$k=1,2 \cdot 10^{-11}$	90

ных с учетом реакции (12). В табл. 5 приводим значения констант скоростей элементарных реакций атомов Н и О с молекулами ряда соединений, определенных методом смещения нижних пределов смесей H_2 с O_2 и CO с O_2 в присутствии небольших добавок этих соединений.

IV. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЭПР ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ МЕСТА АТАКИ СЛОЖНОЙ МОЛЕКУЛЫ АТОМАРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Метод ЭПР, примененный к разреженным пламенам, позволяет установить место атаки атомарным кислородом сложной молекулы. Это показано на примере реакции атомарного кислорода с молекулой метилового спирта ⁸¹. Изучали разреженное пламя окиси углерода с кислородом в присутствии небольших добавок метилового спирта. Вначале показано, что малые добавки CH_3OH к смеси $2CO + O_2$, как и другие доноры водорода, понижают нижний предел воспламенения. Зависимость нижнего предела от содержания метилового спирта для двух температур приведена на рис. 18. Исследование разреженных пламен смесей $2CO + O_2 + xCH_3OH$ проводили на установке типа, приведенного на рис. 2. Предварительно высушенная и очищенная окись углерода барботировала через метиловый спирт при 6° , после чего проходила через змеевик, погруженный в термостат при 0° . Насыщенную парами спирта при 0° окись углерода через регулирующий вентиль смешивали со струей CO с O_2 , также предварительно очищенной и высушенной. Процентное содержание спирта в струе варьировалось путем изменения количества барботируемой окиси углерода. Опыты проводили в интервале температур $685-755^\circ$ и давлении от 3 до 7,4 мм рт. ст. при исходном содержании спирта в смеси от 0,86 до 1,7%. Во всех случаях в пламени были обнаружены большие количества радикалов OH и атомов Н и О. Наличие активных частиц в пламени, а также понижение нижнего предела с рос-

том содержания метанола в смеси свидетельствует о том, что как и в случае рассмотренных выше промоторов горения окиси углерода, эффективная скорость разветвления цепей лимитируется реакцией атомарного кислорода с метиловым спиртом, и, следовательно, механизм горения СО в присутствии CH_3OH может быть записан в виде следующей последовательности реакций:



Выше было сказано, что радикалы OH очень быстро реагируют по реакции (8). По этой причине, добавляя к реагирующей смеси небольшие количества CH_3OD или CD_3OH , можно было, определив отношение OH к OD , судить о месте атаки. В связи с тем, что в приборе ЭПР-2 максимальное значение напряженности магнитного поля не более 6000 эрст, а радикалы OD обнаруживаются в больших полях, авторы измеряли отношение $\frac{[\text{H}]}{[\text{D}]}$, полагая наличие пропорциональности между ними. Такая замена не может повлиять на вывод, сделанный авторами, так как проведено две серии независимых опытов с CH_3OD и CD_3OH . При добавке примеси CH_3OD в спектре ЭПР разреженного пламени линии атомов D вовсе не были обнаружены. Между тем интенсивность линий атомов H превышала интенсивность линий шумов в 30—35 раз. Учитывая число компонент в спектре атомов H и D и ширины линий, для $\frac{[\text{H}]}{[\text{D}]}$ было получено значение $\frac{[\text{H}]}{[\text{D}]} \geq 15$. Это означает, что атомы кисло-

рода преимущественно атакуют метильную группу молекулы CH_3OD . В случае добавки CD_3OH в разреженном пламени были обнаружены большие количества атомов D и сравнительно небольшие — атомов H . Отношение оказалось равным $\frac{[\text{D}]}{[\text{H}]} \approx 6$. Это означает, что атомы кислорода

в реакции с CD_3OH преимущественно атакуют CD_3 группу. Изменение доли атомов, отрываемых от метильной группы при переходе от CH_3OD к CD_3OH , связано, очевидно, с различной прочностью связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{D}$, а также $\text{O}-\text{H}$ и $\text{O}-\text{D}$ в метаноле. Если принять разницу энергий активаций реакций отрыва атомами кислорода D и H атомов от метильной группы, равной 1,2 ккал/моль⁹¹, то отношение скорости отрыва атома H от метильной группы к скорости отрыва атома H от гидроксильной группы оказывается равным 11. Сделав аналогичное предположение от-

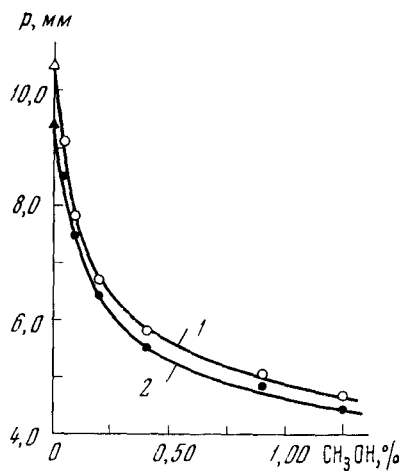


Рис. 18. Зависимость нижнего предела самовоспламенения смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$ от процентного содержания метанола: 1 — 670° ; 2 — 690°

носительно отрыва атомов D и H в гидроксильной группе молекулы спирта CH_3OD , авторы показали, что это отношение должно быть больше 8. Таким образом, было установлено, что при температурах, достигающих 755° , атомы кислорода преимущественно атакуют метильную группу молекулы CH_3OH .

V. ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ РАЗРЕЖЕННЫХ ПЛАМЕН МЕТОДОМ ЭПР

Рассмотренными выше двумя системами исчерпываются, к сожалению, наши глубокие познания детальных механизмов сложных химических процессов. За 40 лет после установления цепной природы горения фосфора было открыто много новых реакций, которые также подчиняются законам цепных разветвленных реакций: дают пределы воспламенения, которые чувствительны к химически активным добавкам, к диаметру реактора, к свойствам его поверхности и т. п. До последнего времени, однако, во многих системах не идентифицированы активные частицы — носители цепного окисления. В связи с этим при построении схем этих реакций возникали большие трудности. Выше мы видели, что в развитии теории цепных реакций, в идентификации одного из основных носителей цепи радикалов OH и измерении их абсолютных концентраций большую роль сыграла оптическая спектроскопия. При ее помощи, кстати, Эмануэлем⁹² были открыты в медленной цепной реакции поразительно большие количества радикалов SO.

В свете сказанного, нам кажется, что еще большую роль в изучении механизмов сложных реакций может сыграть метод электронного парамагнитного резонанса. Этот метод, как известно, позволяет, наряду с атомами, обнаруживать многие радикалы. Комбинацией методов ЭПР, оптической спектроскопии и кинетических приемов изучения химических процессов, несомненно, удастся быстрее проникнуть в детальные механизмы химических реакций.

В силу сказанного, авторы описанных ниже работ решили вернуться к подробному рассмотрению ряда систем, служивших объектами ранних исследований.

1. Реакция паров серы с кислородом

Реакция паров серы с кислородом послужила одним из первых объектов, в котором Семеновым и Рябининым³ были открыты нижний и верхний пределы самовоспламенения. Однако в литературе не имеется указаний на обнаружение в этой системе каких-либо активных центров. Семенов²⁴ на основании косвенных данных, связанных с поведением системы при горении, высказал предположение о возникновении атомов кислорода.

В работе Саркисяна, Азатяна, Налбандяна⁹³ описываются первые результаты исследования разреженного пламени паров серы с кислородом методом ЭПР. Новым в технике эксперимента, в отличие от рассмотренного выше, является реакционный сосуд-испаритель, использо-

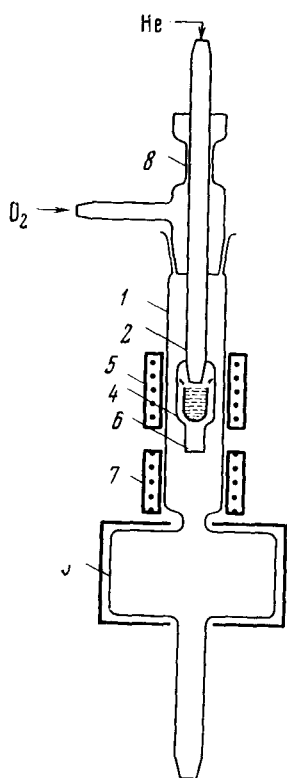
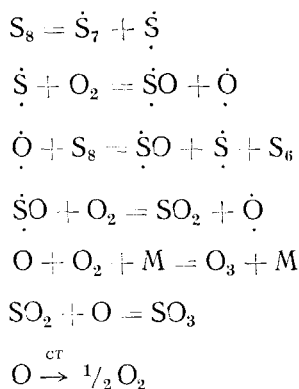


Рис. 19. Схема реактора-испарителя

ванный для работы как с твердым, так и с жидкими веществами, пары которых подвергаются горению. Схема реактора-испарителя дана на рис. 19. Сосуд состоит из двух коаксиальных трубок 1 и 2. Внешняя трубка имеет уширение 3 в резонаторе ЭПР, что позволяет охватывать магнитную и электрическую составляющие СВЧ поля. Применение сосуда, изображенного на рис. 19, стало возможным благодаря усовершенствованию, описанному в работе⁴⁴. Сера содержалась в чашечке 4 внутренней трубки. Через эту трубку подавался слабый ток инертного газа, который, проходя над нагретой с помощью специальной печи 5 серой, увлекал с собой ее пары. Через сопло 6 газы выходили в зону горения, где смешивались с кислородом, подаваемым по внешней трубе. Температура в зоне горения поддерживалась при помощи печи 7. Шлиф 8 позволял передвигать внутреннюю трубку в вертикальном направлении, что давало возможность перемещать зону горения. Часть реактора, находящегося в резонаторе, обогревалась потоком горячего воздуха. Это позволяло при опускании зоны горения вытягивать пламя в резонатор. Опыты проводили при 300—400°. Давление смеси варьировали в интервале 1,5—3 мм рт. ст. В описанных условиях в пламени были обнаружены большие количества радикалов SO и атомов O. У радикала SO были обнаружены три одиночные линии, которые совпали с линиями спектра ЭПР радикалов SO, описанных в литературе, при получении их электроразрядом в SO₂^{94, 95} или путем реакции $O + COS = CO + SO$ ⁹⁶.

Концентрация атомов O достигала 25—30% от исходного кислорода. Концентрация SO оказалась на порядок ниже. Опыты показали, что малые добавки метана приводят к понижению концентрации атомов O. Одновременно в спектре обнаруживаются линии, характерные для радикала OH, появление которых, очевидно, связано с реакцией $O + CH_4 \rightarrow \cdot OH + CH_3$.

В 1954 г. Семенов⁹⁷, рассматривая возможную роль бирадикалов в цепных реакциях, предложил следующий механизм бирадикального окисления паров серы:



Как видим, основные носители бирадикального цепного горения серы — атомы O и радикалы SO — обнаружены. Как будет показано далее, атомов серы не удается наблюдать не только в этой системе, но и в других серусодержащих системах. Неудача в обнаружении атомов S, очевидно, связана с высокой реакционной способностью этих частиц, благодаря чему равновесная концентрация их лежит значительно ниже чувствительности прибора ЭПР. Дальнейшие исследования кинетики и механизма горения паров серы позволят в ближайшее время окончательно установить механизм этого процесса.

2. Исследование разреженных пламен $\text{CS}_2 + \text{O}_2$

Горение CS_2 с O_2 подробно изучал Кондратьев⁹⁹. Впоследствии эту реакцию изучали Воронков и Семенов¹⁰⁰. Исследования показали, что реакция развивается по цепному разветвленному механизму. Применяв струевую методику, Кондратьев обнаружил интересное явление резкого изменения цвета пламени при переходе от богатых кислородом смесей к бедным вблизи смеси стехиометрического состава. Проведенным анализом было установлено образование промежуточных продуктов COS и

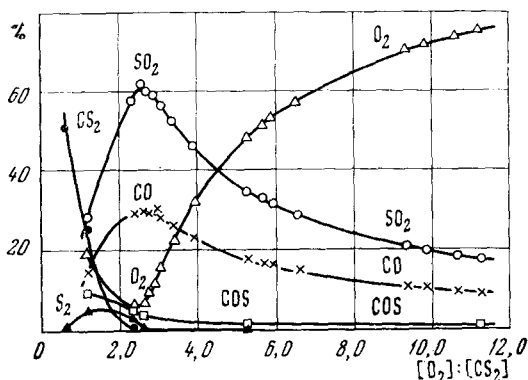


Рис. 20. Состав продуктов горения смесей $\text{CS}_2 + \text{O}_2$ в зависимости от $\alpha = \frac{[\text{O}_2]}{[\text{CS}_2]}$

серы. В богатых сероуглеродом смесях был обнаружен радикал CS . Главными конечными продуктами реакции оказались SO_2 и CO . Данные по выходу промежуточных и конечных продуктов реакции в зависимости от $\alpha = \frac{[\text{O}_2]}{[\text{CS}_2]}$ приведены

на рис. 20. Спектроскопические исследования показали, что концентрация радикалов CS , будучи очень низкой вблизи $\alpha \approx 2,5$, быстро возрастает при уменьшении отношения $\frac{[\text{O}_2]}{[\text{CS}_2]}$

т. е. при обогащении смеси сероуглеродом.

Как и в предыдущих работах, исследование разреженных пламен CS_2 методом ЭПР проводили в струевых условиях. Пламя создавалось в той части трубки, которая была помещена в резонатор ЭПР. Опыты проводили в области температур 200—500° и давлении 6 мм рт. ст. Величина α изменялась в пределах от 0,8 до 14. В смесях, богатых кислородом, Азатян, Саркисян и Налбандян¹⁰¹ обнаружили большие количества атомов O . Спектр атомов кислорода был идентифицирован по величине g -фактора, равного 1,5, и по тонкой структуре. Принадлежность полученного спектра атомарному кислороду была доказана также химически. При добавлении к реагирующей смеси небольших количеств H_2 концентрация атомов O падает, одновременно появляются линии, характерные для радикала OH и атомов H . Очевидно, появление OH и атомов H обусловлено реакцией $\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$. Зависимость концентрации атомов O от α представлена на рис. 21. Как видно из рис. 21, при $\alpha \approx 2,5$ концентрация атомов O находится ниже чувствительности прибора ЭПР. Незначительное обогащение смеси кислорода приводит к резкому увеличению $[\text{O}]$. При дальнейшем увеличении концентрация атомов достигает максимального зна-

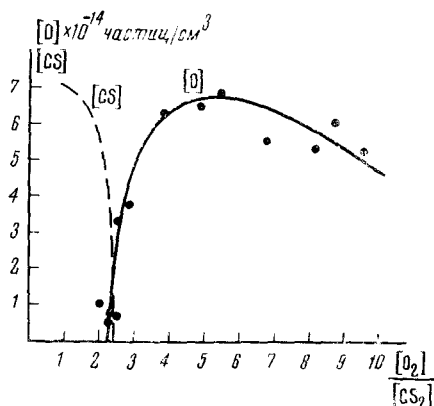


Рис. 21. Зависимость концентрации атомов O от α . Концентрация CS дана в произвольном масштабе

чения и затем медленно падает. Таким образом, кривая изменения атомов О как бы является зеркальным отображением кривой изменения CS , найденной Кондратьевым и показанной на рисунке в произвольном масштабе. Такой, на первый взгляд, странный ход кривой $[O]$, как нам кажется, связан с реакцией атомов О с промежуточными соединениями и, в первую очередь с COS и S_2 , являющимися главными промежуточными веществами в области $\alpha < 2,5$. Совсем недавно в Институте химической физики АН СССР обнаружена еще одна активная частица в этой системе, радикал SO . Исследования разреженных пламен CS_2 будут продолжены с целью выяснения механизма реакции.

3. Изучение разреженных пламен сероводорода

Большой интерес представляют исследования методом ЭПР разреженных пламен H_2S . Выше отмечалось, что именно в медленной реакции окисления H_2S при давлениях выше второго предела самовоспламенения (100—200 мм рт. ст.) были обнаружены большие количества радикалов SO и изучен ряд их свойств. На основании детальных кинетических исследований Эмануэлем⁹³, а затем Семеновым²⁴ были предложены схемы цепного окисления H_2S . До применения метода ЭПР в пламени серо-

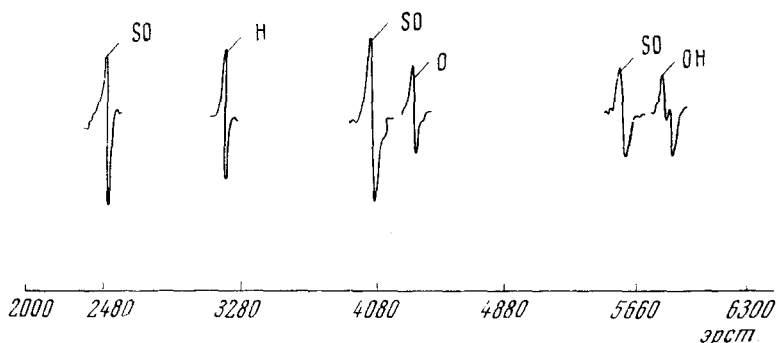


Рис. 22. Спектр ЭПР атомов H, O радикалов OH и SO, обнаруженных в разреженных пламенах сероводорода

водорода наблюдались оптические спектры поглощения радикалов SO , OH и S_2 ¹⁰². При флешфотоллизе смесей H_2S с O_2 в изотермических условиях¹⁰³ наблюдался спектр поглощения монооксида серы, правда, в виде димера S_2O_2 . Масс-спектроскопические исследования пламени вблизи третьего предела указывают на существование радикала S_2O ¹⁰⁴. Радикал HS до сих пор в пламени не обнаружен.

При изучении разреженных пламен сероводорода методом ЭПР с использованием обогреваемого реактора, помещенного в резонатор ЭПР, Сачяну и Налбандяну¹⁰⁵ удалось обнаружить большие концентрации атомов H и O. Опыты проводили при давлениях до 10 мм рт. ст. в области температур 350—450°. В этих опытах сигнал атомарного кислорода обнаруживался при малых содержаниях H_2S и исчезал, когда концентрация H_2S достигала 25% всей смеси. Сигнал атомарного водорода обнаруживался при $[H_2S]$, составляющем ~15% исходной смеси, и возрастал с увеличением содержания H_2S до 45—50%. Для обнаружения спектров, обладающих электрическими дипольными переходами, была использована кварцевая ячейка, полностью заполняющая резонатор. Над резонатором помещалась электрическая печь. Резонатор подогревали горячим воздухом, чтобы устранить образование налета в кварцевой

трубке, а также с целью поджигания горючей смеси непосредственно в объеме резонатора в широкой части кварцевой трубки. В этих условиях Гершензон, Налбандян и Сачян¹⁰⁶ обнаружили сигналы радикалов ОН, имеющие форму неразрешенного дублета, а также 3 одиночных сигнала в различных местах магнитного поля, принадлежащих радикалу SO. Спектры полученных атомов Н, О и радикалов ОН и SO представлены на рис. 22. Авторы ожидали, что в пламени должны возникнуть также радикалы HS. Однако все поиски, осуществленные в различных системах и условиях, не привели к удаче. Это, возможно, связано с быстрой реакцией радикалов HS с кислородом.

Среди систем, рассмотренных выше, как видим, механизм горения сероводорода является наиболее сложным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Б. Харитон, З. Ф. Вальта, *Ztschr. Physik*, **8**, 547 (1926).
2. N. N. Semenov, Там же, **46**, 109 (1927).
3. Н. Н. Семенов, Ю. Н. Рябинин, *ЖРФХО*, ч. физ., **60**, 361 (1928).
4. A. V. Zagulin, *Ztschr. phys. Chem.*, **B1**, 275 (1928).
5. J. Garner, Gomm, *Trans. Faraday Soc.*, **24**, 470 (1928).
6. A. A. Kovalsky, *Ztschr. phys. Chem.*, **B4**, 180 (1929).
7. C. N. Hinshelwood, H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, **122**, 610 (1929).
8. А. В. Загулин, А. А. Ковальский, Д. И. Копп, Н. Н. Семенов, *ЖФХ*, **1**, 264 (1930); *Ztschr. phys. Chem.*, **B6**, 307 (1930).
9. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, ОНТИ, 1934.
10. M. Bodenstein, *Ztschr. phys. Chem.*, **85**, 329 (1913).
11. C. N. Hinshelwood, A. T. Williamson, *The reaction between hydrogen and Oxygen*, Oxford, 1934.
12. Н. Н. Семенов, А. Б. Налбандян, Ф. И. Дубровицкий, *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 606 (1933).
13. А. Б. Налбандян, *Phys. Ztschr. Sowjetunion*, **4**, 747 (1933).
14. А. Б. Налбандян, *Acta physicochim.*, URSS, **1**, 305 (1934).
15. В. Н. Кондратьев, Свободный гидроксил, ОНТИ, 1939.
16. В. Н. Кондратьев, М. С. Зискин, *Acta physicochim.* URSS, **5**, 301 (1936).
17. В. Н. Кондратьев, Л. И. Авраменко, Там же, **7**, 567 (1937).
18. А. И. Авраменко, Там же, **17**, 197 (1942).
19. Н. Н. Семенов, Там же, **20**, 291 (1945).
20. А. А. Ковальский, *Phys. Ztschr. Sowjetunion*, **4**, 723 (1933).
21. P. Harteck, U. Kopsch., *Ztschr. phys. Chem.*, **B12**, 327 (1931).
22. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, *ДАН*, **132**, 864 (1960); *Кинетика и катализ*, **2**, 340 (1961).
23. Н. Н. Семенов, *ЖФХ*, **17**, 187 (1943).
24. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах хим. кинетики и реакц. способности, Изд. АН СССР, 1958.
25. Е. И. Кондратьева, В. Н. Кондратьев, *ЖФХ*, **20**, 1239 (1946).
26. A. A. Frost, H. N. Alysa, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3227 (1933).
27. Н. Н. Семенов, *Acta physicochim.*, URSS, **6**, 25 (1937).
28. А. Е. Бирон, А. Б. Налбандян, *ЖФХ*, **9**, 132 (1937).
29. А. Б. Налбандян, Докт. диссертация, ИХФ АН СССР, М., 1942.
30. А. Б. Налбандян, *Acta physicochim.*, URSS, **19**, 295 (1944).
31. B. Lewis, G. Elbe, *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, Cambridge, 1938.
32. L. S. Kassel, H. N. Storch, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 672 (1935).
33. Н. Н. Семенов, *Acta physicochim.*, URSS, **18**, 93 (1943).
34. В. В. Воеводский, *ЖФХ*, **20**, 779 (1946).
35. Е. Андреев, М. Б. Нейман, *ЖФХ*, **4**, 33 (1933); М. В. Поляков, Н. Неймарк, *ЖФХ*, **11**, 555 (1938).
36. А. Б. Налбандян, С. М. Шубина, *ЖФХ*, **20**, 1249 (1946).
37. K. Vonhoffer, *Ztschr. phys. Chem.*, **113**, 199 (1924).
38. Е. К. Завойский, Докт. диссертация, М., ФИАН, 1944.
39. А. Г. Семенов, Н. Н. Бубнов, *Приборы и техника экспер.*, **1**, 92 (1952).
40. В. И. Панфилов, В. Н. Цветков, В. В. Воеводский, *Кинетика и катализ*, **1**, 333 (1960).
41. В. Н. Панфилов, Там же, **3**, 643 (1962).

42. L. S. Singer, W. H. Smith, G. Wagoner, *Rev. Sci. Instr.*, **32**, 213 (1961).
43. А. М. Чайкин, *Приборы и техника exper.* **6**, 178 (1963).
44. В. В. Азатян, Э. Н. Саркисян, *Изв. АН СССР, сер. хим.* (в печати).
45. В. П. Балахнин, Ю. М. Гершензон, В. Н. Кондратьев, А. Б. Налбандян, *ДАН*, **154**, 883 (1964).
46. В. П. Балахнин, Ю. М. Гершензон, В. Н. Кондратьев, А. Б. Налбандян, *ДАН*, **154**, 1142 (1964).
47. G. C. Dousmanis, T. M. Sanders мл., C. H. Townes, *Phys. Rev.*, **100**, 1735 (1955).
48. H. E. Radford, *Nuovo Cimento*, **14**, 245 (1959).
49. H. E. Radford, *Phys. Rev.*, **122**, 114 (1961).
50. R. Beringer, E. B. Rawson, *Phys. Rev.*, **94**, 343 (1954).
51. В. П. Балахнин, Ю. М. Гершензон, В. Н. Кондратьев, А. Б. Налбандян, *ДАН* (в печати).
52. Н. И. Горбань, В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, *ДАН* **139**, 1141 (1961).
53. В. В. Азатян, Л. А. Акопян, А. Б. Налбандян, *ДАН АрмССР*, **35**, 123 (1962).
54. Ю. М. Гершензон, *ЖФХ* (в печати).
55. Ю. М. Гершензон, *ЖФХ* (в печати).
56. В. П. Балахнин, Ю. М. Гершензон, А. Б. Налбандян, *ДАН* (в печати).
57. Л. И. Авраменко, Р. В. Лоренцко, *ЖФХ*, **24**, 207 (1950).
58. Л. В. Кармилова, А. Б. Налбандян, И. Н. Семенов, *ЖФХ*, **32**, 1193 (1958).
59. R. R. Baldwin, N. S. Corney, R. E. Simmons, *Fifth symposium of Combustion*, 1954, стр. 502.
60. R. R. Baldwin, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1344 (1956).
61. G. L. Schott, I. L. Kinsey, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1174 (1958).
62. R. R. Baldwin, A. Melvin, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1785.
63. V. V. Voevodsky, V. N. Kondratiev, *Progress in Reaction Kinetics*, Pergamon Press, 1961, v. 1, стр. 41.
64. M. A. A. Clyne, Thrush, *Nature*, **189**, 135 (1961).
65. E. I. Buckler, R. C. W. Norrish, *Proc. Roy. Soc.*, **A167**, 318 (1938).
66. В. Н. Кондратьев, *Спектроскопич. изучение химических газовых реакций*, Изд. АН СССР, 1944.
67. Н. С. Ениколопов, А. Б. Налбандян, *Сб. Кинетика цепных реакций окисления*, Изд. АН СССР, 1950.
68. В. В. Азатян, В. Н. Панфилов, А. Б. Налбандян, *Кинетика и катализ*, **2**, 295 (1961).
69. В. В. Азатян, Л. А. Акопян, А. Б. Налбандян, Б. В. Ожерельев, *ДАН*, **141**, 129 (1961).
70. Ю. М. Гершензон, О. И. Глебова, В. В. Азатян, В. П. Балахнин, А. Б. Налбандян, *ДАН* (в печати).
71. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, *Механизм окисления и горения водорода*, Изд. АН СССР, 1949.
72. В. Р. Бурсиан, В. Сорокин, *Ztschr. phys. Chem.*, **B12**, 247 (1931).
73. А. Б. Налбандян, *ЖФХ*, **19**, 210 (1945).
74. Н. И. Парсамян, А. Б. Налбандян, *ДАН АрмССР* (в печати).
75. В. В. Азатян, *Кандид. диссертация*, ИХФ АН СССР, М., 1963.
76. В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, Цуй-Мэн-юань, *ДАН*, **147**, 361 (1962).
77. D. E. Hoare, A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 37 (1954).
78. Н. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский, *Сб. Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе*, Изд. АН СССР, 1955, стр. 172.
79. Цуй-Мэн-юань, *Кандид. диссертация*, ИХФ АН СССР, М., 1963.
80. В. В. Азатян, Ю. М. Гершензон, Цуй-Мэн-юань, А. Б. Налбандян, *Изв. АН АрмССР, хим. науки*, **16**, 201 (1963).
81. В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, К. Т. Оганесян, *ДАН*, **157**, 931 (1964).
82. К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян, *ДАН*, **160**, 162 (1965).
83. Н. Н. Семенов, *ДАН*, **44**, 265 (1944).
84. Н. И. Горбань, А. Б. Налбандян, *ДАН*, **132**, 1335 (1960).
85. В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, Цуй-Мэн-юань, *Кинетика и катализ*, **5**, 201 (1964).
86. В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, Цуй-Мэн-юань, *ДАН*, **149**, 1095 (1963).
87. В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, Н. Т. Силахтарян, *Изв. АН АрмССР, хим. науки*, **17**, 117 (1964).
88. К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян, *Там же*, **18**, 237 (1965).
89. К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян, Н. И. Парсамян, *Там же*, **40**, 159 (1965).
90. В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, Цуй-Мэн-юань, *Там же*, **36**, 23 (1963).

91. K. I. Laidler, Reaction Kinetics, I, Pergamon Press, 1963.
92. Н. М. Эмануэль, сб. Кинетика цепных реакций окисления, Изд. АН СССР, 1950, стр. 79.
93. Э. Н. Саркисян, В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, ДАН (в печати).
94. Э. Н. Саркисян, В. В. Азатян, Изв. АН СССР, сер. хим. (в печати).
95. I. M. Daniels, P. B. Dorian, I. Chem. Physik, **40**, 1160 (1964).
96. C. C. McDonald, Там же, стр. **39**, 2587 (1963).
97. E. X. Powell, D. R. Lide, Там же, **41**, 1413 (1964).
98. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах хим. кинетики и реакц. способности, Изд. АН СССР, 1954.
99. В. Н. Кондратьев, ЖФХ, **14**, 218, 187 (1940).
100. В. Г. Воронков, Н. Н. Семенов, ЖФХ, **13**, 1695 (1939).
101. Э. Н. Саркисян, В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, ДАН, **158**, 179 (1964).
102. A. Fowler, W. M. Vaidya, Proc. Roy. Soc. **A132**, 310 (1931).
103. R. G. W. Norrish, A. P. Leelenberg, Там же, **A240**, 293 (1957).
104. D. G. M. Marsden, Can. J. Chem., **41**, 2607 (1963).
105. Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1341.
106. Ю. М. Гершензон, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН, **163**, 927 (1965).

Ин-т химической физики
АН СССР
