

Н. ЧИРКОВ

**ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ В ГАЗООБРАЗНОЙ ФАЗЕ**

**II. ОКИСЛЕНИЕ ЭТАНА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ВЫШЕ 600° С**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 21 IV 1944)

В предыдущей статье <sup>(1)</sup> мы показали, что при 466 и 486° С пары воды действуют каталитически на реакцию окисления этана. При этом была дана эмпирическая формула, количественно описывающая это действие. Дальнейшие исследования показали, что при более высоких температурах катализирующее действие воды прекращается.

Определяя зависимость периода индукции взрыва от давления с добавками и без добавок паров воды к исходной смеси, мы нашли, что при  $T < 600^\circ \text{C}$  период индукции сокращается, когда добавляется вода. Чем выше температура, тем меньше относительное сокращение. Наконец, при повышении температуры до 630° С в интервале давления 100—300 мм Hg не было отмечено практически никакой разницы в периодах индукции чистой смеси и смеси с добавкой 3,6% H<sub>2</sub>O. При этих температурах ( $T \geq 600^\circ \text{C}$ ) и кинетика реакции отличается от кинетики при  $T = 450\text{—}500^\circ \text{C}$ , как это будет показано ниже.

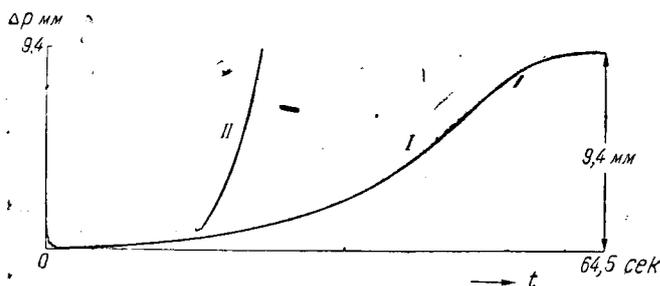


Рис. 1

Как и прежде, о кинетике мы судили по изменению давления в реагирующей смеси.

Изменение давления со временем измерялось мембранным манометром. Ход луча, отраженного от зеркальца манометра, регистрировался на фотопленку, навернутую на вращающийся барабан фото-регистра.

Применение фотографического метода регистрации скорости реакции было вызвано тем, что при  $T \cong 600^\circ \text{C}$  реакция протекает довольно быстро.

Образец фотографии опыта при  $T = 604^\circ \text{C}$  мы даем на рис. 1,

где зарегистрированы два процесса: один при  $p = 40$  мм и второй (взрыв) при  $p = 81$  мм.

Обычно мембранный манометр при малых прогибах мембраны имеет наибольшую чувствительность, поэтому фотография дает несколько искаженный вид кинетических кривых. В нашем же случае мембрана была подобрана так, что ее прогиб, измеряемый на фотографии ординатой кривой, был почти пропорционален изменению давления реагирующих газов (в начале кривой (рис. 1) 1 см по ординате соответствует 2,8 мм Hg, в конце кривой — 3,2 мм Hg). Поэтому фотография дает близкий к истинному вид кинетической кривой.

Для построения истинных кинетических кривых была снята градуировочная кривая мембранного манометра, которая позволяла значения измеренных отрезков по оси ординат выразить в мм Hg.

Время  $t$  для любого  $\Delta p$  нетрудно было определить, зная скорость вращения барабана, которая для кривых рис. 1 равнялась  $\frac{248}{87}$  мм/сек.

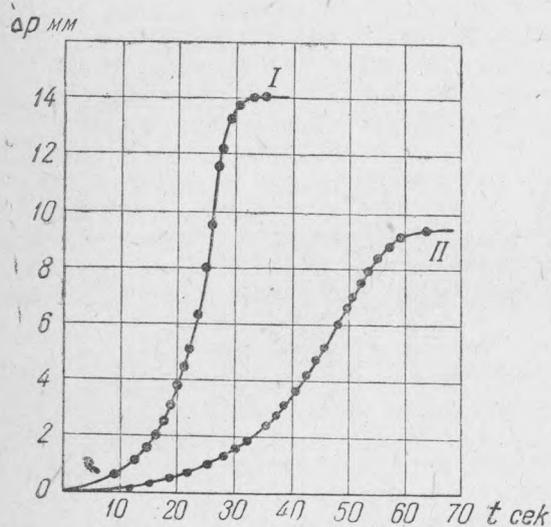


Рис. 2

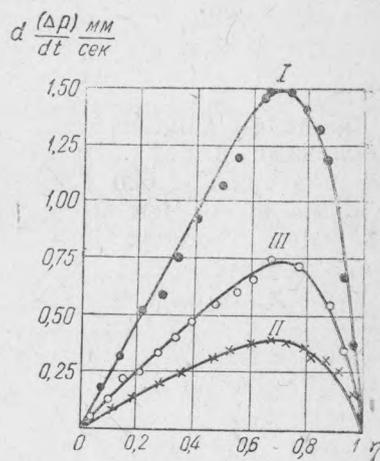


Рис. 3

На рис. 2 представлен истинный вид кинетических кривых для  $T = 604^\circ \text{C}$  и  $p_I = 60$  мм,  $p_{II} = 40$  мм. На первый взгляд кажется, что они не отличаются от соответствующих кривых, полученных при  $T = 466^\circ \text{C}$  (1). Однако, если наносить зависимость скорости реакции  $d(\Delta p)/dt$  (определять которую мы могли с достаточной степенью точности из кинетических кривых  $\Delta p - t$ ) от количества прореагировавшего вещества  $\eta$ , оказывается, что отличия весьма существенны (рис. 3).

Качественно эти различия заключаются в том, что кривые высоких температур в области малых  $\eta$  являются или слегка выпуклыми или почти прямыми, кривые же низких температур являются довольно сильно вогнутыми (1).

Количественно это означает, что скорость реакции при малых  $\eta$  в первом случае пропорциональна  $\eta$ , во втором  $\eta^2$ .

Весь ход кривых рис. 3 хорошо описывается уравнением

$$d\eta/dt = k(e^{b'\eta} - 1)(1 - \eta). \quad (1)$$

Значения констант: для кривой I  $b' = 3,5$ ,  $k = 0,47$ ; для кривой II  $b' = 2,5$ ,  $k = 0,28$ ; для кривой III  $b' = 3$ ,  $k = 0,35$ , если скорость вы-

разить в мм/сек. Сравнив уравнение (1) с уравнением (2) статьи (1), описывающим процесс при низких температурах, замечаем отсутствие множителя  $\eta$  в уравнении (1), характеризующего, как нами выяснено, каталитическое действие воды. Это отсутствие вполне понятно, так как вода при  $T = 604^\circ\text{C}$  практически не действует каталитическим образом.

Уравнение (1) возможно вывести теоретически, пользуясь идеей положительного взаимодействия цепей (2).

Институт химической физики  
Академии Наук СССР

Поступило  
21 IV 1944

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Чирков, ДАН, XLV, № 6 (1944). <sup>2</sup> Н. Н. Семенов, Цепные реакции, 1934.