

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. ЧИРКОВ

ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНА И ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦЕПЕЙ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 10 III 1947)

Введение. Когда молекулы исходного вещества принимают участие в реакции отрицательного взаимодействия активных центров, система двух дифференциальных уравнений Н. Н. Семенова (1), описывающих скорость генерации активных центров и скорость превращения исходного вещества, имеет вид

$$\frac{d\xi}{d\tau} = (\nu_0 + \xi) (1 - \eta) - \frac{b}{f} \xi^2 (1 - \eta), \quad (1a)$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = (\nu_0 + \frac{c}{f} \xi) (1 - \eta). \quad (1b)$$

Здесь  $\xi$  и  $\eta$  — концентрации активного промежуточного продукта и прореагировавшего вещества, выраженные в долях от начальной концентрации исходного вещества  $u_0$ ;  $f$ ,  $c$  и  $b$  — константы скоростей, соответственно, реакции развития цепей, реакции превращения исходного вещества и реакции взаимодействия активных центров;  $\tau$  связано с истинным временем  $t$  соотношением  $\tau = ft$ ;  $\nu_0$  — величина, связанная с числом ежесекундно возникающих (помимо цепной реакции) активных центров  $n_0'$  соотношением  $\nu_0 = \frac{n_0'}{fu_0}$ .

Решение системы уравнений (1) позволяет определить зависимости:  $\eta$  как функцию времени  $t$  и  $d\xi/dt$  и  $d\eta/dt$  как функции  $\eta$  или  $t$ .

Если нас интересует только зависимость скорости реакции от количества прореагировавшего вещества, то при достаточно малых  $\nu_0$  в системе уравнений (1)  $\nu_0$  можно пренебречь.

В этом случае делением (1 а) на (1 б), интегрированием полученного выражения и подстановкой полученного после интегрирования значения  $\xi$  в уравнение (1 б) легко определяется интересующая нас зависимость

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{fc}{b} \left( 1 - e^{-\frac{b}{c}\eta} \right) (1 - \eta) = k \left( 1 - e^{-b'\eta} \right) (1 - \eta), \quad (2)$$

где  $k = fc/b$ ,  $b' = b/c$ .

Это уравнение Н. Н. Семенова, учитывающее отрицательное взаимодействие активных центров, описывает довольно большое число экспериментов, как нами будет показано в одной из следующих статей. Чтобы найти зависимость  $\eta$  от  $t$  на всем протяжении изменения  $\eta$

полный вид кинетической кривой), систему уравнений (1) надо решать с учетом  $\nu_0$ .

Но в этом случае решение уравнений (1) в общем виде получается довольно громоздким, и Н. Н. Семенов (<sup>1,2</sup>) дает следующий упрощенный метод для определения функциональной зависимости  $\eta$  от  $t$  на протяжении времени полного превращения вещества.

Для небольших  $\eta$  в системе уравнений (1) можно пренебречь членом взаимодействия цепей; решение в этом случае приводит к зависимости

$$\eta \cong \frac{c\nu_0}{f} (e^{ft} - 1). \quad (3)$$

Начиная с некоторого  $\eta_1$ , определяемого условием  $c/b \gg \eta \gg \nu_0$ , и соответствующего ему  $t_1$  (найденного из уравнения (3)), временная зависимость  $\eta$  от  $t$  определяется интегрированием уравнения (2).

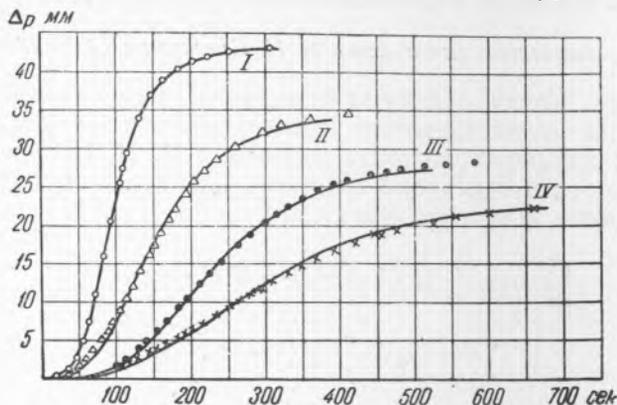


Рис. 1. Точки — кинетические кривые окисления этилена при  $T = 466^\circ \text{C}$  и давлениях: I —  $p_I = 312$  мм, II —  $p_{II} = 267$  мм, III —  $p_{III} = 227$  мм, IV —  $p_{IV} = 183$  мм. Состав смеси  $[\text{C}_2\text{H}_4] + 3[\text{O}_2]$ . Сплошные линии — теоретические кривые

Тогда зависимость  $\eta$  от  $t$ , начиная со значений  $t_1$  и  $\eta_1$ , определяется уравнением:

$$t - t_1 = \frac{f}{b'} \int_{\eta_1}^{\eta} \frac{d\eta}{(1 - e^{-b'\eta})(1 - \eta)}. \quad (4)$$

Таким образом, уравнение (3) в сочетании с уравнением (4) дает полную кинетическую кривую.

Экспериментальная часть. Экспериментальная методика не отличалась от ранее описанной (<sup>3</sup>). В результате реакции стехиометрической смеси этилена с кислородом происходит рост давления на 12–13% от исходного. Поэтому, воспользовавшись мембранным манометром, мы изучали развитие процесса окисления по изменению давления со временем, откуда с достаточной степенью точности можно было вычислять скорости реакции (см., например, (<sup>4</sup>)).

На рис. 1 изображены результаты экспериментов в координатах  $\Delta p - t$ , проведенных при  $T = 466^\circ \text{C}$  и давлениях:  $p_I = 312$  мм,  $p_{II} = 267$  мм,  $p_{III} = 227$  мм и  $p_{IV} = 183$  мм. Сплошными линиями показан ход теоретических кривых, построенных согласно уравнению (3) до  $\eta_1 = 0,03$  и по (4) начиная с  $\eta = 0,03$  до  $\eta = 0,98$ .

Константы, необходимые для построения теоретических кривых  $\eta = F(t)$  по уравнению (4), были получены из экспериментальной зависимости скорости реакции от количества прореагировавшего вещества. Но эта зависимость хорошо описывается уравнением (2), как это видно из рис. 2, где сплошными линиями изображены теоретические кривые. Найденные константы имеют следующие величины (в порядке уменьшения исходного давления  $p_0$ ):

$$b' = 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; \quad k = 0,027; 0,015; 0,007; 0,005 \frac{1}{\text{сек.}}$$

Как видим, константа  $k$  растет приблизительно пропорционально кубу исходного давления,  $b'$  растет обратно пропорционально начальному давлению. Этих двух констант достаточно для построения теоретической кривой  $\eta = F(t)$  на ветви от  $\eta = 0,03$  до  $\eta = 0,98$ .

Для построения же начальной ветви кривой, именно от  $\eta = 0$  до  $\eta = 0,03$ , необходимо знать величины констант  $f$ ,  $c$  и  $v_0$ .

Величина  $f$  легко определяется из уравнения (2), откуда видно, что  $f = kb'$ .

Величины  $v_0$  и  $c$  (отдельно) из наших экспериментальных данных определить невозможно. Возможно определить только их произведение (точнее говоря,  $cv_0/f$ ), если воспользоваться экспериментальными значениями  $\eta_1$  при  $t = t_1$ .

Для наших четырех опытов (в порядке уменьшения  $p_0$ ) при  $\eta_1 = 0,03$   $t_1 = 37, 45, 80$  и  $85$  сек. Тогда из уравнения (3) возможно определить выражение  $cv_0/f$ , что нами и было проделано для построения начальных ветвей теоретических кривых.

Но графическое сравнение теоретических кривых с экспериментальными на этой ветви кривой, вследствие малых значений, прини-

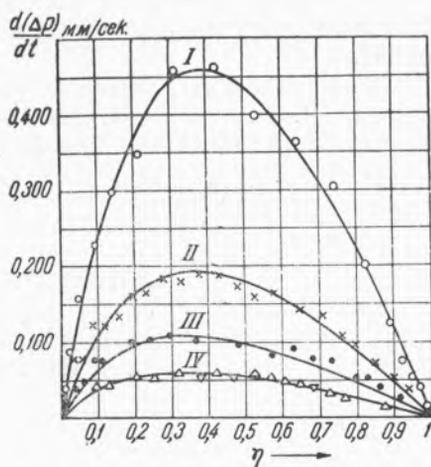


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от количества прореагировавшего вещества  $\eta$ . Сплошными линиями обозначены теоретические кривые по формуле (5). Обозначения те же, что на рис. 1

Таблица 1

$t$ , сек.	18	26	37	44
$\eta$ эксперимент. . . . .	0,005	0,012	0,03	0,065
$\eta$ вычислен. по ур-нию (3) . . .	0,006	0,015	0,03	0,059

маемых  $\eta$ , теряет убедительность, так как даже при больших относительных расхождениях теории и эксперимента на чертеже мы почти не будем замечать разницы.

Поэтому в табл. 1 мы даем в цифрах экспериментальные и вычисленные по уравнению (3) значения  $\eta$  для  $p = 312$  мм.

Как видим, в пределах ошибок эксперимента экспериментальная кривая следует уравнению (3).

Если сделать предположение относительно отношения  $c$  и  $f$ , то из уравнения (3) можно определить величину  $v_0$ .

Константа  $c \geq f$ . Если считать, что  $c$  в наших опытах варьирует

в весьма небольших пределах относительно  $f$ , именно  $c/f=1-10$ , то для максимального в нашем случае давления  $p=312$  мм  $v_0=0,0027-0,00027$ , т. е. имеет весьма небольшое значение, которым мы вправе были пренебречь при выводе уравнения (2).

Резюме. 1. Показано, что скорость реакции при окислении этилена в стехиометрическом соотношении с кислородом зависит от количества прореагировавшего вещества  $\eta$  по уравнению:

$$\frac{d\eta}{dt} = k \left( 1 - e^{-b'\eta} \right) (1 - \eta). \quad (5)$$

2. Данная функциональная зависимость скорости от  $\eta$  может быть объяснена теорией отрицательного взаимодействия цепей Н. Н. Семенова.

3. Кинетические кривые в точности описываются теоретическими кривыми Н. Н. Семенова, являющимися следствием теории отрицательного взаимодействия цепей.

Институт химической физики  
Академии Наук СССР

Поступило  
10 III 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Семенов, ДАН, 44, 2, 68 (1944). <sup>2</sup> Н. Н. Семенов, ДАН, 43, 8, 360 (1944). <sup>3</sup> Н. Чирков, ДАН, 45, 6, 261 (1944). <sup>4</sup> H. W. Thompson and C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., A, 125, 277 (1929).