

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. И. АВРАМЕНКО и Р. В. ЛОРЕНЦО

**РЕАКЦИИ СВОБОДНОГО ГИДРОКСИЛА С УГЛЕВОДОРОДАМИ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 16 VI 1949)

Работами В. Н. Кондратьева (<sup>1, 2</sup>) с сотрудниками показана ведущая роль свободного гидроксила в реакциях горения. Однако вопросы, связанные с химическим механизмом горения, являются предстоящей задачей исследователей. Как известно, всякая сложная химическая реакция представляет собой ряд последовательных и параллельных элементарных реакций, конкурирующих между собой. Такими элементарными реакциями при горении являются реакции атомов и радикалов. При горении углеводородов, кроме атомов Н и О и радикалов СН, С<sub>2</sub> и др., всегда обнаруживается радикал ОН. Для выяснения механизма реакции необходимо знать не только наличие всех элементарных реакций, но и роль каждой такой реакции, определяемой ее скоростью.

Л. И. Авраменко (<sup>3</sup>) разработал спектроскопический метод определения констант скоростей реакций гидроксила с другими молекулами. В основу этого метода положено измерение концентраций гидроксила, получающихся в электрическом разряде в парах воды и вытягиваемых в реакционный сосуд, где влияние разряда исключается и куда одновременно подается горючее.

Позднее авторы этот метод теоретически обосновали и усовершенствовали так, что стало возможно применять его для любой реакции гидроксила в газовой и парообразной фазе.

Применяя этот метод, константу скорости  $K_A$  можно определять по формуле:

$$K_A = \frac{\varepsilon K_{OH}}{(\bar{A})} \left[ \frac{\left( \exp \left\{ \frac{K(M)' B'}{w} \right\} - 1 \right) \left( 1 - \exp \left\{ \left[ \frac{-\varepsilon K_{OH} + K_A(\bar{A})}{w} \right] l \right\} \right) p'}{\left( \exp \left\{ \frac{K(M) B}{w} \right\} - 1 \right) \left( 1 - \exp \left\{ \frac{-\varepsilon K_{OH}}{w} l \right\} \right) p} - 1 \right], \quad (1)$$

где  $K_A$  — константа скорости реакции гидроксила с горючим А;  $(\bar{A})$  — средняя концентрация горючего;  $K_{OH}$  — константа скорости рекомбинации гидроксила на чистой поверхности сосуда;  $K$  — константа скорости рекомбинации гидроксила в объеме;  $\varepsilon$  — периметр реакционной трубки;  $S$  — площадь поперечного сечения;  $B$  и  $B'$  — стационарные абсолютные концентрации гидроксила во всем сосуде (с сечением в 1 см<sup>2</sup>) во время струи, соответственно, без горючего и с горючим;  $w$  — линейная скорость струи газа;  $l$  — длина зоны реакции;  $(M)'$  и  $(M)$  — концентрация третьей частицы;  $p'$  и  $p$  — общее давление.

Величины  $(A)$ ,  $B'$  и  $B$ ,  $\frac{\varepsilon}{s}$ ,  $\omega$ ,  $(M)'$  и  $(M)$ ,  $p'$  и  $p$  измеряются на опыте. Величина  $l$  принимается равной длине реакционного сосуда, т. е. 68 см.

$K$  вычисляется из данных М. С. Зискина и В. Н. Кондратьева (4) по формуле:

$$K = 3,2 \cdot 10^{-32} T \text{ сек.}^{-1} \text{ см}^6. \quad (2)$$

$K_{\text{OH}}$  вычисляется по формуле Авраменко:

$$K_{\text{OH}} = 1,5 \cdot 10^3 e^{-5000/RT} \text{ сек.}^{-1} \text{ см}. \quad (3)$$

В табл. 1 приведены результаты измерений для константы скорости реакции



Таблица 1

$T$ в °К	$p$ в мм	$\omega$ в см/сек	$(\overline{\text{C}_2\text{H}_6}) \cdot 10^{-14}$	$B' \cdot 10^{-14}$	$B \cdot 10^{-14}$	$K_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot 10^{14}$
338	2,2	348	0,89	3,88	3,23	3,3
341	2,5	390	1,2	3,2	2,24	6
354	2,6	444	0,765	2,87	1,6	15,5
357	2,6	481	0,85	6,4	3,85	16,8
361	2,8	525	0,78	12,1	7,65	25,5
365	3	538	0,92	4,76	2,57	25
367	3	555	0,64	2,9	2,06	13
375	3,2	655	0,69	4,86	3,89	10
379	3,2	600	0,68	5,53	3,9	15,7
390	3	571	0,785	5,59	3,29	21
390	3,3	706	0,525	7,58	5,28	28
403	2,8	560	0,685	3,6	2,3	18,7
403	3	643	0,65	5,58	3,28	30
414	3,6	980	0,381	6,72	5,05	34,8
421	3,4	732	0,37	2,02	1,35	36
423	3,2	740	0,62	7,46	5,77	18
425	4,3	900	0,426	5,46	4,1	33
427	3,7	777	0,655	4,42	3,07	48,7
431	3,4	707	0,79	7,45	4,05	39
439	3,3	703	0,665	8,17	4,1	57,5
439	3	545	0,735	5,2	1,95	63
449	3	628	0,68	4,15	2,07	41
461	3,3	695	0,64	1,83	1,1	29
471	2,2	690	0,655	5,65	2,84	54,5
490	3	638	0,685	4,65	1,79	87
501	3,2	750	0,545	0,732	0,366	60

Этан получался электролизом раствора уксуснокислого натрия и подвергался очистке щелочью и бромной водой, а также последующим вымораживанием жидким кислородом.

В табл. 2 приведены результаты измерений для константы скорости реакции



Этилен получался из этилового спирта дегидратированием на боксите и очищался концентрированной серной кислотой, щелочью и последующим вымораживанием жидким кислородом.

В табл. 3 приведены результаты измерений для константы скорости реакции



Ацетилен получался из карбида кальция. Очистка ацетилена производилась пропусканием газа через промывные склянки (раствор ще-

Таблица 2

$T$ в °К	$p$ в мм	$\omega$ в см/сек	$(\overline{C_2H_4}) \cdot 10^{-14}$	$B' \cdot 10^{-14}$	$B \cdot 10^{-14}$	$K_{C_2H_4} \cdot 10^{14}$
350	3	389	2,48	1,61	0,97	6,9
357	2,8	445	1,79	2,95	1,96	6
390	2,7	610	1,36	3,33	1,0	16,8
393	3,8	670	1,2	4,35	2,01	18,5
400	2,6	420	3,4	8,9	5,15	22,5
409	3,0	590	1,57	5,95	3,85	35
428	3,4	571	1,78	2,56	1,92	30
433	4,0	970	1,71	3,3	2,31	42
434	3,4	706	1,02	5,75	3,05	18,5
451	4,5	843	0,88	4,37	3,75	54,5

Таблица 3

$T$ в °К	$p$ в мм	$\omega$ в см/сек	$(\overline{C_2H_4}) \cdot 10^{-15}$	$B' \cdot 10^{-14}$	$B \cdot 10^{-14}$	$K_{C_2H_4} \cdot 10^{14}$
323	0,8	118	3,225	7,7	2,46	0,465
330	1,1	246	1,51	3,09	1,24	0,74
334	1,4	158	2,425	1,88	6,26	0,475
335	1,0	201	1,905	5,285	1,86	0,737
360	2,4	256	1,43	4,12	1,9	1,34
368	1,5	440	0,895	7,61	1,91	5,15
368	1,7	366	1,05	5,4	1,91	2,4
370	1,7	360	0,99	7,6	3,5	2
380	1,9	482	0,725	11,8	3,53	7,8
380	2	537	0,65	4,18	1,93	3,2
384	2,2	497	0,735	10	3,58	5,95
420	2,6	580	0,6	8	2	14,3
426	2,7	660	0,58	10,7	4,04	10,2
480	2,4	816	0,39	6,37	2,12	19,8
480	2,4	912	0,382	14,5	5,33	24,1
480	2,2	960	0,355	8,5	1,78	50,8
500	2,3	533	0,655	9,45	2,18	28,6
510	2,3	674	0,595	8	1,1	51,6

лочи, водный раствор хромовой кислоты, солянокислый раствор сулемы), а также вымораживанием жидким кислородом.

Если построить графики, откладывая на оси ординат величины  $\lg \frac{K_A}{\sqrt{T}}$ , а на оси абсцисс  $\frac{1}{T}$ , то из наклона прямой можно получить энергию активации  $E$ .

Таким путем получается для реакции с этаном  $E = 5500 \pm 500$  кал/моль, для реакции с этиленом  $E = 6000 \pm 500$  кал/моль и для реакции с ацетиленом  $E = 7000 \pm 500$  кал/моль.

Зная абсолютные значения констант и энергии активации, можно определить предэкспоненциальные множители констант. В результате получаются константы:

$$K_{C_2H_6} = 10^{-11} \sqrt{T} e^{-5500/RT} \text{сек.}^{-1} \text{см}^3, \quad (4)$$

$$K_{C_2H_4} = 1,8 \cdot 10^{-11} \sqrt{T} e^{-6000/RT} \text{сек.}^{-1} \text{см}^3, \quad (5)$$

$$K_{C_2H_2} = 1,6 \cdot 10^{-11} \sqrt{T} e^{-7000/RT} \text{сек.}^{-1} \text{см}^3. \quad (6)$$

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
14 VI 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Н. Кондратьев. Свободный гидроксил, 1939. <sup>2</sup> В. Н. Кондратьев, Спектроскопическое изучение химических газовых реакций, изд. АН СССР, 1944. <sup>3</sup> Л. И. Авраменко, ЖФХ, 21, 1135 (1947). <sup>4</sup> М. С. Зискин и В. Н. Кондратьев, ЖЭТФ. 6, 1083 (1936).