

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. И. АВРАМЕНКО и Р. В. КОЛЕСНИКОВА

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ
ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ АТОМОВ И РАДИКАЛОВ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 13 VII 1953)

При изучении элементарных реакций атомов и радикалов с молекулами обычно приходится иметь дело с измерениями концентраций частиц, живущих короткое время и поэтому трудно поддающихся измерениям. Нами сделана попытка решить задачу без измерений промежуточных, коротко-живущих частиц, ограничиваясь измерениями конечных устойчивых продуктов реакции. Однако на этом пути возникла новая задача — определения последовательности образования продуктов реакции, так как один и тот же конечный продукт может получиться как в результате одного элементарного акта, так и нескольких, следующих друг за другом.

Нами теоретически разработан и опробован на опыте метод определения последовательности элементарных реакций на примере реакций атомов кислорода с различными молекулами. Применимость метода не ограничивается реакциями только атомов кислорода, а может быть распространена на любые атомы и радикалы.

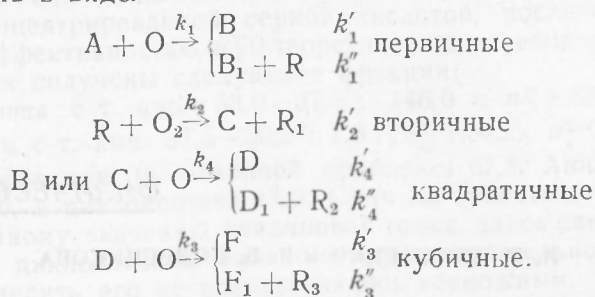
В основу метода положены явления, протекающие в струйной установке, подобной уже описанной нами ранее (1, 2) (Р-3—10 мм рт. ст., $T = 100^\circ$), и общая схема элементарных реакций атомов кислорода, вытягиваемых струей из зоны разряда, с молекулами горючего вещества, примешиваемого в струю вне зоны разряда. Во избежание недоразумений с терминологией вводим понятия первичных, вторичных, квадратичных и кубических реакций.

Под первичными реакциями понимаются реакции исходного активного центра (атома кислорода) с исходным горючим или исходного радикала с молекулой кислорода. Под квадратичными реакциями понимаются реакции первичных продуктов (молекул и радикалов) с исходным активным центром (атомом кислорода). Под кубическими реакциями понимаются реакции квадратичных продуктов реакции (молекул и радикалов) с исходным активным центром. Под вторичными реакциями понимаются реакции первичных (не путать с исходными) радикалов, полученных в первичных реакциях, с молекулярными соединениями без свободных валентностей, а также реакции распада первичных радикалов и молекул.

Следовательно, первичные и вторичные продукты требуют для своего образования одного акта взаимодействия с исходным активным центром, в то время как квадратичные требуют двух актов, а кубические трех актов.

Обозначая концентрации: исходного вещества через А, атомов кислорода через О, первичного продукта через В, квадратичного

через D, кубичного через F и вторичного через C, а константы соответствующих реакций через k с различными индексами, можно общую схему написать в виде:



Исходя из этой общей схемы, можно построить кинетические уравнения для A, B, C, D и F, и из совместного решения получить

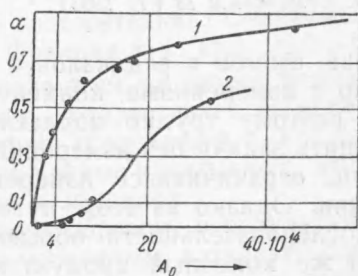


Рис. 1

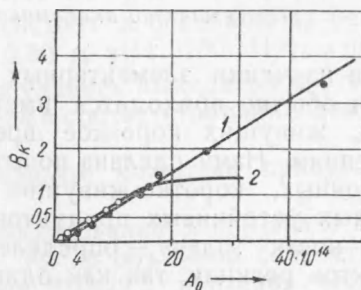


Рис. 2

выражения интересующих нас величин B, C, D и F как функции A.

Для первичного продукта B, реагирующего с атомным кислородом, получено выражение в виде:

$$B_k = \frac{k'_1}{k_1 - k_4} A_0 (\alpha^{k_4/k_1} - \alpha). \quad (1)$$

Через B_k обозначена конечная концентрация (концентрация в конце зоны реакции) первичного продукта, через A_0 — начальная концентрация исходного вещества, а через α — отношение A_k/A_0 . Для вторичного продукта C получено выражение, подобное (1):

$$C_k = \frac{k_1^i k'_2}{k_2 (k_1 - k_4)} A_0 (\alpha^{k_4/k_1} - \alpha), \quad (2)$$

где C_k — конечная концентрация вторичного продукта.

Для квадратичного продукта D получено выражение в виде:

$$D_k = \frac{k_4^i k_1^i}{k_1 - k_4} A_0 \left\{ \left(\frac{1}{k_4 - k_3} - \frac{1}{k_1 - k_3} \right) \alpha^{k_3/k_1} - \left(\frac{1}{k_4 - k_3} \alpha^{k_4/k_1} - \frac{1}{k_1 - k_3} \alpha \right) \right\}, \quad (3)$$

где D_k — конечная концентрация квадратичного продукта.

Для кубичного продукта F, не реагирующего далее с атомным кислородом, получено выражение в виде:

$$\begin{aligned}
 F_k = \frac{k_4^i k_1^i}{k_4 - k_1} A_0 \left\{ \left(\frac{1}{k_4 - k_3} - \frac{1}{k_1 - k_3} \right) \alpha^{k_3/k_1} - \frac{k_3}{k_4 (k_4 - k_3)} \alpha^{k_4/k_1} + \right. \\
 \left. + \frac{k_3}{k_1 (k_1 - k_3)} \alpha - \left(\frac{1}{k_4 - k_3} - \frac{1}{k_1 - k_3} \right) + \frac{k_3}{k_4 (k_4 - k_3)} - \frac{k_3}{k_1 (k_1 - k_3)} \right\}, \quad (4)
 \end{aligned}$$

где F_k — конечная концентрация кубичного продукта.

Величина α является также функцией A_0 , которая может быть найдена как теоретически, так и опытным путем. В данном случае задача решается с помощью эксперимента. На рис. 1 изображена определенная опытным путем зависимость α от A_0 при реакции атомов кислорода с этаном (кривая 1) и с формальдегидом (кривая 2). Этан является представителем трудно реагирующих веществ, формальдегид представляет вещества легко реагирующие. Использование численных значений α при данных A_0 позволяет провести как математический, так и графический анализ функций (1), (2), (3) и (4). На рис. 2 графически изображена зависимость первичного продукта V_k от A_0 с использованием α для этана (кривая 1) и α для формальдегида (кривая 2).

На рис. 3 изображены зависимости первичного (кривая 1), квадратичного (кривые 2 и 3) и кубического (кривая 4) продуктов от A_0 .

Как из математического анализа формул (1), (2), (3) и (4), так и из вида кривых рис. 3 ясно видно различие первичных, квадратичных и кубических продуктов. Это различие заключается в том, что кривые квадратичных и кубических продуктов всегда имеют загиб при A_0 меньших, чем кривые первичных продуктов. В том случае, когда какой-то продукт реакции образуется как в результате первичной реакции, так и в результате квадратичной, т. е. смешанным, очевидно, что в интервале значений A_0 , при которых еще существует пропорциональная зависимость первичного продукта и уже наступил загиб кривой квадратичного продукта, зависимость конечной концентрации смешанного продукта будет описываться линейной функцией, т. е. на общей кривой должен быть прямолинейный участок, продолжение которого должно приводить не в начало координат, а на ось ординат, где отсекается отрезок, соответствующий величине концентрации квадратичного продукта.

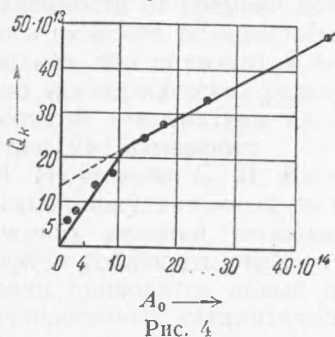


Рис. 4

На рис. 4 изображена теоретическая кривая смешанного продукта. Таким путем по виду кривых представляется возможным различать первичные продукты реакции от квадратичных даже в том случае, когда они получаются смешанными. Из сравнения формул (1) и (2) видно, что кривые вторичных продуктов будут иметь точно такой же вид, как и кривые первичных. Это понятно, если помнить, что для образования вторичных продуктов затрачивается только один атом кислорода, так же как и для первичных. Следовательно, по виду кривых вторичные продукты неотличимы от первичных. Первичные продукты от вторичных различаются по различному действию добавок молекулярного кислорода в зону реакции, где имеет место недостаток молекул кислорода, на выход продуктов реакции, так как согласно общей схеме первичные продукты образуются без участия молекул кислорода, вторичные же, наоборот, только с участием молекул кислорода.

Для построения опытных кривых, иллюстрирующих правильность теоретических выводов, можно использовать наши данные, опублико-

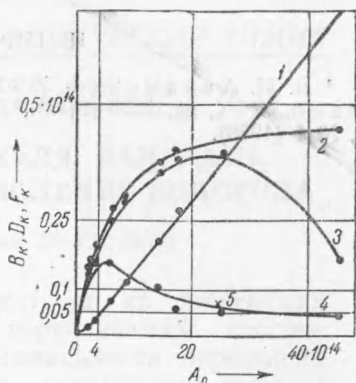


Рис. 3

