

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. РОЗЛОВСКИЙ

О КИНЕТИКЕ ТЕМНОВОЙ РЕАКЦИИ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ СМЕСИ  
И КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ЕЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 25 VII 1953)

Изучение фотохимического взаимодействия хлора с водородом позволило получить надежные сведения о механизме реакции (1) и установить, что в чередующихся реакциях продолжения цепи  $\text{Cl} + \text{H}_2$  и  $\text{H} + \text{Cl}_2$  первая является медленной определяющей стадией, требующей энергии активности в 6 ккал/моль. При темновой реакции начальные активные центры — атомы хлора — образуются за счет термической диссоциации хлора.

В дальнейшем была выдвинута (2, 3) весьма плодотворная идея, не получившая, однако, достаточного развития. Предполагается, что при протекании темновой реакции осуществляется равновесная диссоциация хлора, в результате чего концентрация его атомов может быть точно определена. Обозначим через  $t$  — время,  $n_i$  — концентрацию  $i$ -го компонента,  $k_{\text{Cl}_2} = n_{\text{Cl}_2} / \sqrt{n_{\text{Cl}_2}}$  — константу диссоциации хлора,  $k_1$  — константу скорости реакции  $\text{Cl} + \text{H}_2$ . Вышеизложенное дает для скорости суммарной реакции:

$$W = \frac{dn_{\text{HCl}}}{dt} = -2 \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} = 2k_{\text{Cl}_2} k_1 n_{\text{H}_2} \sqrt{n_{\text{Cl}_2}} \quad (1)$$

Обозначая  $1/2 k_{\text{Cl}_2} k_1 = k_w$ , полагая в уравнении (1)  $n_{\text{H}_2} = n_{\text{Cl}_2}$  (стехиометрическая смесь) и интегрируя, получаем:

$$\alpha = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2}^0} = \frac{1}{(k_w \sqrt{n_{\text{H}_2}^0} t + 1)^2} \quad (2)$$

где  $n_{\text{H}_2}^0$  — начальная концентрация водорода.

Принимая для соударений  $\text{Cl} + \text{H}_2$  средний эффективный поперечник  $\sigma = 2,5 \cdot 10^{-8}$  см и среднее значение скорости молекул  $\bar{v} = 2,2 \cdot 10^5$  см/сек (при  $T = 550^\circ \text{K}$ ), а вероятностный фактор реакции равным единице и используя значения констант диссоциации хлора по Б. Льюису и Г. Эльбе (4), мы нашли  $k_w = 6,3 \cdot 10^2 e^{-34650/RT}$ , т. е. эффективное значение энергии активации оказывается равным 34,7 ккал/моль.

А. М. Маркевич (5) измерял количество стехиометрической хлороводородной смеси, прореагировавшей за определенный промежуток времени. В табл. 1 приведены результаты нашего пересчета данных Маркевича; вычисленные значения  $k_w$  (выч) сопоставлены с экспериментальными  $k_w$  (эксп), определяемыми с помощью уравнения (2).

Как видно из табл. 1, при постоянной температуре ( $583^\circ$ ) величина  $k_w$  (эксп) сохраняет удовлетворительное постоянство в интервале изменения давления в 3,8 раза и времени реакции в 2 раза. Отношение

$T^{\circ}K$	$P$ , ата	$t$ , сек.	$\alpha$	$k_w(\text{эксп}) \cdot 10^{12}$	$k_w(\text{выч}) \cdot 10^{12}$	$\frac{k_w(\text{выч})}{k_w(\text{эксп})}$	$\eta$
542	0,1369	1560	0,254	0,654	6,68	10,2	1,28
543	0,1369	1560	0,274	0,606	7,04	11,6	1,28
562	0,1132	960	0,114	2,37	21,1	8,9	1,02
563	0,0813	600	0,337	1,65	22,2	13,5	1,54
564	0,1132	960	0,117	2,33	23,4	10,1	1,05
583	0,0308	300	0,274	6,89	64,5	9,3	1,25
583	0,0382	300	0,310	5,40	64,5	11,9	1,37
583	0,0515	360	0,179	6,64	64,5	9,7	1,14
583	0,0596	420	0,108	7,94	64,5	8,2	1,02
583	0,0816	300	0,250	4,63	64,5	13,9	1,28
583	0,0813	600	0,081	5,86	64,5	11,0	0,97
583	0,0837	600	0,074	6,14	64,5	10,5	0,99
583	0,1170	600	0,062	5,85	64,5	11,0	0,96
604	0,0554	300	0,093	13,10	180	13,2	1,03
605	0,0815	600	0,005	31,1	190	6,2	0,93
608	0,0553	300	0,021	34,1	224	6,8	0,92
624	0,0212	240	0,015	84,4	455	5,6	0,89
644	0,0104	130	0,127	57,1	1088	18,8	1,09
645	0,0104	130	0,139	53,2	1147	21,4	1,11
649	0,0130	130	0,141	47,1	1341	28,7	1,10

$k_w(\text{выч}) / k_w(\text{эксп})$  не обнаруживает систематического изменения в широком интервале изменения условий опыта. На рис. 1 изображена зависимость скорости реакции от температуры в координатах  $\lg k_w(\text{эксп}) (1/T)$ .

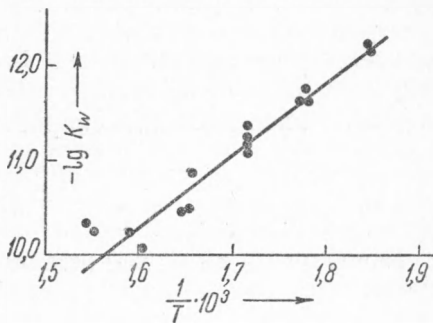


Рис. 1. Зависимость скорости реакции от температуры по данным Маркевича

Вычисленное из графика эффективное значение энергии активации  $A_{\text{эфф}}$  составляет 35,4 ккал/моль в соответствии с теоретическим значением  $A_{\text{эфф}} = 34,7$  ккал/моль.

Абсолютное значение  $k_w(\text{эксп})$  примерно в 10 раз меньше  $k_w(\text{выч})$ , причем это отношение в широком интервале изменения условий опыта сохраняет примерное постоянство. Такое расхождение нельзя считать значительным, учитывая произвольность значения  $\sigma$  и возможные погрешности при вычислении  $A_{\text{эфф}}$ . В дальнейшем, на основании данных

Маркевича, мы будем считать  $k_w = 118 e^{-35370 / RT}$ .

Из изложенного следует, что хлористый водород, даже в больших концентрациях, не оказывает тормозящего действия на реакцию и при ее протекании осуществляется равновесная термическая диссоциация хлора.

Насколько обосновано предположение о равновесной диссоциации хлора, позволяют судить следующие соображения. Так как реакции развития неразветвленной цепи не связаны с образованием и расходом активных центров, их концентрация в реагирующей смеси в отсутствие внешних источников не может превысить равновесную и может быть меньше таковой только за счет реакций обрыва цепей. При этом существенны реакции взаимодействия обоих активных центров с примесями и рекомбинация атомарного водорода. Скорости рекомбинации в реагирующем и не реагирующем газах одинаковы и должны отвечать равновесной диссоциации, если продолжительность пребывания смеси в реакторе достаточна. Следовательно, в отсутствие активных примесей,

обрывающих цепи в объеме, должна осуществляться равновесная диссоциация хлора, поскольку концентрация атомарного водорода невелика, а следовательно, и влияние его рекомбинации незначительно.

Маркевич измерял также разность температур у стенок и на оси цилиндрического реакционного сосуда, устанавливая этим методом гетерогенное зарождение активных центров. При взаимодействии бескислородных смесей скорость реакции практически постоянна по всему сечению сосуда. Для этого случая решение уравнения теплопроводности дает:

$$\Delta T = \frac{Wqr^2}{4\lambda}, \quad (3)$$

где  $W = 4k_w \sqrt{(n_{\text{H}_2}^0)^3} / (k_w \sqrt{n_{\text{H}_2}^0 t} + 1)^3$  — скорость реакции;  $q$  — ее тепловой эффект;  $r$  — радиус сосуда;  $\lambda$  — средний коэффициент теплопроводности смеси.

Полагая, что теплопроводность зависит от состава по линейному закону, получаем:

$$\frac{B}{\Delta T} = \frac{1}{k'} (k't + 1) [\varepsilon (k't + 1)^2 + 1], \quad (4)$$

$$\text{где } k' = k_w \sqrt{n_{\text{H}_2}^0}; \quad \varepsilon = \frac{2\lambda_{\text{HCl}}}{\lambda_{\text{H}_2} + \lambda_{\text{Cl}_2} - 2\lambda_{\text{HCl}}}; \quad B = \frac{2qr^2 n_{\text{H}_2}^0}{\lambda_{\text{H}_2} + \lambda_{\text{Cl}_2} - 2\lambda_{\text{HCl}}}.$$

В. И. Кокочавили<sup>(6)</sup> предлагает считать логарифм теплопроводности смеси линейной функцией логарифмов теплопроводности компонентов, что, повидимому, несколько точнее, однако сильно осложняет расчеты, погрешность же нашего упрощения вряд ли значительна.

Обработка результатов\* единственного приводимого Маркевичем опыта показывает, что величина  $\Delta T(k't + 1) [\varepsilon (k't + 1)^2 + 1]$ , которая, согласно (4), должна сохранять постоянное значение  $Bk'$ , за время от 15 до 550 сек. медленно уменьшается от 0,938 до 0,580, в то время как  $Bk' = 0,921$ . Это расхождение, очевидно, связано с неточностью линейной интерполяции теплоемкости смеси и погрешностью в определении  $k_w$ .

Основной критерий работы Маркевича  $\int \Delta T dt$ , определяемый им графически, также легко может быть вычислен. Из уравнения (4) следует:

$$\int_0^t \Delta T dt = \frac{B}{2} \ln \frac{(k't + 1)^2}{\varepsilon (k't + 1)^2 + 1}. \quad (5)$$

Равенство (5) удовлетворительно оправдывается для всех опытов Маркевича с чистой смесью, как это видно из табл. 1, в которой даны

значения  $\eta = \frac{\int \Delta T dt}{\frac{B}{2} \ln \frac{(k't + 1)^2}{\varepsilon (k't + 1)^2 + 1}}.$

Используя полученные данные о кинетике реакции, мы вычислили методом Д. А. Франк-Каменецкого<sup>(7)</sup> критические условия самовоспламенения стехиометрической смеси в цилиндрическом сосуде диаметром 4,4 см, к которому, повидимому, относятся результаты А. В. Загулина, исследовавшего этот процесс<sup>(8)</sup>. На рис. 2 приведены результаты вычисления; кривая 1 отвечает вычислению теплопроводности смеси по линейному закону, кривая 2 — по логарифмическому, кривая 3 изображает результаты опытов Загулина. Из графика следует,

\* Здесь и в дальнейшем значения теплопроводностей компонентов заимствованы нами у Маркевича и экстраполированы до нужных температур.

что вычисленные и экспериментальные абсолютные значения критических параметров довольно близки: различные методы вычисления теплопроводности смеси не приводят к существенному различию результатов. Температурный коэффициент из опытов Загулина при учете переменного предэкспоненциального множителя и порядке реакции, равном 1,5, отвечает эффективной энергии активации 21,9 ккал/моль, т. е. много меньше значений, определенных из кинетики реакции и ее механизма.

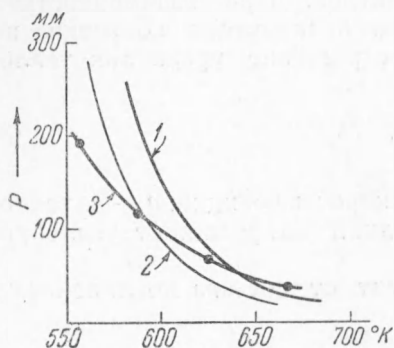


Рис. 2. Критические условия самовоспламенения стехиометрической хлороводородной смеси

Причина этой аномалии непонятна, однако вопрос о согласовании теоретической и экспериментальной величин температурного коэффициента для критических условий воспламенения вообще остается одним из слабых мест теории. Нам<sup>(9)</sup> приходилось отмечать для различных горючих смесей непостоянство температурного коэффициента в широком интервале температур, его противоречащую теории зависимость от состава смеси и состояния поверхности сосуда и ненормальное абсолютное значение.

Из уравнения Франк-Каменецкого следует, что для хлороводородной смеси

$$P_{кр} r^{4/3} = \text{const.} \quad (6)$$

В табл. 2 приведены результаты обработки опытов Загулина для смеси, содержащей 67%  $\text{Cl}_2$  при  $T = 667^\circ \text{K}$ , подтверждающие уравнение (6).

В. И. Кокочашвили показал, что для смесей  $\text{H}_2 + \text{Br}_2$ , имеющих аналогичную кинетику, положение минимума на кривой  $P_{кр} - \% \text{Cl}_2$  носит случайный характер. Это же справедливо и в нашем случае. Из уравнения Франк-Каменецкого следует, что для линейной зависимости теплопроводности от состава этот минимум должен соответствовать 71%  $\text{Cl}_2$ , для логарифмической зависимости 74%  $\text{Cl}_2$ , что находится в соответствии с результатами Загулина, наблюдавшего минимум примерно при 70%  $\text{Cl}_2$ .

Таблица 2

	$d = 2 \text{ r, см}$			
	1,32	2,1	3	4,4
$P_{кр}$ , мм рт. ст.	176	122	60	38
$P_{кр} d^{4/3}$	255	328	250	274

Институт физики и математики  
Академии наук Азерб. ССР

Поступило  
15 IV 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Семенов, Цепные реакции, 1934. <sup>2</sup> J. C. Morris, K. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., 61, 391, 396 (1939). <sup>3</sup> Я. Б. Зельдович, В. В. Воеводский, Тепловой взрыв и распространение пламени в газах, 1947. <sup>4</sup> Б. Льюис, Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, 1948. <sup>5</sup> А. М. Маркевич, ЖФХ, 22, 941 (1948). <sup>6</sup> В. И. Кокочашвили, ЖФХ, 23, 21 (1949). <sup>7</sup> Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, 13, 738 (1939). <sup>8</sup> А. В. Загулин, ЖФХ, 4, 92 (1933). <sup>9</sup> А. И. Розловский, ЖФХ, 20, 33 (1946).