

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ РЕАКЦИИ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА

1. КИНЕТИКА РЕКОМБИНАЦИИ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА
В ПРИСУТСТВИИ H_2O , He, Ar

Ф. А. ГРИГОРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 12 XI 1979

Методом ЭПР в струе изучена кинетика рекомбинации атомарного водорода в присутствии H_2O , He, Ar при 297 и 393°K. Константы гомогенной рекомбинации атомарного водорода при 297°K равны

$$K^{H_2O} = (28,0 \pm 6,0) \cdot 10^{-32} \text{ см}^6/\text{молек}^2 \cdot \text{сек},$$

$$K^{He} = (1,30 \pm 0,20) \cdot 10^{-32} \text{ см}^6/\text{молек}^2 \cdot \text{сек},$$

$$K^{Ar} = (2,16 \pm 0,30) \cdot 10^{-32} \text{ см}^6/\text{молек}^2 \cdot \text{сек}.$$

Описан метод изучения кинетики одновременно протекающих квадратичной и линейной рекомбинации атомов в струе.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылок 17.

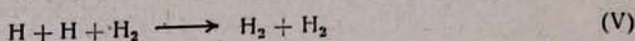
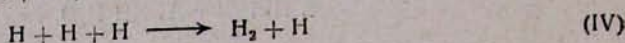
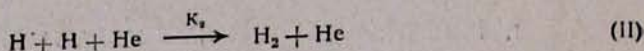
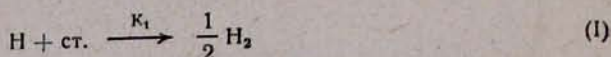
Изучение эффективности различных частиц как третьих тел при гомогенной рекомбинации атомарного водорода имеет большое практическое значение, т. к. атомарный водород является активным центром во многих важных цепных процессах. Реакции гомогенной рекомбинации атомарного водорода были предметом многочисленных исследований [1—12]. Большинство имеющихся в литературе данных относится в основном к высокотемпературной области.

В настоящей работе методом ЭПР в струе изучена кинетика гомогенной и гетерогенной рекомбинации атомарного водорода в присутствии H_2O , He, Ar при 297 и 393°K, а также описан метод изучения кинетики одновременно протекающих квадратичной и линейной рекомбинации атомов в струе.

Экспериментальная часть

Опыты проводились на струевой вакуумной установке в сочетании со спектрометром ЭПР 2М. Атомарный водород получался в струе H_2 , сильно разбавленной гелием или аргоном при помощи высокочастотного разряда (ВЧ генератор ДКВ-2М). Из зоны разряда газ через сопло по-

ступал в зону реакции, куда через боковое сопло подавался He или Ar из колб вакуумной установки. Конец реакционной трубки проходил через цилиндрический резонатор спектрометра ЭПР, где и измерялась концентрация атомарного водорода. Схема установки аналогична описанной в [12]. В этих условиях в реакторе протекают следующие элементарные реакции:



Реакции (IV) и (V) практически никакой роли не играют из-за малой концентрации H и H₂ по сравнению с He. При условии малой продольной диффузии, когда [13]

$$\frac{K_2 \cdot [\text{H}] \cdot [\text{He}]}{V^2} \cdot D \ll 1$$

кинетика расхода атомов описывается уравнением

$$-\frac{d[\text{H}]}{dt} = K_1[\text{H}] + K_2[\text{H}]^2 \cdot [\text{He}] \quad (\text{I})$$

где [H] и [He] — концентрации атомов H и He, соответственно; K₁ и K₂ — константы скоростей реакций первого и второго порядка; t — время реакции; V — линейная скорость струи; D — коэффициент продольной диффузии.

Интегрируя уравнение (1) при граничных условиях t=0, [H] = [H]_{t=0}, получим

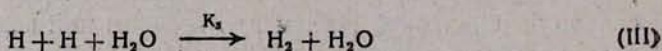
$$[\text{H}]^{-1} = [\text{H}]_{t=0}^{-1} \exp(K_1 \cdot t) + K_1^{-1} \cdot K_2 \cdot [\text{He}] \cdot [\exp(K_1 \cdot t) - 1] \quad (\text{2})$$

где [H]_{t=0} и [H] — концентрации атомарного водорода на входе в зону реакции и в конце реактора (в резонаторе), соответственно.

Из выражения (2) видно, что, если поддерживать постоянным время реакции и концентрацию [He] ≫ [H] и варьировать [H]_{t=0} при постоянном давлении, то [H]⁻¹ должна линейно зависеть от [H]_{t=0}⁻¹.

Таким образом, линейная зависимость [H]⁻¹ от [H]_{t=0}⁻¹ должна служить показателем согласия между экспериментом и уравнением (2), при этом наклон прямой tg α = exp(K₁ · t), откуда можно вычислить K₁, а из отрезка, отсекаемого от оси ординат, легко вычислить K₂.

Если к смеси H + He с бокового сопла добавлять H₂O, то нужно учитывать также следующую реакцию



В этом случае кинетика описывается уравнением

$$[H]^{-1} = [H]_{t=0}^{-1} \cdot \exp(K_1^{H_2O} \cdot t) + \frac{K_2[He] + K_3[H_2O]}{K_1^{H_2O}} [\exp(K_1^{H_2O} \cdot t) - 1] \quad (3)$$

где K_3 — константа гомогенной рекомбинации атомарного водорода, когда третьим телом является H_2O ; $K_1^{H_2O}$ — константа гетерогенной рекомбинации H в присутствии H_2O .

Зная K_2 , из линейной зависимости $[H]^{-1}$ от $[H]_{t=0}^{-1}$ легко определить $K_1^{H_2O}$ и K_3 .

Варьирование $[H]_{t=0}$ производилось изменением доли H_2 , подаваемого в разряд. Специальными опытами было показано, что при наших условиях разряд обеспечивает практически полную диссоциацию H_2 , следовательно, концентрацию атомов на входе в зону реакции можно вычислить по выражению

$$[H]_{t=0} = 0,97 \frac{10^{19}}{T} \cdot p \cdot 2 \cdot f_{H_2} \cdot \frac{W}{\sum W}$$

где P — давление, тор; T — абсолютная температура; f_{H_2} — мольная доля H_2 , подаваемого в разряд; W — объемная скорость газов, подаваемых из разряда в реактор; $\sum W$ — общая объемная скорость газов в реакторе.

В каждой серии опытов варьировалось только количество H_2 , причем суммарное количество He и H_2 поддерживалось постоянным. Постоянными поддерживались также давление в зоне реакции и количество He (Ar) или H_2O и He (Ar), добавленных в струю атомов H . Это обеспечивало постоянство времени реакции в каждой серии опытов. Концентрация атомарного водорода измерялась ЭПР спектрометром.

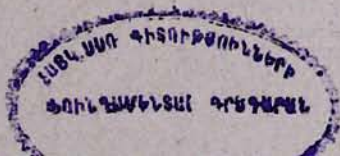
При небольших мощностях СВЧ поля концентрация атомарного водорода, как известно, пропорциональна относительной интенсивности линии в спектре ЭПР, т. е.

$$[H] = C_1 \cdot I$$

где I — относительная интенсивность, C_1 — коэффициент пропорциональности.

Для определения C_1 были проведены добавочные эксперименты по гетерогенной рекомбинации по методике, приведенной в [14, 15].

Используемые в опытах He или смесь паров двукратно дистиллированной H_2O с He добавлялись из колб. Система с магнитным клапаном и обратной связью обеспечивала постоянный расход паров H_2O , который измерялся по падению давления в колбе. Скорость подачи H_2 с He , а также концентрация H_2 в смеси регулировались вентилями и определялись реометрами. Использовались электролитический водород, аргон и гелий марки «ч». А (с суммарным содержанием O_2 и N_2 меньше 0,013%). Линейную скорость струи варьировали от 2 до 6 м/сек в различных сериях опытов. Цилиндрический кварцевый реактор с диаметром 1 см, а



также секция разряда обрабатывались плавиковой кислотой. Давление измерялось мембранным манометром с точностью 10^{-3} тор. В различных сериях опытов давление колебалось от 0,5 до 1 тор. Количество атомарного водорода на входе в зону реакции варьировалось от $0,1 \cdot 10^{14}$ до $1,2 \cdot 10^{14}$ молек/см². В различных сериях опытов количество H₂O колебалось от $0,5 \cdot 10^{14}$ до $6 \cdot 10^{14}$ молек/см³.

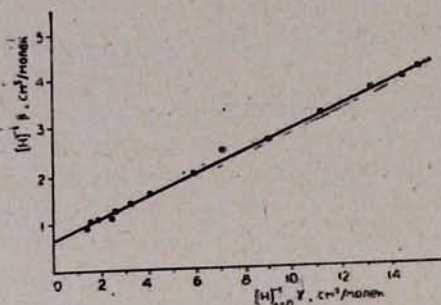


Рис. 1. Зависимость $[H]^{-1}$ от $[H]_{t=0}^{-1}$ при $T=297^\circ\text{K}$, когда третье тело He. $\beta=0,67 \cdot 10^{15}$, $\gamma=0,52 \cdot 10^{15}$.

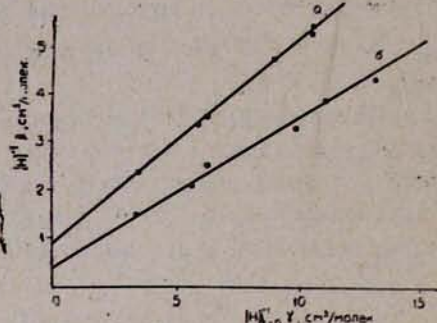


Рис. 2. Зависимость $[H]^{-1}$ от $[H]_{t=0}^{-1}$ при $T=297^\circ\text{K}$, когда третье тело Ag (а) и H₂O (б). $\beta=0,70 \cdot 10^{15}$, $\gamma=0,61 \cdot 10^{15}$.

Как видно из рис. 1, в условиях наших опытов $[H]^{-1}$ зависит от $[H]_{t=0}^{-1}$ линейно в полном согласии с уравнением (1). Из этой зависимости вычислены константы гетерогенной рекомбинации K_1^{He} и гомогенной рекомбинации атомов H, когда третье тело He. На рис. 2 приведена зависимость $[H]^{-1}$ от $[H]_{t=0}^{-1}$, когда к смеси добавлялись Ag (а) и H₂O с аргоном (б). Коэффициент гетерогенной рекомбинации атомов водорода γ_H вычисляли по формуле

$$\gamma_H = \frac{dK_1}{V}$$

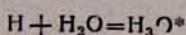
где d — диаметр реакционного сосуда, V — средняя тепловая скорость атомов H [16]. Значения γ_H , K_2 , K_3 приведены в таблице, из которой видно, что молекула H₂O в 13 раз эффективнее, чем молекула Ag. Это

Таблица

T, °K	$K \cdot 10^{32}, \text{ см}^6/\text{молек}^2 \cdot \text{сек}$ $\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}^*$			$\gamma \cdot 10^5$ $\text{H} + \text{ст.} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$		
	He	Ag	H ₂ O	He	Ag	H ₂ O
297	1,30	2,16	28,0	0,83	0,83	1,3
393	1,10	1,90	22,0	7,25	7,25	11,3

* M=He, Ag, H₂O

объясняется тем, что в этом случае возможно, как указывал Семенов [16], своеобразное химическое взаимодействие с образованием долгоживучего промежуточного комплекса.



В работе [17] теоретически доказано существование радикала H_2O с барьером инверсии 2 ккал/моль. Из таблицы видно также, что вероятность гетерогенной рекомбинации атомов H в присутствии H_2O больше, чем в присутствии Ar . Одно из возможных объяснений катализирующего действия H_2O —образование промежуточного комплекса H_3O^* на поверхности реакционного сосуда. Эти данные хорошо согласуются с литературными [1, 9, 10, 12].

ԱՏՈՄԱԿԱՆ ՋՐԱԾՆԻ ԷԼԵՄԵՆՏԱՐ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

1. ԱՏՈՄԱԿԱՆ ՋՐԱԾՆԻ ՌԵԿՈՄԲԻՆԱՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ H_2O , He , Ar -Ի ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Յ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

ԷՊՌ մեթոդով ուսումնասիրված է ատոմական ջրածնի ռեկոմբինացիայի կինետիկան H_2O , He , Ar -ի ներկայությամբ 297° և $393^\circ K$ ջերմաստիճաններում: Ատոմական ջրածնի համոգեն ռեկոմբինացիայի արագության հաստատունը $297^\circ K$ հավասար է՝

$$K^{H_2O} = (28 \pm 6) \cdot 10^{-32} \text{ սմ}^6 \cdot \text{մոլեկուլ}^{-2} \cdot \text{վրկ}^{-1}$$

$$K^{He} = (1,30 \pm 0,2) \cdot 10^{-32} \text{ սմ}^6 \cdot \text{մոլեկուլ}^{-2} \cdot \text{վրկ}^{-1}$$

$$K^{Ar} = (2,16 \pm 0,3) \cdot 10^{-32} \text{ սմ}^6 \cdot \text{մոլեկուլ}^{-2} \cdot \text{վրկ}^{-1}$$

Նկարագրված է ատոմների միաժամանակ ընթացող գծային և քառակուսային ռեկոմբինացիայի կինետիկայի ուսումնասիրման մեթոդ:

THE ELEMENTARY REACTIONS OF ATOMIC HYDROGEN

I. THE RECOMBINATION KINETICS OF ATOMIC HYDROGEN IN THE PRESENCE OF H_2O , He , Ar

F. G. GRIGORIAN

The recombination kinetics of atomic hydrogen in the presence of H_2O , He , Ar at 207° and $397^\circ K$ has been investigated by means of the ESR method.

The homogeneous recombination rate constant of atomic hydrogen at $297^\circ K$ was found to be

$$K^{\text{H}_2\text{O}} = (28 \pm 6) \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \cdot \text{molecul}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$K^{\text{He}} = (1.30 \pm 0.2) \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \cdot \text{molecul}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$K^{\text{Ar}} = (2.16 \pm 0.3) \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \cdot \text{molecul}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$$

A method of simultaneous first and second order recombination kinetics of atoms has been described.

ЛИТЕРАТУРА

1. *F. S. Larkin*, Can. J. Chem., **46**, 1005 (1968); *F. S. Larkin, B. A. Thrush*, Disc. Farad. Soc., **37**, 112 (1964); *F. S. Larkin, B. A. Thrush*, 10th Combust. Symp. 1965, 397.
2. *G. B. Skinner, G. H. Ringrose*, J. Chem. Phys., **42**, 2190 (1965).
3. *G. Dixon-Lewis, M. M. Sutton, A. Williams*, Disc. Farad. Soc., **33**, 205 (1962).
4. *E. M. Bulewicz, C. G. James, T. M. Sugden*, Proc. Roy. Soc., A-235, 89 (1956).
5. *E. M. Shhott*, Trans. Farad. Soc., **54**, 2869 (1958).
6. *R. J. McAndrew*, J. Chem. Phys., **45**, 385 (1966).
7. *W. E. Kaskan*, Combns. Flam., **2**, 229 (1959).
8. *Ф. А. Григорян*, II республиканское совещание по химии, Тезисы докладов, Изд. ВГУ, Ереван, 1973, стр. 40.
9. *R. E. Roberts, R. B. Bernstein, C. E. Curtis*, J. Chem. Phys., **50**, 5163 (1969).
10. *H. Eberlus, K. Hoyerman, H. Wagner*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **73**, 962 (1969).
11. *В. В. Азатян, Р. Р. Бородулин, Е. И. Интезарова*, ДАН СССР, **856**, 213 (1973).
12. *В. В. Азатян, С. Б. Филипов, Л. Б. Романович*, Кин. и кат., **9**, 1188 (1968).
13. *J. E. Bennett, D. B. Blakmore*, Proc. Roy. Soc., A-305, 553 (1968).
14. *В. В. Азатян, Ф. А. Григорян, С. Б. Филипов*, Кин. и кат., **13**, 1389 (1972).
15. *Ф. А. Григорян*, канд. дисс., ЕГУ, Ереван, 1975.
16. *Н. Н. Семенов*, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
17. *R. A. Cangi, R. F. W. Bader*, Chem. Phys. Lett., **11**, 216 (1971).