

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 541.124

Академик И. А. Варданян

Критические явления при гетерогенном взаимодействии радикалов CH_3O_2 с органическим соединением

(Представлено 19/III 2012)

Ключевые слова: колебания, радикал, поверхность, метан, цепной механизм.

Ранее [1-3] при изучении реакции пероксидных радикалов с метаном и ацетальдегидом на TiO_2 и NH_4NO_3 , нанесенных на внутреннюю поверхность капиллярных стеклянных реакторов, при низких давлениях в условиях потока исходных веществ и продуктов превращения было обнаружено удивительное явление размножения радикалов, приписанное дополнительному расходованию молекулярного продукта по цепному разветвленному механизму на твердой поверхности вышеуказанных соединений. Однако в ходе изучения зависимости изменения количества радикалов от количества поданного органического соединения было обнаружено и другое явление, не нашедшее пока объяснения. Помимо того что количество радикалов в определенных условиях превышало исходное, наблюдалось и изменение количества радикалов в зависимости от количества поданного органического соединения. Причем эта зависимость носила колебательный характер.

В настоящей работе сделана попытка дать объяснение этому феномену. На рис.1 приведена зависимость изменения количества радикалов от количества поданного метана и ацетальдегида на поверхности TiO_2 (рутил). Поверхность создавалась обработкой внутренней поверхности капиллярного реактора 10%-ной водной суспензией TiO_2 .

Как видно из рисунка, эта зависимость носит весьма сложный характер. Она состоит из четырех областей: *a*, *b*, *v*, *z*. Области *a* и *v* характеризуются расходом радикалов, а области *b* и *z* – возрастанием количества радикалов вплоть до значений, превышающих исходное количество радикалов.

Данные исследований [1-3] свидетельствуют о том, что наряду с рас-

ходованием CH_3O_2 в результате реакции



происходит разветвление цепей на поверхности вследствие гетерогенного радикального распада гидропероксида метила. Это приводит к дополнительному расходу метана и увеличению количества пероксидных радикалов. В каждой из вышеуказанных областей кроме продолжения, разветвления цепей имеет место и их гибель.

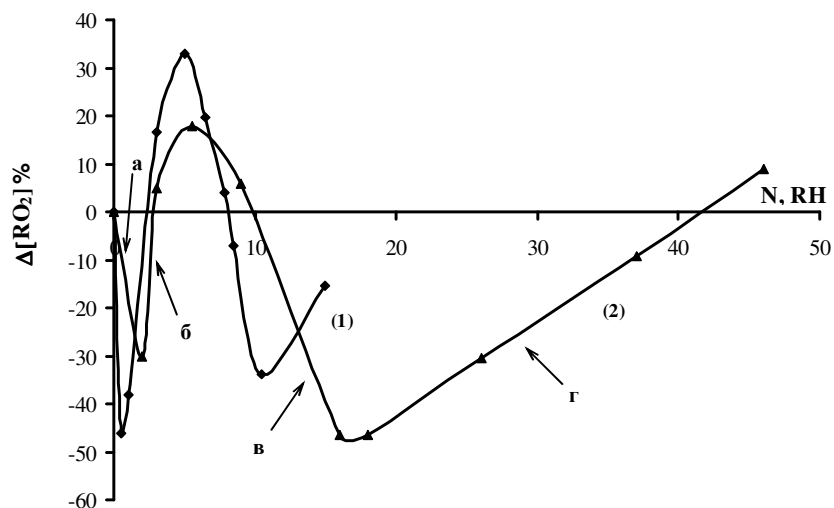


Рис.1. Зависимость разницы между текущим и начальным количеством радикалов ($\Delta[\text{RO}_2]$) от начального количества ацетальдегида (кривая 1) и метана (кривая 2). ($N \times 1.6 \times 10^{16}$ молекул) при 293 К, TiO_2 .

Наряду с колебательным характером этой зависимости обращает на себя внимание резкое изменение количества радикалов при маленьком изменении количества поданного метана в экстремальных точках. Такой критический характер этой зависимости может быть связан с изменением конкуренции стадий разветвления и рекомбинации радикалов на поверхности. Амплитуда колебаний меняется с увеличением количества метана. Подобная же картина наблюдается и при изучении взаимодействия пероксидных радикалов с метаном на поверхности NH_4NO_3 (рис. 2). Поверхность создавалась ее обработкой 10%-ным водным раствором NH_4NO_3 . Для сравнения на рисунке приведены также подобные данные, полученные в случае TiO_2 . Как видно, при увеличении молярной доли кислорода в веществе, на поверхности которого изучается реакция, амплитуда колебаний возрастает.

В пределах опытных значений количеств органического соединения расход радикалов сменяется возрастанием их количества. Резкое уменьшение количества радикалов при сравнительно небольшом изменении количества метана говорит об имеющем место отрицательном взаимодей-

ствии цепей. Если при очень малых количествах метана рекомбинация радикалов происходит по линейному закону, то с увеличением количества метана существенную роль начинает играть квадратичная рекомбинация радикалов.

Кстати, в работе [4] в качестве стадии гибели цепей при фотоокислении ацетальдегида рассматривается квадратичная рекомбинация радикалов HO_2 с RCO_3 на поверхности TiO_2 , приводящая к образованию пероксикислоты и O_2 .

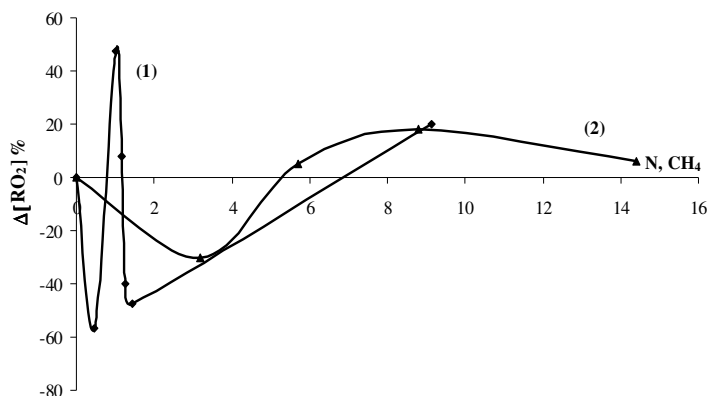


Рис. 2. Зависимость разницы между текущим и начальным количеством радикалов ($\Delta[\text{RO}_2]$) от начального количества метана. ($N \times 1.6 \times 10^{16}$ молекул) при 293 К. Кривые: 1 – NH_4NO_3 , 2 – TiO_2 .

Если рассматривать поведение системы на приведенном рисунке справа налево, то очевидно, что уменьшение количества метана приводит к уменьшению количества радикалов, затем к его возрастанию и затем снова к его падению. Причем в области малых количеств органического соединения небольшое его изменение переводит процесс из одного режима в другой: из режима размножения радикалов в режим расходования и наоборот. Такое может произойти также при взаимодействии пероксидных радикалов с органическим соединением во времени в ходе расходования молекулярного реагента. Подобное поведение практически может носить повторяющийся характер. Фактически налицо колебательный процесс.

Ранее [5-7] осцилляции, наблюдаемые в цепных вырожденно-разветвленных процессах газофазного окисления ацетальдегида и метана, объяснялись нами существованием отрицательной обратной связи с учетом гетерогенных радикальных стадий с участием радикалов RO_2 и ингибитора – формальдегида, а также с учетом заполнения поверхности, влияющего на скорость гетерогенной гибели радикалов. В зависимости от соотношения скоростей вышеуказанных стадий и стадии разветвления цепей

реализуется затухающий, автоколебательный или самоускоряющийся процесс. В данном случае мы имеем дело с цепным процессом, инициируемым на поверхности стадией (1). Отрицательная обратная связь может быть обусловлена как вышеуказанным, так и квадратичной рекомбинацией радикалов на поверхности.

В пользу наших представлений, рассмотренных на примере метана, свидетельствуют также и данные, полученные на поверхности TiO_2 в случае ацетальдегида и представленные на рис.1, из которого видно, что не только природа поверхности, но также и природа органического соединения влияет на характер и амплитуду колебаний. В случае хорошо адсорбирующегося соединения – ацетальдегида изменения носят более резкий характер, а амплитуда больше.

Обобщая, можно отметить, что полученные экспериментальные данные демонстрируют не только возможность цепного разветвленного процесса на поверхности и осуществления отрицательной обратной связи, но и наличие критических явлений, приводящих к периодически повторяющимся разным режимам процесса.

Институт химической физики им. А. Нобеля РАН

Академик И. А. Варданян

Критические явления при гетерогенном взаимодействии радикалов CH_3O_2 с органическим соединением

На основании изучения взаимодействия пероксидных радикалов с ацетальдегидом и метаном на различных твердых поверхностях было установлено, что этот процесс, протекающий по цепному разветвленному механизму, имеет колебательный характер. Указанное явление объясняется наличием отрицательной обратной связи с участием пероксидных радикалов.

Ակադեմիկոս Ի. Ա. Վարդանյան

Կրիտիկական երևույթները CH_3O_2 ռադիկալների օրգանական միացության հետ հետերոգեն փոխազդեցության ընթացքում

Անալիզի ենթարկելով գերօքսիդային ռադիկալների փոխազդեցությունը ացետալդեհիդի և մեթանի հետ տարբեր պինդ մակերևույթների վրա՝ եզրակացություն է արվել, որ այդ շղթայական ճյուղավորված մեխանիզմով ընթացող պրոցեսը ունի տատանողական բնույթ:

Նշված երևույթը բացատրվել է գերօքսիդային ռադիկալների մասնակցությամբ, բացասական հետադարձ կապի գոյությամբ:

Academician I. A. Vardanyan

**Critical Phenomena at Heterogeneous Interaction of CH_3O_2 Radicals
with Organic Compound**

On the basis of the study of heterogeneous interaction of peroxy radicals with acet-aldehyde and methane on different surfaces it was shown that this chain branching process has an oscillation behavior. The explanation of this phenomenon is given assuming the existence of negative feedback with the participation of peroxy radicals.

Литература

1. *Jalali H.A., Manucharova L.A., Tsarukyan S.V., Vardanyan I.A.* - Russian Journal of Phys. Chem. A. 2011. V. 85. N 3. P.553-556.
2. *Варданян И. А., Манучарова Л. А., Джалали Х. А., Царукян С. В.* - Хим. журнал Армении. 2012. Т. 65. N 1. С. 132-136.
3. *Арустамян А. М., Манучарова Л. А., Джалали Х. А., Варданян И. А.* - ДНАН РА. 2012. Т.112. N 2. С.
4. *Jenkins C.A., Murphy D.M.* - J. Phys. Chem. B. 1999. V.103. P. 1019-1026.
5. *Vardanyan I. A., Manucharova L. A., Tsarukyan S. V.* In: 19th International symposium on gas kinetics. France, Orleans. 2006. P. 232-234.
6. *Vardanyan I. A., Manucharova L. A., Tsarukyan S. V.* - Asme Ati Conf. Energy: production, distribution and conservation. Proceedings. Italy, Milan. 2006. N 34.V. 2. P. 915- 921.
7. *Малхасян Руб.Т., Эксузян Ш.Р., Варданян И.А.* - ДНАН РА. 2006. Т.106. N 3. С. 252-257.