

цесса, установленное экспериментально [2, 3], математически осуществляется изменением значений констант скорости.

На основании экспериментальных данных на более активной поверхности (NH_4NO_3) принималось, что константы скорости радикальных стадий выше, а на менее активной поверхности (NaCl) меньше, чем в исходном варианте (TiO_2). Что касается стадии гетерогенной гибели радикалов, то картина обратная. Ниже приводится гетерогенная модель:

Приближение	Лэнгмюра–Хиншельвуда	Ридила–Или
1. $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{R}$	$k_1 = 4 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{част.с}$	$k_1 = 1 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{част.с}$
2. $\text{R} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2$	$k_2 = 10^{-4} \text{ см}^2/\text{част.с}$	$k_2 = 10^{-9} \text{ см}^3/\text{част.с}$
3. $\text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	$k_3 = 10^8 - 10^{13} \text{ см}^2/\text{част.с}$	$k_3 = 10^8 - 10^{13} \text{ см}^2/\text{част.с}$
4. $\text{OH} + \text{RH} \rightarrow \text{R} + \text{H}_2\text{O}$	$k_4 = 5 \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{част.с}$	$k_4 = 10^{-10} \text{ см}^3/\text{част.с}$
5. $\text{CH}_3\text{O} + \text{RH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{R}$	$k_5 = 2 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{част.с}$	$k_5 = 2 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{част.с}$
6. $\text{RO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}$	$k_6 = 4 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{част.с}$	$k_6 = 10^{-1} \text{ см}^3/\text{част.с}$
7. $\text{ROOH} \rightarrow \text{RO} + \text{OH}$	$k_7 = 10^8 - 10^{13} \text{ см}^2/\text{част.с}$	$k_7 = 10^8 - 10^{13} \text{ см}^2/\text{част.с}$
8. $\text{RO} + \text{RH} \rightarrow \text{ROH} + \text{R}$	$k_8 = 2 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{част.с}$	$k_8 = 2 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{част.с}$
9. $\text{RO}_2 \rightarrow \text{P}$ (продукт)	$k_9 = 10^4 \text{ с}^{-1}$	$k_9 = 10^3 \text{ с}^{-1}$
10. $\text{RO}_2 \rightarrow (\text{RO}_2)_d$ ↗	$k_{10} = 2 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$	$k_{10} = 2 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$
11. $\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow (\text{CH}_3\text{O}_2)_d$ ↗ ↘	$k_{11} = 2 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$	$k_{11} = 2 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$

Расчеты проводились с помощью программы VALKIN [5] на основе ROW-4. Значения констант скорости приведены согласно [6]. Начальные условия: $T = 300\text{K}$, приближение Лэнгмюра–Хиншельвуда: $[\text{CH}_3\text{O}_2]_0 = 3 \times 10^{11}$, $[\text{RH}]_0 = 10^{12}$, $[\text{O}_2]_0 = 10^{12}$ частиц/см³; приближение Ридила–Или: $[\text{CH}_3\text{O}_2] = 1 \times 10^{14}$ частиц/см², $[\text{RH}] = 1 \times 10^{16}$, $[\text{O}_2] = 1 \times 10^{16}$ частиц/см³.

В случае NH_4NO_3 принималось, что константы скорости радикальных стадий в 10 раз больше, чем в случае TiO_2 , а гетерогенной гибели радикалов – в 10 раз меньше. Что касается солевой поверхности NaCl , то константы скорости радикальных стадий в 10 раз меньше, чем в случае TiO_2 , а гетерогенной гибели – в 10 раз больше. Ясно, что порядок увеличения или уменьшения констант в количественном аспекте носит несколько произвольный характер, но в качественном аспекте точно отражает экспериментальную картину.

На рис. 1 и 2 приведены кинетики расходования RH и радикалов CH_3O_2 в зависимости от природы поверхности в случае TiO_2 , NH_4NO_3 и NaCl .

Как видно из сравнения кинетических кривых на рис. 1, наибольшая скорость расходования RH наблюдается на поверхности NH_4NO_3 . При $t = 10^{-6}\text{с}$ количество израсходованного RH составляет 99%, в то время как в случае TiO_2 и NaCl – 29.4 и 2.5% соответственно (в последнем случае ничтожно мало). Подобная картина наблюдается и в случае радикалов CH_3O_2 (рис. 2). В эксперименте [1 – 3] также наибольшая скорость расходования радикалов имеет место на поверхности NH_4NO_3 , а наименьшая – на поверхности NaCl .

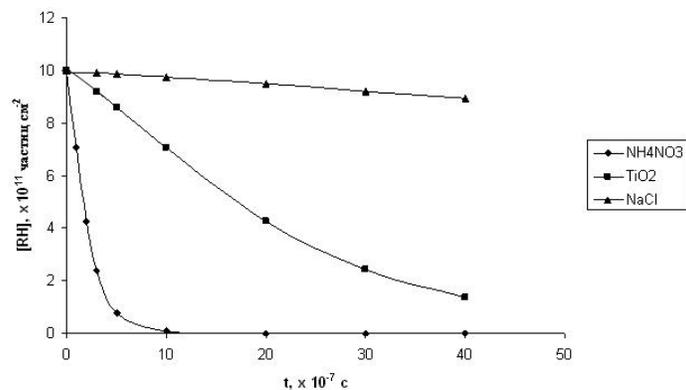


Рис. 1. Кинетика расхождения RH.

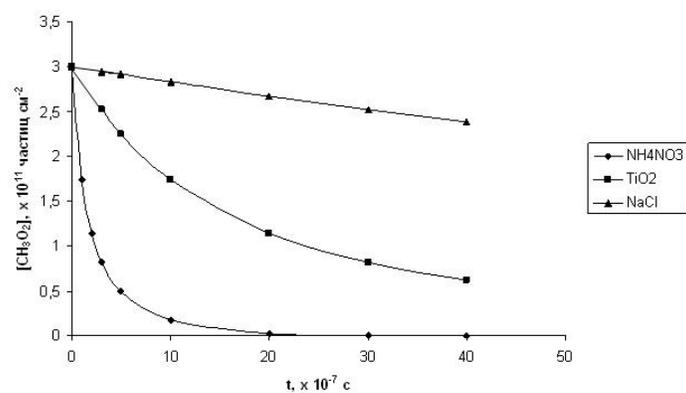


Рис. 2. Кинетика расхождения радикалов CH₃O₂.

На рис. 3 приведена кинетика накопления радикалов RO₂ в зависимости от типа поверхности. На поверхности NH₄NO₃ уже при t = 3 × 10⁻⁷ с концентрация радикалов достигает максимума, превосходя исходные значения концентрации радикалов CH₃O₂ примерно в 1.4 раза. В случае NaCl она ничтожно мала, при более глубоких превращениях исходных реагентов в интервале изученных времен [RO₂] тем не менее не превышает 25% от исходной концентрации радикалов.

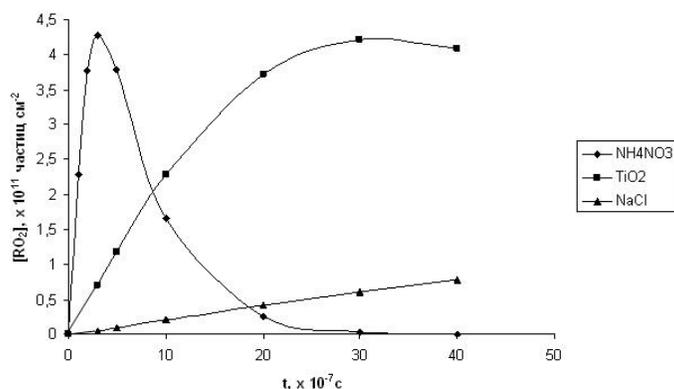


Рис. 3. Кинетика накопления радикалов RO_2 .

Сопоставив эти данные с данными, приведенными на рис. 1 и 2, становится очевидным, что действительно на поверхности NH_4NO_3 в значительных количествах образуются радикалы RO_2 и несколько меньше на TiO_2 . Поэтому больше будет количество десорбированных радикалов RO_2 , которые, накладываясь на количество непрореагировавших радикалов CH_3O_2 , могут в сумме превысить исходное количество радикалов CH_3O_2 .

На рис. 4 представлена кинетика накопления суммы радикалов $([CH_3O_2]_d + [RO_2]_d)$. Как видно из рисунка, в случае NH_4NO_3 уже при 5×10^7 с концентрация десорбированных пероксидных радикалов превышает исходную концентрацию радикалов CH_3O_2 . В случае TiO_2 это наблюдается при $t = 4 \times 10^6$ с. В случае $NaCl$ в изученном интервале времен $([CH_3O_2]_d + [RO_2]_d)$ она намного ниже исходной.

Информация о десорбированных пероксидных радикалах представляет интерес, поскольку в эксперименте [1 – 3] за процессом следят по поведению радикалов в газовой фазе после прохождения реагирующей смеси через капиллярный реактор с соответствующим покрытием в условиях, исключающих гомогенные реакции. Ясно, что превышение количества радикалов после реактора и расходования части исходных радикалов возможно только при дополнительном расходовании органического соединения с образованием новых пероксидных радикалов. Поскольку возможности кинетического метода вымораживания радикалов в сочетании со спектрометром ЭПР [7], использованного в эксперименте, ограничены, то разделить пероксидные радикалы разного типа практически не удается и регистрируется сумма радикалов.

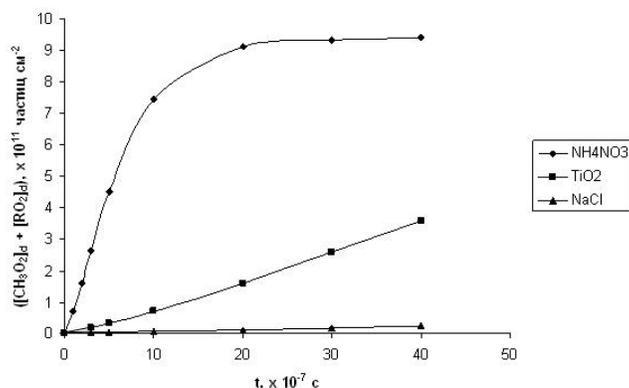


Рис. 4. Кинетика накопления суммы радикалов $([CH_3O_2]_d + [RO_2]_d)$.

Как видно из полученных данных, модель описывает экспериментально наблюдаемую разницу в поведении процесса на разных поверхностях. В зависимости от скорости радикальных стадий могут быть те или иные скорости процесса в целом. Фактически и в случае солей NaCl и KCl эта модель работает. При этом отсутствие видимого размножения радикалов связано с тем, что скорости радикальных стадий малы, а гибель радикалов значительна. Цепной процесс возможен и на NaCl, только он не проявляется в эксперименте в доступных измерению количествах.

Влияние природы поверхности, рассмотренное нами в приближении Лэнгмюра–Хиншельвуда, качественно хорошо согласуется с экспериментом. Представляло интерес проанализировать эту возможность в приближении Ридила–Или. С этой целью в таблице приведены также соответствующие константы скорости отдельных стадий.

Расчеты показали, что и в этом случае возможно превышение количества пероксидных радикалов по сравнению с исходным. Что касается рассмотрения влияния типа поверхности, то математическое выражение его изменения подобно выше использованному.

На рис. 5 представлена кинетика процесса в приближении Ридила–Или. Как видно из рисунка, наибольшие скорости расходования реагентов наблюдаются на NH₄NO₃ и TiO₂. Причем скорость расходования RH выше, чем CH₃O₂, т.е. процесс носит многостадийный характер. Из сравнения данных, полученных в обоих приближениях, следует, что в качественном аспекте они одинаковы. На рис. 6 представлена кинетика накопления суммы радикалов $([CH_3O_2]_d + [RO_2]_d)$. В обоих приближениях наименьший выход в случае NaCl.

Как видно при том же подходе, и в случае приближения Ридила–Или уменьшение или увеличение соответствующих констант скорости радикальных стадий качественно одинаково влияет на процесс, что говорит о жизнеспособности модели и в приближении Ридила–Или.

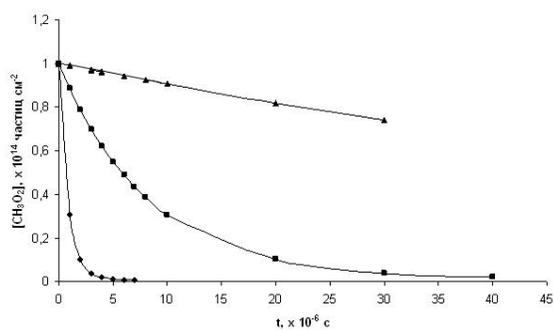
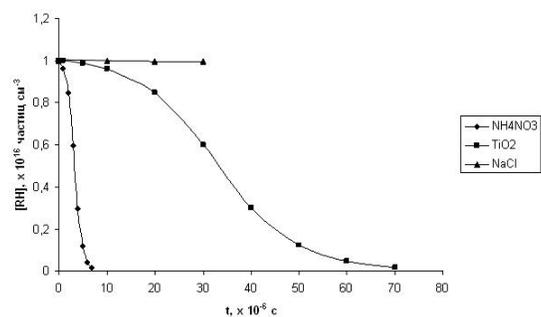


Рис. 5. Кинетика расходования RH и CH₃O₂ радикалов в зависимости от типа поверхности.

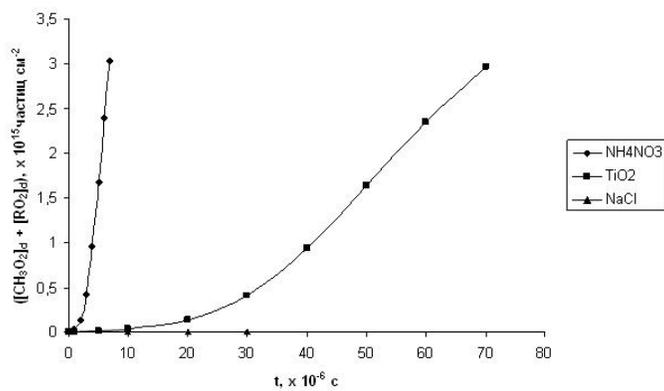


Рис. 6. Кинетика накопления суммы радикалов ($[\text{CH}_3\text{O}_2]_d + [\text{RO}_2]_d$).

Оценим параметр λ , характеризующий цепной процесс, в случае приближений Лэнгмюра–Хиншельвуда и Ридила–Или. Он определяется отношением числа израсходованных молекул RH на число прореагировавших

активных частиц – радикалов CH_3O_2 . В первом случае он порядка нескольких единиц, во втором случае больше (примерно в 2 раза). Поскольку концентрации реагентов в случае Ридила–Или значительно выше, то модель оказывается более чувствительной к количественному изменению констант скоростей. Однако в качественном аспекте картина та же.

Полученные данные свидетельствуют о том, что вышеуказанный подход позволяет объяснить экспериментально наблюдаемые кинетические закономерности и особенности процесса в зависимости от природы поверхности. На активной поверхности, где скорость взаимодействия радикалов с молекулярным соединением значительна, цепной процесс развивается интенсивней, и суммарное количество пероксидных радикалов уже при малых временах реакции может стать выше исходного количества пероксидных радикалов, т.е. имеет место размножение радикалов. В случае неактивной поверхности цепной процесс развивается медленно, и суммарное количество пероксидных радикалов практически оказывается ниже исходного.

Анализ показывает жизнеспособность модели в различных приближениях. Принципиальным является цепной характер механизма, заложенного в модель.

Институт химической физики
им. А. Нобеля РАН

А. С. Мартиросян, С. В. Царукян, академик И. А. Варданян

Кинетический анализ модели цепного процесса окисления органического соединения (RH), инициированного реакцией $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{RH}$, на разных поверхностях

Рассмотрена модель цепного процесса окисления органического соединения (RH) на различных поверхностях, инициированного реакцией $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{RH}$. Экспериментально наблюдаемые закономерности процесса в зависимости от природы поверхности на основе анализа модели объясняются соответствующим изменением констант скорости гетерогенных радикальных стадий.

**Ա. Ս. Մարտիրոսյան, Ս. Վ. Ծարուկյան,
ակադեմիկոս Ի.Ա. Վարդանյան**

$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{RH}$ ռեակցիայով հարուցված տարբեր մակերևույթների վրա ընթացող օրգանական միացության (RH) շղթայական օքսիդացման պրոցեսի մոդելի կինետիկական անալիզը

Վերլուծվել է $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{RH}$ ռեակցիայով հարուցված տարբեր մակերևույթների վրա ընթացող օրգանական միացության (RH) օքսիդացման շղթայական պրոցեսի մոդելը: Փորձականորեն դիտվող օրինաչափությունները կախված մակերևույթի բնույթից, բացատրվում են համապատասխան հետերոգեն ռադիկալային փուլերի արագության հաստատունների փոփոխությամբ:

A. S. Martirosyan, S. V. Tsarukyan, academician I. A. Vardanyan

Kinetic Analysis of Model of Chain Oxidation Process of Organic Compound (RH), Initiated by Reaction of $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{RH}$ on Different Surfaces

The model of chain oxidation process of organic compound (RH), initiated by reaction of $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{RH}$ on different surfaces has been considered. It is shown that the kinetic peculiarities of the process, observed experimentally, can be explained by the change in the rate constants of heterogeneous radical stages.

Литература

1. *Manucharova L. A., Tsarukyan S.V., Vardanyan I.A.* – International Journal of Chemical Kinetics. 2004. V. 36. N 1. P. 591-595.
2. *Jalali H. A., Manucharova L. A., Tsarukyan S.V., Vardanyan I. A.* - Russian Journal of Phys. Chem. A. 2011. V. 85. N3. P. 483-485
3. *Арустамян, А. М., Манучарова Л. А., Джалали Х. А., Варданян И. А.* - ДНАН РА. 2012. Т.112. С. 193-199.
4. *Jalali H. A., Vardanyan I. A.* - Archivum Combustionis. 2010. V.30. N 4. P. 297-302.
5. *Tavadyan L. A., Chachoyan A.* - Chemistry and Physics of Lipids. 2007. V. 147. P. 30.
6. *Крылов О. В.* В сб.: Проблемы кинетики элементарных химических реакций. М. Наука. 1973. С.115.
7. *Nalbandyan A. B., Vardanyan I. A., Arustamyan A. M., Oganesyanyan E. A., Dorunts A. G.* - Dynamic of Reactive Systems. Pt.1: Flames. Progress in Astronautics and Aeronautics. 1988. V. 113. P. 58-63.