

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 541.124

А. С. Мартиросян

Роль кислорода при взаимодействии адсорбированных радикалов CH_3O_2 с органическим соединением

(Представлено академиком НАН РА И. А. Варданян 15/IV 2015)

Ключевые слова: *радикал, поверхность, углеводород, альдегид, механизм.*

Ранее было показано [1-4], что при взаимодействии адсорбированных радикалов CH_3O_2 с органическим соединением (углеводород, альдегид) в присутствии следов кислорода процесс осложняется дополнительным расходом органического соединения по цепному вырожденно-разветвленному механизму. В случае кислородсодержащих поверхностей наблюдалось размножение радикалов с выходом части их в объем. Оказалось, что рост радикалов зависит от количества органического соединения: вначале увеличиваясь, он достигает максимального значения и затем уменьшается с ростом количества органического реагента. В работе [5] подобная зависимость объясняется наличием критических явлений в процессе вышеописанного взаимодействия. Однако не исключено влияние и других факторов, таких, как количество кислорода, изменение константы скорости гетерогенной гибели радикалов в зависимости от количества органического соединения. Влияние изменения заполнения поверхности на динамические режимы окисления метана было показано в работе [6]. В работе [7] проведен кинетический анализ цепного процесса окисления органического соединения (маркированного как RH), инициированного реакцией радикалов $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{RH}$ в присутствии следов кислорода, на разных поверхностях. Экспериментально наблюдаемые закономерности процесса в зависимости от природы поверхности объясняются соответствующим изменением констант скорости гетерогенных радикальных стадий.

В настоящей работе поставлена задача выяснить как причины наблюдаемого в эксперименте поведения концентрации радикалов в зависимости от количества поданного органического соединения, так и влияние количества кислорода на взаимодействие радикалов CH_3O_2 с RH.

С этой целью проведено математическое моделирование вышеуказанного процесса с использованием модели, рассмотренной в работе [7] в приближениях Лэнгмюра–Хиншельвуда и Ридила–Или. Начальные условия: $T = 300\text{K}$, $[\text{CH}_3\text{O}_2] = 10^{11}$ частиц/ см^2 , $[\text{RH}] = 5 \times 10^{12}$ частиц/ см^2 , $[\text{O}_2] = 10^{12}$ частиц/ см^2 и $[\text{O}_2] = 5 \times 10^{12}$ частиц/ см^2 . На рис. 1 и 2 представлена кинетика расхождения RH и радикалов CH_3O_2 на кислородсодержащей (TiO_2) поверхности при двух разных концентрациях кислорода.

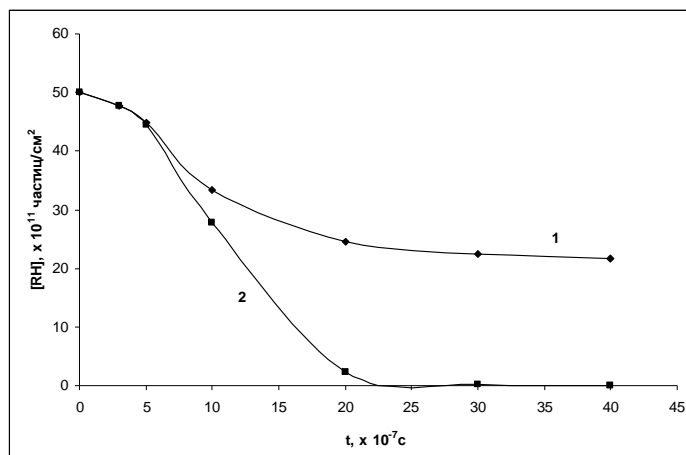


Рис. 1. Кинетика расхождения RH , кривые: 1 – $[\text{O}_2] = 10^{12}$ частиц/ см^2 , 2 – $[\text{O}_2] = 5 \times 10^{12}$ частиц/ см^2 .

Из сравнения данных следует, что скорость процесса в сильной степени зависит от концентрации кислорода, причем эта разница сильнее проявляется в случае больших количеств RH , влияя на дополнительное расхождение органического соединения по цепному механизму. В случае малых количеств RH эта разница незначительна. Кроме того меняется и кинетика накопления образовавшихся радикалов RO_2 в зависимости от концентрации кислорода. Как и следовало ожидать, резко выросло количество образовавшихся радикалов из-за заметно возросшей скорости расхождения RH .

Как видно, выход радикалов с поверхности в объем заметно увеличивается с ростом количества кислорода.

На рис. 4 представлена зависимость суммы концентраций десорбированных радикалов CH_3O_2 и RO_2 от количества органического соединения при двух концентрациях кислорода.

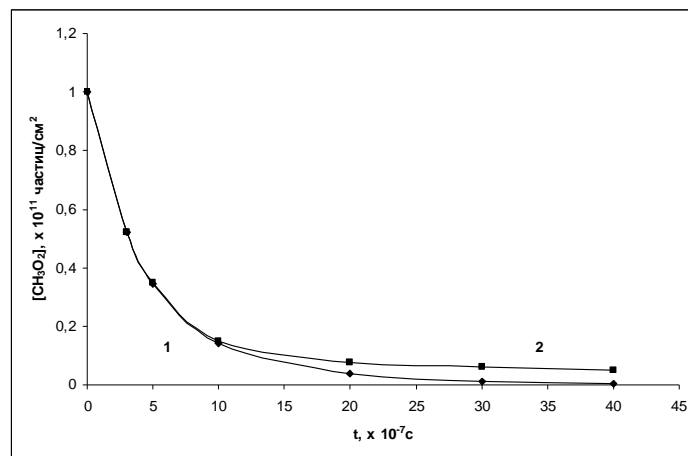


Рис. 2. Кинетика расходования радикалов CH_3O_2 , кривые: 1 – $[\text{O}_2] = 10^{12}$ частиц/см², 2 – $[\text{O}_2] = 5 \times 10^{12}$ частиц/см².

На рис. 3 представлена зависимость суммы концентраций десорбированных радикалов CH_3O_2 и RO_2 от времени.

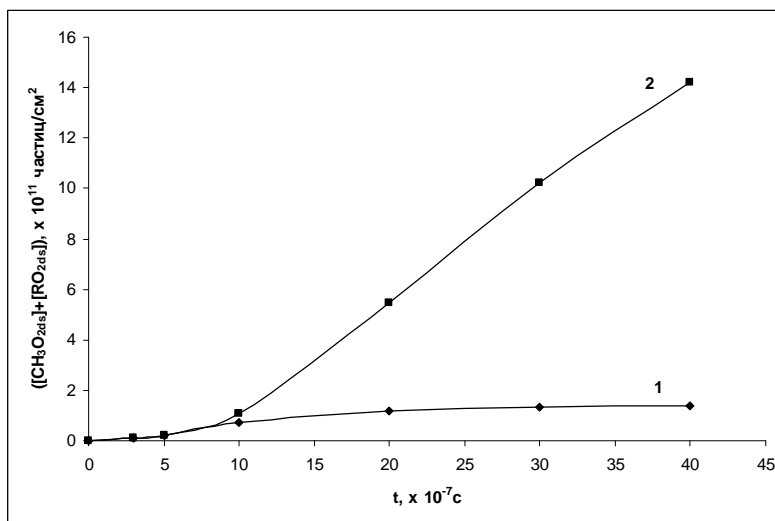


Рис. 3. Зависимость суммы $[\text{CH}_3\text{O}_{2\text{ds}}] + [\text{RO}_{2\text{ds}}]$ от времени, кривые: 1 – $[\text{O}_2] = 10^{12}$ частиц/см², 2 – $[\text{O}_2] = 5 \times 10^{12}$ частиц/см².

Из сравнения кривых 1 и 2 рис. 4 следует, что выход радикалов в объем сильно зависит от концентрации кислорода как качественно, так и количественно. При малых концентрациях кислорода выход меньше и, до-

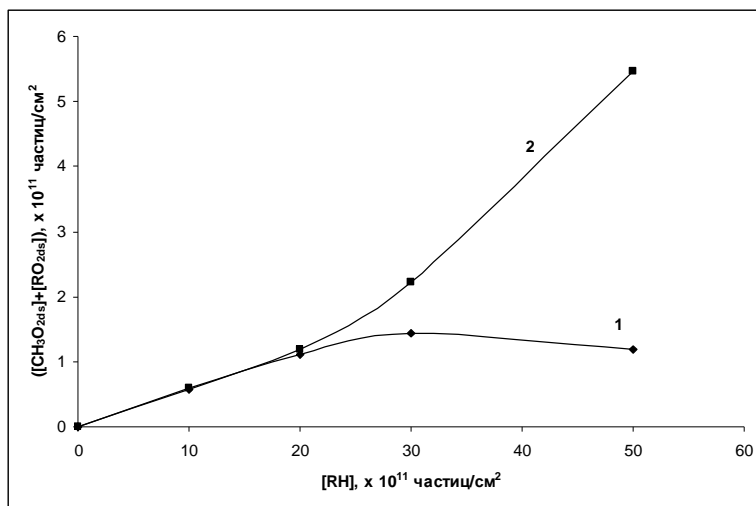


Рис. 4. Зависимость суммы $[\text{CH}_3\text{O}_{2\text{ds}}] + [\text{RO}_{2\text{ds}}]$ от $[\text{RH}]$, кривые: 1 – $[\text{O}_2] = 10^{12}$ частиц/см², 2 – $[\text{O}_2] = 5 \times 10^{12}$ частиц/см².

стигая максимального значения, затем он падает. В случае больших концентраций кислорода он непрерывно растет.

Это обстоятельство может служить объяснением наблюдаемого в эксперименте [1-4] падения количества радикалов в объеме в зависимости от количества поданного органического соединения. В случае недостатка кислорода выход может оказаться ниже возможного.

Обобщая полученные данные, можно отметить заметную роль кислорода в реакции пероксидных радикалов с органическим соединением. Абсолютное значение количества кислорода и отношение его к количеству органического соединения может быть также серьезным фактором, влияющим на экспериментально наблюдаемые особенности процесса взаимодействия адсорбированных радикалов CH_3O_2 с органическим соединением.

Институт химической физики им. А. Налбандяна НАН РА

А. С. Мартиросян

Роль кислорода при взаимодействии адсорбированных радикалов CH_3O_2 с органическим соединением

Изучено взаимодействие адсорбированных радикалов CH_3O_2 с органическим соединением (RH) в присутствии следов кислорода. Установлено, что экспериментально наблюдаемые особенности процесса могут быть обусловлены не только наличием критических явлений, но и их зависимостью от отношения $[\text{RH}]/[\text{O}_2]$.

Ա. Ս. Մարտիրոսյան

Թթվածնի դերը օրգանական միացության հետ CH_3O_2 ադսորբված ռադիկալների փոխազդեցության ընթացքում

Ուսումնասիրվել է CH_3O_2 ադսորբված ռադիկալների փոխազդեցությունը օրգանական միացության (RH) հետ՝ թթվածնի հետքերի առկայությամբ: Եզրակացություն է արվել, որ փորձում նկատվող պրոցեսի յուրահատկությունները կարող են պայմանավորված լինել ոչ միայն կրիտիկական երևույթների գոյությամբ, այլ նաև $[\text{RH}] / [\text{O}_2]$ հարաբերությունից նրանց կախվածությամբ:

A. S. Martirosyan

Role of Oxygen in the Interaction Between Adsorbed CH_3O_2 Radicals and Organic Compound

The interaction between adsorbed CH_3O_2 radicals and organic compound (RH) in the presence of oxygen traces has been studied. It was concluded, that the experimentally established peculiarities of the process were due not only to the existence of the critical phenomena, but also to their dependence on ratio $[\text{RH}] / [\text{O}_2]$.

Литература

1. *Manucharova L. A., Tsarukyan S.V., Vardanyan I. A.* - Inter. J. Chem. Kinet. 2004. V. 36. №11. P. 591-595.
2. *Jalali H.A., Manucharova L.A., Tsarukyan S.V., Vardanyan I.A.* - Russ. J. Phys. Chem. A. 2011.V. 85. P. 483-486.
3. *Արստամյան Ա. Մ., Մանուչարովա Լ. Ա., Դջալալի Խ. Ա., Վարձանյան Ի. Ա.* - ДНАН РА. 2012. Т. 112. №2. С. 194-199.
4. *Vardanyan I. A., Manucharova L. A., Jalali H. A., Tsarukyan S. V.* - Chem. J. of Armenia, 2012. V. 65. №1. P. 132-136.
5. *Վարձանյան Ի. Ա.* - ДНАН РА. 2012. Т. 112. №3. С. 277-291.
6. *Vardanyan I. A., Manucharova L. A., Tsarukyan S. V.* In: Proceedings 19th Intern. Symp. On Gas Kinetics, Orleans, France, 2006, P.233-234.
7. *Մարտիրոսյան Ա. Ս., Ըարուկյան Ս. Վ., Վարձանյան Ի. Ա.* - ДНАН РА. 2014. Т. 114. № 3. С. 249-256.