

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 541.124

А. С. Мартиросян, С. В. Царукян

Исследование модели взаимодействия радикалов CH_3O_2 с органическим соединением в присутствии кислорода на активной и пассивной поверхностях

(Представлено академиком И. А. Варданян 2/ V 2016)

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

При исследовании взаимодействия пероксидных радикалов CH_3O_2 с CH_3CHO на твердых поверхностях веществ (H_3BO_3 , NH_4NO_3 , TiO_2 , KCl , NaCl), в основном присутствующих в атмосфере в виде аэрозолей, было установлено, что на активной поверхности (H_3BO_3 , NH_4NO_3 , TiO_2) [1 - 3] процесс идет с размножением радикалов, а на пассивной (NaCl , KCl) [3, 4] наблюдается только расходование радикалов. Эти особенности в присутствии следов кислорода были объяснены протеканием реакции по цепному вырожденно-разветвленному механизму на твердой поверхности.

В работе [5] предложена модель цепного вырожденно-разветвленного механизма вышеуказанного процесса, которая удовлетворительно описала закономерности реакции на активной поверхности (TiO_2) в приближении Лэнгмюра – Хиншельвуда. Различие в особенностях взаимодействия на активной и пассивной поверхностях исследовано в работе [6] на примере модели [5] на основе известного факта о различии в скоростях радикальных реакций на этих поверхностях, а именно: их больших значений в первом случае по сравнению со вторым. Что касается стадии гетерогенной гибели, то принималось во внимание, что скорость ее больше на пассивной поверхности.

В настоящей работе поставлена задача исследовать влияние и роль стадий гетерогенного распада пероксидных соединений ROOH (7) и $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ (3), ответственных за разветвление цепи, а также стадии расходования радикалов RO_2 (6), т.е. образования ROOH , в модели [5] на процесс взаимодействия радикалов CH_3O_2 с органическим соединением (маркированным как RH в модели [5]).

С этой целью варьировались значения констант скорости k_3 , k_7 и k_6 . За ходом процесса в основном следили по расходу радикалов CH_3O_2 и органического соединения, а также по накоплению радикалов RO_2 , $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$, ROOH и суммы десорбированных радикалов CH_3O_2 и RO_2 .

Начальные условия: комнатная температура, $[\text{CH}_3\text{O}_2]_0 = 3 \times 10^{11}$, $[\text{RH}]_0 = 10^{12}$, $[\text{O}_2]_0 = 10^{12}$ частиц см^{-2} . Как показали расчеты, при варьировании k_7 в интервале $10^8 - 10^{14}$ заметных изменений в количествах израсходованных радикалов CH_3O_2 и RH по сравнению с исходным вариантом [6] на активной поверхности не наблюдается. То же самое имеет место в отношении кинетики накопления радикалов RO_2 , $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$, ROOH и суммы десорбированных радикалов CH_3O_2 и RO_2 . Однако картина меняется при уменьшении значений константы k_7 и k_3 от 10^6 и ниже. Сказанное иллюстрируют кинетические данные, представленные на рис. 1, 2.

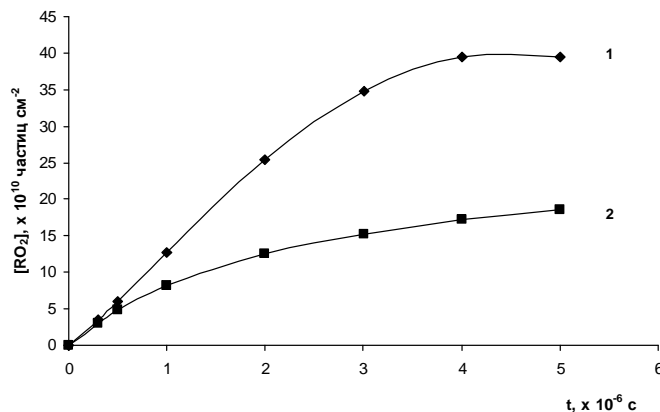


Рис. 1. Кинетика накопления радикалов RO_2 , кривые: 1 – $k_3 = k_7 = 10^6 \text{ c}^{-1}$; 2 – $k_3 = k_7 = 10^5 \text{ c}^{-1}$ ($k_6 = 4 \times 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ частиц}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [5]).

Характерной особенностью процесса является противоположное поведение концентраций радикалов RO_2 и ROOH со временем. Уменьшение скорости распада пероксидного соединения, т.е. стадии разветвления, естественно сопровождается уменьшением выхода радикалов RO_2 и увеличением накопленного количества гидропероксида. Одновременно это сказывается на выходе суммы десорбированных радикалов CH_3O_2 и RO_2 . При малых значениях скорости разветвления цепи превышения количества радикалов над исходным не наблюдается. Кроме того уменьшается количество израсходованного RH .

Обращает на себя внимание тот факт, что при малых временах на выход ROOH и радикалов RO_2 уменьшение константы стадии разветвления (7) практически мало сказывается, что указывает на существенное влияние на начальной стадии реакции стадии разветвления через распад CH_3OOH . На поздних стадиях реакции из-за существенного вклада стадии (7) выход радикалов RO_2 увеличивается более чем в 2 раза.

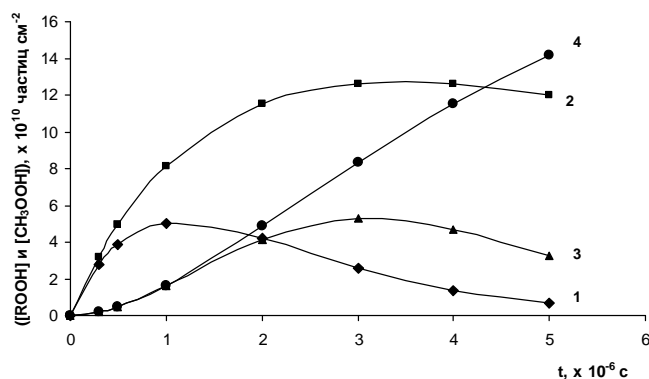


Рис. 2. Кинетика накопления CH_3OOH (1, 2) и ROOH (3, 4), кривые: 1, 3 – $k_3 = k_7 = 10^6 \text{ с}^{-1}$; 2, 4 – $k_3 = k_7 = 10^5 \text{ с}^{-1}$ ($k_6 = 4 \times 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ частиц}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [5]).

Любопытный результат получается при рассмотрении варианта, когда $k_7 = 0$, т.е. роль стадии (7) не принимается во внимание. Тем не менее, на активной поверхности в присутствии стадии разветвления (3) при больших временах реакции может быть превышение суммарной концентрации пероксидных радикалов, в том числе и десорбированных над исходной концентрацией.

Соответствующие данные о влиянии стадии (6) и ее роли в изучаемом процессе (модели) приведены на рис. 3, 4.

В вышеуказанном диапазоне изменений константы k_6 поведение кривых накопления радикалов RO_2 и $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$, ROOH одинаково. Чем больше расходуется радикалов RO_2 , тем больше образуется гидропероксидов и при той же константе скорости разветвления (распада) больше его накапливается. При уменьшении константы скорости k_6 картина, естественно, по той же причине обратная.

При малых временах выход радикалов RO_2 меняется мало, что находится в согласии с поведением кривой накопления $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$, еще раз указывая на решающую роль стадии (3) на начальной стадии реакции. Что касается выхода ROOH , то уменьшение константы k_6 приводит к его резкому уменьшению. При фиксированном значении константы скорости его распада влияние его на более поздних стадиях реакции по-прежнему значительно.

При варьировании вышеуказанных констант скорости в случае пассивной поверхности в тех же пределах заметного роста концентрации радикалов RO_2 не наблюдается. Скорость разветвления слишком мала, чтобы при значительном уменьшении констант скорости радикальных реакций на пассивной поверхности можно было зарегистрировать заметное размножение радикалов.

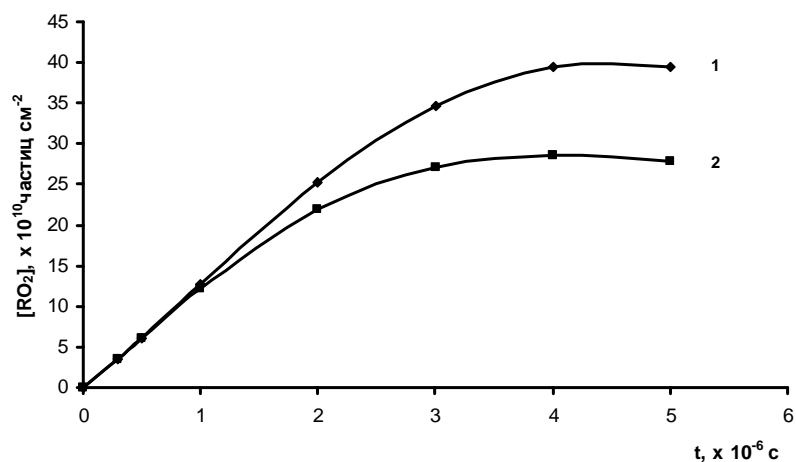


Рис. 3. Кинетика накопления радикалов RO₂, кривые: 1 – $k_6 = 4 \times 10^{-7}$; 2 – $k_6 = 4 \times 10^{-8}$ см²частиц⁻¹с⁻¹ ($k_3 = k_7 = 10^6$ с⁻¹).

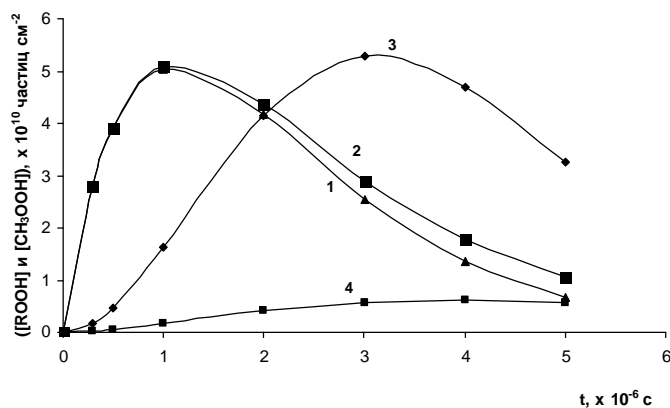


Рис. 4. Кинетика накопления CH₃OOH (1, 2) и ROOH (3, 4), кривые: 1, 3 – $k_6 = 4 \times 10^{-7}$; 2, 4 – $k_6 = 4 \times 10^{-8}$ см²частиц⁻¹с⁻¹ ($k_3 = k_7 = 10^6$ с⁻¹).

На основании расчетных данных можно заключить, что в рамках данной модели принципиальной является скорость распада CH₃OOH и ROOH – продуктов, ответственных за разветвление цепей в сложном процессе взаимодействия радикалов CH₃O₂ с органическим соединением в присутствии кислорода. Ее влияние с точки зрения размножения радикалов в процессе взаимодействия радикалов CH₃O₂ с органическим соединением сильнее влияния скорости ее образования.

Институт химической физики
им. А. Нобандяна НАН РА

А. С. Мартиросян, С. В. Царукян

Исследование модели взаимодействия радикалов CH_3O_2 с органическим соединением в присутствии кислорода на активной и пассивной поверхностях

На примере модели цепного вырожденно-разветвленного процесса исследованы влияние и роль стадий гетерогенного распада пероксидных соединений $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ и ROOH , ответственных за разветвление цепей, а также стадии образования ROOH с участием пероксидных радикалов RO_2 на взаимодействие радикалов CH_3O_2 с органическим соединением в присутствии кислорода на активной и пассивной поверхностях. Сделано заключение, что влияние стадии распада пероксидных соединений на процесс взаимодействия радикалов CH_3O_2 с органическим соединением сильнее влияния стадии образования гидропероксида.

Ա. Ս. Մարտիրոսյան, Ս.Վ. Ծառուկյան

Թթվածնի ներկայությամբ ակտիվ և պասիվ մակերևույթների վրա CH_3O_2 ռադիկալների օրգանական միացության հետ փոխազդեցության մոդելի ուսումնասիրությունը

Ակտիվ ու պասիվ մակերևույթների վրա և թթվածնի ներկայությամբ, CH_3O_2 ռադիկալների հետ օրգանական միացության փոխազդեցության շղթայական այլասերված-ճյուղավորված պրոցեսի մոդելի օրինակի վրա, ուսումնասիրվել է $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ և ROOH պերօքսիդային միացությունների՝ պատասխանատու շղթայի ճյուղավորման համար, հետերոգեն քայքայման փուլերի, ինչպես նաև RO_2 պերօքսիդային ռադիկալների մասնակցությամբ ROOH -ի առաջացման փուլի դերը և ազդեցությունը: Արվել է եզրակացություն, որ պերօքսիդային միացությունների քայքայման փուլի ազդեցությունը վերահիշյալ պրոցեսի վրա, ավելի ուժեղ է, քան հիդրոպերօքսիդի առաջացման փուլինը:

A. S. Martirosyan, S. V. Tsarukyan

Investigation of a Model of Interaction between Organic Compound and CH_3O_2 Radicals in the Presence of Oxygen on the Active and Passive Surfaces

On the example of a model of the chain degenerate branching process the influence and role of the stages of heterogeneous decay of peroxide compounds $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ and ROOH , responsible for the chain branching, as well as the ROOH formation with the participation of RO_2 radicals, on the interaction between CH_3O_2 radicals and organic compounds in the presence of oxygen on the active and passive

surfaces have been studied. It was concluded that the influence of the stage of peroxide compounds decay on the above mentioned process is more than that of hydroperoxide formation.

Литература

1. *Vardanyan I. A., Arustamyan A. M., Martirosyan A. S., Tsarukyan S. V.* – Russian Journal of Phys. Chem. A. 2016. V. 90. №4. P. 744-747.
2. *Арустамян А. М., Манучарова Л. А., Джалали Х. А., Варданян И. А.* – ДНАН РА. 2012. Т. 112, С. 193-199.
3. *Jalali H. A., Manucharova L. A., Tsarukyan S.V., Vardanyan I. A.* – Russian Journal of Phys. Chem. A. 2011. V. 85. №3. P. 483-485.
4. *Manucharova L. A., Tsarukyan S. V., Vardanyan I. A.* – International Journal of Chemical Kinetics. 2004. V. 36. №1. P. 591-595.
5. *Jalali H. A., Vardanyan I. A.* – Archivum Combustionis. 2010. V. 30. №4. P. 297-302.
6. *Мартиросян А. С., Царукян С. В., Варданян И. А.* – ДНАН РА. 2014. Т. 114. №3. С. 249-256.