

کینتیک تشکیل و تجزیه SO_۲ در زمان اشتعال مخلوطی

از پنتان - SO_۲ در هوا

عسگر هورفر

دانشیار گروه علوم پایه - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۷۹/۸/۸، تاریخ تصویب ۷۹/۹/۱۹)

چکیده

در این مقاله پژوهشی ما پیشرفت تشکیل تری اکسید گوگرد در جریان اشتعال مخلوط n پنتان - هوا را که حاوی در صد های مختلف دی اکسید گوگرد (۲/۵ تا ۲۰٪) نسبت به n پنتان است مطالعه می‌کنیم. طرح اجمالی کینتیک تشکیل و تجزیه SO_۲ را نیز پیشنهاد نموده‌ایم. مشابه سازی کینتیک آن با کامپیوتر به ما امکان می‌دهد تا درستی فرضیه را برای مخلوطی با مقادیر کم اکسید گوگرد «مشابه سوخته‌های صنعتی» بررسی کنیم.

واژه های کلیدی: رادیکال HO_۲ عامل حاوی پراکسید O-O- در ترکیبات آلی، TRL واکنش آهسته، فاکتور فرکانس K، ثابت سرعت به ثانیه^۲ (مول/سانتی‌متر

مقدمه

احتراق در دماهای متغیر بین ۷۴۸-۷۹۸K انجام می‌گیرد. ما با اندازه‌گیری همزمان SO_۲ و SO_۳ بر حسب پیشرفت واکنش مقدار کل گوگرد را محاسبه کردیم. یک نوع مشابه سازی با کامپیوتر به ما امکان می‌دهد تا فرضیه‌هایی چند برای واکنشهای تشکیل و تجزیه تری اکسید گوگرد در طول زمان اشتعال هیدروکربنهای حاوی گوگرد مطرح کنیم.

روش کار

دستگاه

اشتعال در دستگاهی انجام می‌گیرد که در مقاله [۱] ما ذکر شده است. دستگاه شامل یک لوله شیشه‌ای از کوارتز و حجم ۳۵۰ میلی‌لیتر است. واکنش اکسایش آهسته پنتان از روی تغییرات فشار مشاهده می‌شود.

سنجش تری اکسید گوگرد

اندازه‌گیری SO_۲ در حضور SO_۳ به کمک دستگاه هدایت سنجی انجام می‌گیرد: به طوری که در حضور کلرور باریم و محلول

اکسیدهای گوگرد یکی از سمی‌ترین مواد موجود در سوخته‌های صنعتی است. ترکیبات مختلف گوگرد در سوختهها بتدریج به دی اکسید گوگرد (SO_۲) تغییر شکل یافته و بعد به تری اکسید گوگرد (SO_۳) تبدیل می‌شود. مطالعه کینتیک تبدیل دی اکسید گوگرد به تری اکسید گوگرد، که در زنجیره تغییر گوگرد سمی‌ترین ترکیب می‌باشد از اهمیت خاص برخوردار است.

در مقاله [۱] نتایج سنجش مقادیر SO_۲ در جریان اکسایش مخلوط استوکیومتری n پنتان با هوا که حاوی ۱٪ SO_۲ نسبت به پنتان بود داده شده است. در آن مطالعه غلظت SO_۲ مرتب کاهش می‌یابد تا زمانی که سرعت اکسایش پنتان از یک حداکثر عبور کرده و بعد در اواخر واکنش زیاد می‌شود. مقدار درصد تغییر یافته SO_۲ می‌تواند در نزدیک حداکثر سرعت واکنش اکسایش آهسته پنتان به ۱۰۰٪ برسد.

ما در این مقاله مخلوطی را مطالعه می‌کنیم که دارای درصدهای متغیر از SO_۲ است (۲/۵ تا ۲۰٪ نسبت به پنتان) و این تقریباً مشابه سوخته‌های مورد مصرف صناعی است که در آنها گوگرد زیاد است.

نمودارهای شکل (۲) مربوط به غلظتهای تری اکسید گوگرد تشکیل شده برای مقادیر مختلف غلظتهای اولیه دی اکسید گوگرد در دمای ۷۴۸K است. تغییرات فشار (بر حسب واحد دلخواه) اکسایش آهسته پنتان روی همان شکل نشان داده شده است. سرعت واکنش بر حسب $\frac{d\Delta p}{dt}$ بدست می آید؛ منحنی در زمان TRL از یک حداکثر عبور می کند که مربوط به نقطه $\Delta p(t)$ است. ما در اینجا فقط یک نمودار برای چهار مخلوط رسم کرده ایم.

شکل منحنیهای $SO_2(t)$ برای کلیه درصدهای SO_2 مشابه هم می باشند؛ مقدار تری اکسید گوگرد زیاد شده، از یک حداکثر در زمان T_M عبور کرده و بعد کاهش می یابد. در جدول (۲) درصدهای SO_2 اکسایش یافته در زمان T_M را با Y_M و در انتهای واکنش را با Y_f نشان می دهیم.

برای چهار نمونه مخلوط که در دماهای بین ۷۴۸ و ۷۹۸K مطالعه شد مشاهده کردیم که درصد SO_2 تغییر یافته در انتهای واکنش موقعی کاهش می یابد که درصد SO_2 در مخلوط اولیه زیاد شود. با وجود این مقادیر SO_2 باقیمانده دقیقاً در کلیه آنها برابر است.

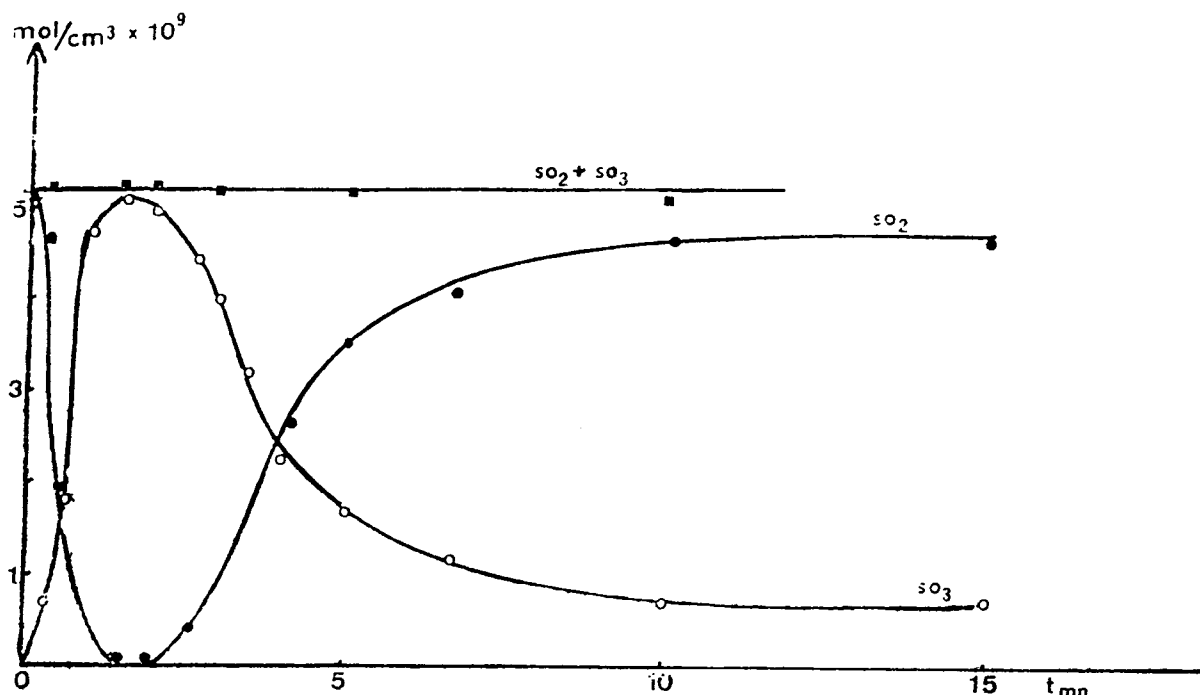
آب - الکل ایزوپروپیلک - استن، رسوب سولفات باریم ظاهر می شود [۲]
سنجش کل اکسیدهای گوگرد (SO_2 و SO_3) نیز با هدایت سنجی در محیط آب - آب اکسیژنه - استن انجام می گیرد.

مخلوط بکار رفته

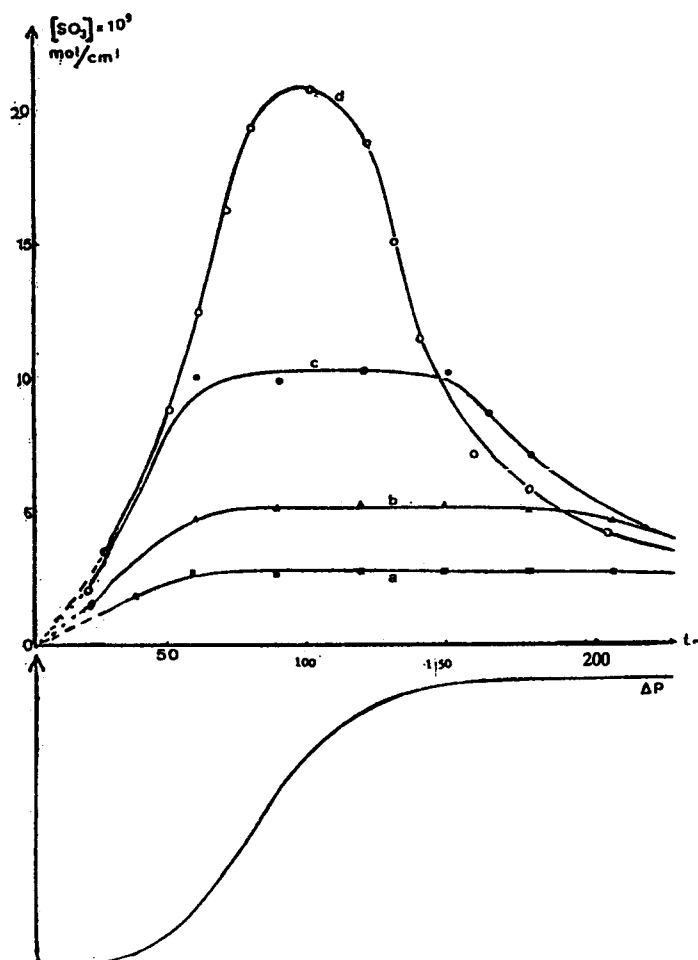
در جدول (۱) درصد مولار هر یک از ترکیبها در مخلوط و کل گازها و درصد SO_2 نسبت به سوخت داده شده است. جمع مقادیر SO_2 ، هوا و پنتان در مخلوط برابر یک است

نتایج

تغییرات دی اکسید گوگرد را در جریان اکسایش پنتان [۱] هم در شرایط خود اشتعالی و هم در اکسایش آهسته پنتان نشان داده شد. در این مطالعه تغییرات دو اکسید گوگرد در جریان واکنش آهسته پنتان دنبال می شود و ثابت می شود که دی اکسید گوگرد به طور کامل به تری اکسید گوگرد تبدیل می شود زیرا «موازنه گوگرد» خوب است. شکل (۱) مقادیر غلظتها را نشان می دهد، اندازه گیریها برای هر یک به طور مستقل برای مخلوط II انجام گرفته است.



شکل ۱: $T=748K$ ، میلی متر جیوه $P=210$ ، مخلوط II منحنی تغییرات SO_2 (●)، منحنی تغییرات SO_3 (○)، منحنی تغییرات SO_2+SO_3 (■) ، منحنی



شکل ۲: تغییرات SO_2 ، $T = 748K$ ، میلی‌متر جیوه $P = 210$

a مخلوط شماره I، b مخلوط شماره II، c مخلوط شماره III، d مخلوط شماره IV

ما سعی کردیم درجه سرعت واکنش بر روی بخشی از منحنی $SO_2 = f(t)$ را که کاهش می‌یابد پیدا کنیم. در غلظتهای پائین دی اکسید گوگرد ما موفق شدیم ثابت سرعت درجه یک را برای سه دمایی که مطالعه کردیم پیدا کنیم و بعد توانستیم انرژی فعالیت (ثانیه.مول / کیلوکالری $E = 37$) را محاسبه کنیم. بر

از طرف دیگر حداکثر غلظت SO_2 تولید شده همیشه بعد از حداکثر سرعت واکنش آهسته قرار دارد. بنابراین داریم $T_M > T_{RL}$. حداکثر سرعتی را که اصولاً ما به واکنش اکسایش پنتان نسبت می‌دهیم تا اندازه‌ای به غلظت SO_2 بستگی دارد. ما ثابت کردیم زمانی که دی اکسید گوگرد اولیه زیاد می‌شود T_{RL} به مقدار ناچیزی کاهش می‌یابد.

جدول ۱: ترکیب مخلوط مورد مطالعه.

مخلوط	پنتان %	هوا %	SO_2 %	پنتان SO_2 %
I	۲/۴۳۷	۹۷/۵۰۲	۰/۰۶۱	۲/۵
II	۲/۴۳۶	۹۷/۴۴۲	۰/۱۲۲	۵
III	۲/۴۳۴	۹۷/۳۲۳	۰/۲۴۳	۱۰
IV	۲/۴۲۷	۹۷/۰۸۷	۰/۴۸۶	۲۰

جدول ۲: مقادیر SO_2 اولیه تبدیل شده به SO_3 بر حسب درصد.

مخلوط/TK	I		II		III		IV	
	y_M	y_f	y_M	y_f	y_M	y_f	y_M	y_f
۷۴۸	y_{100}	y_{25}	y_{100}	y_{16}	y_{95}	y_6	y_{95}	y_4
۷۷۳	y_{100}	y_{25}	y_{100}	y_{12}	y_{95}	y_8	y_{90}	y_6
۷۹۸	y_{100}	y_{25}	y_{100}	y_{10}	y_{95}	y_7	y_{90}	y_7



برای واکنش (a) با در نظر گرفتن مراجع (۳) و (۴) در $300k$ خواهیم داشت:

برای بوتان: ثانیه / مول / سانتیمتر مکعب $K_a = 1/6 \times 10^{12}$

برای هپتان: ثانیه / مول / سانتیمتر مکعب $K_a = 1/17 \times 10^{13}$

برای واکنش (b)، ثابت واکنش بر حسب مقدار فشار و جنس M تغییر می‌کند [۵] و [۶]، حداکثر مقدار آن برابر است با:

= ثانیه / مولکول / سانتیمتر مکعب $K_b = 9 \times 10^{-13}$

ثانیه / مول / سانتیمتر مکعب $5/5 \times 10^{+11}$

برای $P = 1$ اتمسفر و $M = N_2$

ما نتوانستیم مقدار آنرا در مقالات دیگران در دمای ۷۴۸K پیدا کنیم.

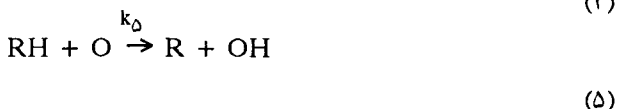
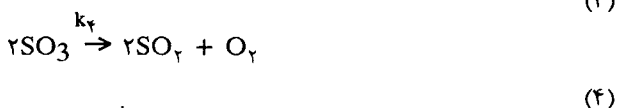
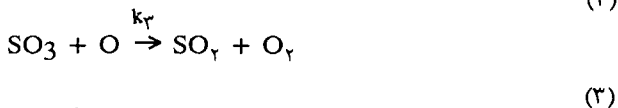
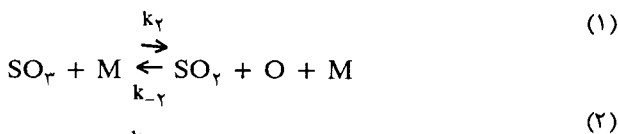
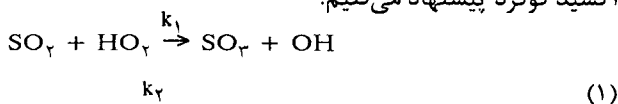
بنابراین رادیکال OH ترجیحاً با پنتان واکنش می‌دهد، و هر قدر نسبت SO_2 / پنتان بیشتر باشد این واکنش بهتر انجام می‌گیرد. اضافه می‌کنیم مطالعات SACHYAN ET COL [۷] نشان می‌دهد که در اکسایش پروپان در دمای بالا، غلظت رادیکالها H-O-O به مراتب بیشتر از غلظت رادیکالهای OH است زیرا عمر آنها بیشتر است، در رابطه با تجزیه SO_3 ، واکنشی که بیشتر ثبت شده است واکنش [۳] می‌باشد. که واکنش دو مولکولی در نظر گرفته شده است [۱۰، ۹، ۸]. بعضی محققین واکنش سه مولکولی را برای فشار کمتر از ۷ میلی‌متر جیوه و دمای ۵۰۷K-۲۹۸ پیشنهاد می‌کنند. معهداً همین محققین حدس می‌زنند که در دماها و فشارهای خیلی بالا واکنش به صورت دو مولکولی است و ما نیز فرضیه واکنش ۲ مولکولی را در نظر می‌گیریم. غلظت اتمهای اکسیژن در مخلوطها اصولاً باید کم باشد، زیرا احتمالاً اتمهای اکسیژن در واکنش آهسته اکسایش پنتان تشکیل نمی‌شود. اتمهای اکسیژن فقط از واکنش [۲] بدست می‌آیند و احتمالاً توسط بعضی از ترکیبات احیاء کننده به خصوص توسط هیدروکربنهای RH (واکنش ۵) جذب می‌گردد.

عکس در غلظتهای بالای دی اکسید گوگرد، مطالعه سرعت بیشتر نزدیک به درجه دو است. نتیجه‌گیری از این دو به ما نشان می‌دهد که مکانیسم تجزیه SO_3 ساده نیست.

تفسیر مطالعات

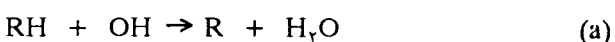
طرح کلی واکنش

ما طرح اجمالی زیر را برای کنتیک تشکیل و تجزیه تری اکسید گوگرد پیشنهاد می‌کنیم:



بررسی انتخاب بهترین واکنشها

با در نظر گرفتن مطالعات انجام گرفته در منابع تحقیقاتی در مورد کنتیک واکنشها و نیز نتایج تجربی بدست آمده در مطالعات کنونی و گذشته خودمان، ما این واکنشها را انتخاب کردیم و نشان دادیم [۱] که اکسایش SO_2 توسط یک واسطه بدست آمده از اکسایش پنتان و، به خصوص با رادیکالهای OH و HO_2 انجام می‌گیرد. ما واکنش SO_2 با OH را حذف کردیم، زیرا به نظر ما رادیکال OH برای واکنش RH را ترجیح خواهد داد. در این مورد، ثابتهای سرعت این دو واکنش را با هم مقایسه می‌کنیم.



معهدا با بکار بردن مقدار انرژی فعالیت بدست آمده از منحنی تجربی خودمان، K_a را برای دماهای ۷۴۸، ۷۷۳ و ۷۹۸k محاسبه کردیم.

- مقدار K_{-p}

با در نظر گرفتن مراجع [۱۰]، [۱۵]، [۱۶]، [۱۷] و [۱۸] مقدار K_{-p} نزدیک ثانیه. 2 (مول) / (سانتیمتر) 6 در 10^{15} در $300k$ است.

معادلات K_{-p} توسط مراجع [۱۰]، [۱۷] و [۱۸] داده شده‌اند. مقادیر فاکتور فرکانس و انرژی فعالیت آنها متفاوت می‌باشند. ما بر حسب این سه مرجع انتخابی برای دمای ۷۴۸k مقدار K_{-p} را بدست آوریم:

$$K_{-p} = 2 \times 10^{11} \text{ (مول) }^2 / \text{(سانتیمتر)}^6$$

$$K_{-p} = 5 \times 10^{10} \text{ (مول) }^2 / \text{(سانتیمتر)}^6$$

$$K_{-p} = 2 \times 10^{10} \text{ (مول) }^2 / \text{(سانتیمتر)}^6$$

فاکتور فرکانس به احتمال زیاد میانگین مقادیر مرجع [۱۷] و [۱۸] می‌باشد. برای K_{-p} مقدار میانگین را از دو معادله آخری بدست می‌آوریم.

ما فکر می‌کنیم K_{-a} متناظر برابر است با $K_{-p}[M]$ ، K_{-a} ، که $[M]$ به همان طریق قبلی محاسبه می‌شود.

- مقدار K_p

در این مورد ما از دو معادله ذکر شده در مرجع [۱۰] استفاده می‌کنیم.

$$k_p = 2/8 \times 10^{12} \exp \left(-\frac{12000}{RT} \right) \text{ (مول)}^3 \text{ (سانتیمتر مکعب)}$$

- مقدار K_p

ما نتوانستیم برای مقدار ثابت سرعت واکنش دو مولکولی تجزیه SO_3 عددی پیدا کنیم.

در این مطالعه مقدار انتخابی ما برابر $K_p = 0$ است.

- مقدار K_D

ما مقدار k_D را از روی فرمول داده شده [۱۹] برای پنتان محاسبه کردیم:

$$k_D = 6 \left[0.49 \times 10^{12} \exp \left(-\frac{2920}{T} \right) + 6 \left[1/34 \times 10^{13} \exp \left(-\frac{2320}{T} \right) \right] \right]$$

به این دلیل است که دو واکنش دیگر [۲] و [۴] را برای تجزیه SO_3 پیشنهاد می‌کنیم. در واکنش [۲] پیشنهادی [۱۲] یک مولکول M در واکنش می‌تواند هر ترکیبی باشد، در مطالعه ما M ازت است که دارای حداکثر غلظت می‌باشد.

واکنش [۴] در جایی ذکر نشده است. ما آنرا به خاطر نتایج بدست آمده از آزمایشهای خود در غلظتهای خیلی بالای SO_3 (بیش از ۲۰٪) که در اینجا ذکر نکرده‌ایم بکار بردیم. در این حالت یک قانون کینتیک کاهش غلظت SO_3 خیلی نزدیک به درجه ۲ را مشاهده کردیم. معهدا برای غلظتهای کم SO_3 که برای آنها این مطالعات بکار می‌رود، ما حدس می‌زنیم که این واکنش مطرح نیست و نباید در نظر گرفته شود. بنابراین ما بدان ثابت سرعت K_p قابل اغماض را نسبت می‌دهیم.

بعضی از واکنشهای مورد اشاره در شرایط کاملاً متفاوت تجربی نسبت به ما مورد مطالعه قرار گرفته‌اند مخصوصاً در شرایط اتمسفری [۶] [۱۳].

انتخاب مقادیر ثابتهای سرعت

- مقدار K_1

مقدار K_1 در کتابها در دمای $300k$ داده شده است [۱۴]:

$$\text{ثانیه.مولکول} / \text{سانتیمتر مکعب} K_1 = 8/7 \times 10^{-16}$$

$$\text{ثانیه.مول} / \text{سانتیمتر مکعب} = 5/2 \times 10^8$$

این ثابت برای دماهای تجربی ما محاسبه نشده‌اند زیرا ما انرژی فعالیت آنها را پیدا نکردیم

- مقدار K_p

ثابت K_p در دمای $1740k$ برابر است با [۱۲]:

$$\text{ثانیه.مول} / \text{سانتیمتر مکعب} K_p = 8 \times 10^8$$

ما یک ثابت متناظر را $k_a = k_p [M]$ محاسبه می‌کنیم. برای $P = 210$ میلی‌متر جیوه خواهیم داشت:

$$\text{برای } 1740K \text{ ثانیه} / K_a = 1/6 \times 10^3$$

ما مقدار معلوم برای انرژی فعالیت واکنش [۲] پیدا نکردیم.

جدول ۳: مقادیر ثابتهای سرعت.

T_k	K_a	K_{-a}	k_p	k_D
۷۴۸	10^{-3}	3×10^{10}	0.9×10^{11}	4×10^{12}
۷۷۳	$2/6 \times 10^{-3}$	3×10^{10}	$1/2 \times 10^{11}$	$4/5 \times 10^{12}$
۷۹۸	6×10^{-3}	3×10^{10}	$1/5 \times 10^{11}$	5×10^{12}

k_D ، k_p ، k_a بر حسب $s^{-1} \text{ مول}^{-1} \text{ cm}^3$ و k_a به s^{-1} است.

ما در جدول (۳) کلیه مقادیر ثابتهای سرعت بدست آمده برای محاسبه را جمع آوری کردیم.

روشن محاسبه

به کمک طرح اجمالی کنتیک و با استفاده از تقریبهایی در مورد ثابت بودن مکان اکسیژن چنین بدست آوردیم:

$$\frac{d(SO_2)}{dt} = k_1 (SO_2)(HO_2) - K_a(SO_2) - 2K_f(SO_2)^2$$

$$\frac{K_a(SO_2)[k_a(SO_2) - K_f(SO_2)]}{k_a(SO_2) + k_f(SO_2) + k_d(RH)} \quad (۶)$$

با صرف نظر کردن از واکنش [۴]، این معادله تبدیل می شود به:

$$\frac{d(SO_2)}{dt} = k_1(SO_2)(HO_2) - K_a(SO_2) +$$

$$\frac{K_a(SO_2)[K_a(SO_2) - K_f(SO_2)]}{K_a(SO_2) + K_f(SO_2) - K_d(RH)} \quad (۶')$$

این رابطه چندین عبارت مجهول دارد:

(a) غلظتهای (RH) و (HO_۲)

برای ارزیابی (RH) بر حسب زمان، فرض می کنیم که غلظت هیدروکربن مصرف شده متناسب است با تغییرات فشار Δp، در این صورت خواهیم داشت:

$$(RH) = (RH)_0 \left[1 - \frac{\Delta P}{\Delta P_f} \right]$$

در این رابطه [RH] غلظت اولیه پنتان و ΔP_f تغییر فشار در آخر واکنش می باشد.

غلظت رادیکالهای HO_۲ متناسب است [۲۰] با سرعت اکسایش هیدروکربنها، این سرعت متناسب است با $\frac{d\Delta P}{dt}$ در این صورت داریم:

$$(HO_2) = C \left[d \frac{\Delta P}{dt} \right]$$

هر گاه (HO_۲)_M غلظت حداکثر رادیکالهای پراکسید در محیط واکنش باشد چنین خواهیم داشت:

$$(HO_2)_M = C \left[d \frac{\Delta P}{dt} \right] M$$

$$[HO_2]_M = (HO_2)_M \left[d \frac{\Delta P}{dt} \right] / \left[d \frac{\Delta P}{dt} \right]_M$$

برای تعیین $d \left[\frac{\Delta P}{dt} \right]$ می توان از نمودار ΔP(t) مشتق گیری کرد (مشتق P در نقطه (P,t) برابر شیب خط مماس بر منحنی در

همان نقطه است.)

غلظت حداکثر رادیکالهای پراکسید به صورت مقدار نامعلوم باقی می ماند.

(b) ثابت سرعت K_۱

این عبارت در معادله K_۱(HO_۲) ظاهر می شود. با در نظر گرفتن موارد اشاره شده، عبارت نامعلوم حاصل ضرب K_۱(H_۲O)_M است که از قبل نمی توان آنرا محاسبه کرد. بنابراین از معادله [۶'] باید انتگرال گرفت با بکار بردن مقادیر مختلفی برای K_۱(HO_۲)_M بهترین تطبیق با منحنی تجربی بدست می آید برای

در ۷۴۸ K	K _۱ (HO _۲) _M = ۰.۳ S ^{-۱}
در ۷۷۳ K	K _۱ (HO _۲) _M = ۰.۳ S ^{-۱}
در ۷۹۸ K	K _۱ (HO _۲) _M = ۱/۰ S ^{-۱}

این ارقام با آنچه که از مقادیر (HO_۲)_M و K_۱ ارزیابی می شود سازگار است:

$$(HO_2) = 10^{-11} \text{ مول / سانتیمتر مکعب}$$

و این با غلظت حداکثر اندازه گیری شده توسط Alaverdyan Et Coll با در نظر گرفتن شرایط آزمایش آنها [۲۱] مطابقت می کند.

این مقادیر بر حسب دمای مورد نظر به:

$$K_1 = 10^{11} - 10^{10} \text{ (مول)}^{-1}$$

منجر می شود که با عدد داده شده در ۳۰۰k تطبیق می کند [۱۴] بنابراین گرفتن انتگرال عددی از معادله [۶'] امکان پذیر است. هر گاه فرض شود:

$$(SO_2) = (SO_2)_0 - x$$

معادله [۶'] به صورت زیر خواهد بود:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\gamma x^2 + \beta x + \alpha}{mx + n} \quad (۷)$$

α، β، γ، m، n بر حسب ثابتهای کینتیک و اندازه گیری تغییرات فشار بیان می شوند. با در نظر گرفتن فواصل کوتاه زمانی Δt که برای آنها غلظتها یا فشارها ثابت فرض می شوند انتگرال عددی معادله [۷] انجام می گیرد. این فواصل زمانی طوری انتخاب می شوند تا دقت قابل قبولی بدست آید.

برای ۷۴۸K	Δt = ۳/۸۵ ثانیه
برای ۷۷۸K و ۷۹۸K	Δt = ۱/۹۲۵

منحنیهای تجربی و نظری کاملاً با یکدیگر فرق دارند حتی با مقادیر مختلف عبارت $K_1(\text{HO}_2)_M$ این دو منحنی بر روی هم قرار نمی‌گیرند.

این نتایج نشان می‌دهد که برای SO_2 با مقادیر بالا به احتمال زیاد باید بعضی از فرضیه‌هایی را که در نظر گرفته‌ایم تغییر داده شوند. شاید لازم باشد اغتشاش حاصل از واکنش اکسایش پنتان با افزودن دی‌اکسید گوگرد را نیز در نظر گرفت.

نتیجه

مطالعه کنتیک انجام شده وجود واکنش اکسایش دی‌اکسید گوگرد به تری‌اکسید گوگرد و واکنش عکس را در جریان اکسایش پنتان در هوا نشان می‌دهد. یک الگوی کنتیک ساده به ما این امکان را می‌دهد که ازدیاد تدریجی تری‌اکسید گوگرد بر حسب زمان، در مخلوطهای با مقادیر کم گوگرد را مشاهده کنیم.

به کمک معادله [۷]، ما $x=f(t)$ را به روش تقریب Euler محاسبه می‌کنیم:

$$X_{i+1} = X_i + \Delta t \varphi(x_i)$$

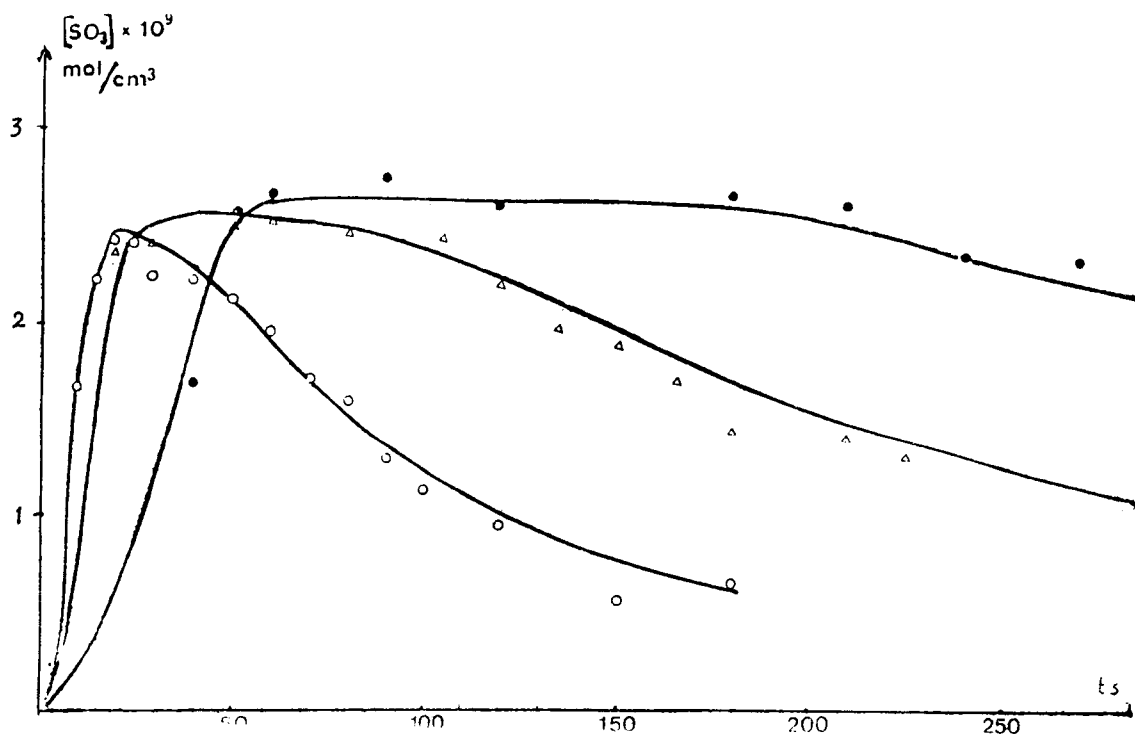
با

$$\varphi(x_i) = \frac{\gamma x_i^2 + \beta x_i + \alpha}{m x_i + n}$$

مقدار اولیه X برابر صفر است. در هر لحظه (Δt) ، مقادیر α ، β ، γ ، m ، n و $\varphi(x_i)$ به کمک ماشین حساب محاسبه می‌شوند.

منحنی بدست آمده با محاسبه

ما بر روی شکل (۳) منحنیهای مربوط به مخلوط I را برای ۳ دما نشان دادیم. برای این مخلوط با مقادیر کم SO_2 ما ثابت کردیم که تطابق خوبی بین منحنیهای تجربی و نظری وجود دارند، برعکس، زمانی که غلظت SO_2 زیاد شود این تطابق کمتر می‌شود. به همین ترتیب برای مخلوط IV در ۷۴۸K (شکل ۴)



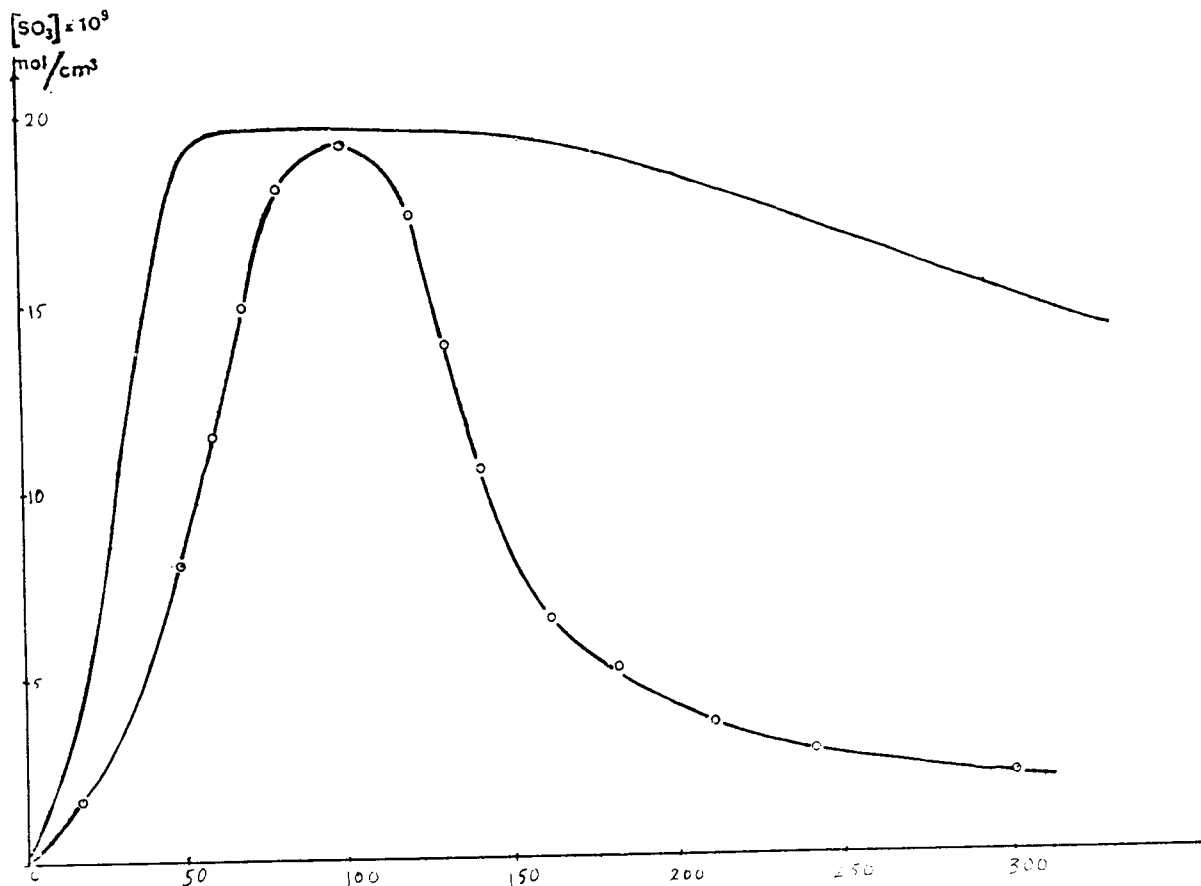
شکل ۳: منحنی‌های تجربی و تئوری.

مخلوط شماره I

نقاط تجربی:

△: $T=798\text{K}$, $P=210$ میلی‌متر جیوه، ○: $T=773\text{K}$, $P=210$ میلی‌متر جیوه

●: $T=748\text{K}$, $P=210$ میلی‌متر جیوه



شکل ۴: منحنی‌های تجربی و تئوری مخلوط شماره IV .

$T = P = 210$ میلی متر جیوه، $0.748k$

نقاط تجربی: ○

خط پیوسته: منحنی تئوری

آشکار شدن با جابجایی ناچیز منحنیهای تغییرات فشار بر حسب زمان، و یا به واکنشهای دیگر همراه با ترکیبات گوگردی. در حال حاضر هدف ما مطالعه واکنشهای اشاره شده در فوق است.

برای مخلوطهای با مقادیر زیاد گوگرد، ازدیاد تری اکسید گوگرد را فقط به صورت کیفی می‌توان نشان داد. به احتمال بسیار زیاد واکنشهای اضافی نیز انجام می‌گیرند که مربوط اند تا به یک تغییر در واکنش احتراق پنتان در حضور اکسید گوگرد (قابل

مراجع

- 1 - Hourfar, A. Jorand, F., Viossat, V. and CHAMOIX, J. (1983). *Journal de chimie physique*. Vol. 80, No. 2. R. Ghazi-Moghadam, V. Viossat, J. Chamboux ET R.I.Ben-Aim. *Atm. Env.* Vol. 12, PP. 1433.
- 2 - Jorand, F., Chamboux, J. ET Viossat, V. (1978). *Analisis*. Vol. 6, No.3, PP. 113.
- 3 - Greiner, N. R. (1970). *J. Chem. Phys.*, Vol. 53, PP. 1070.
- 4 - Cullis, C. F., Fish, A. and Gibson, J. F.(1965). *Proc. Roy. Soc., A* 284, PP. 108.
- 5 - Atkinson, R., Perry, R. A. and Pitts, J. N. (1976). *J. Chem. Phys.*. Vol. 65, PP. 306.
- 6 - Davis, D. D., Ravishankara, A. R. and Fischer, S. (1979). *Geo. Phys. Research Letters*, Vol. 6, No. 2,

- PP. 113.
- 7 - Sachyan, G. A., Alverdyan, G. SH. and Nalbandyan, ET A. D. (1972). *D. A. N. SSSR*, Vol. 204, No. 4, PP. 883.
- 8 - Kaufman, F. (1958). *Proc. Roy. Soc.*, A 247, PP. 123.
- 9 - Jacob, A. and Winkler, C. A. (1972). *Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. 68, PP. 2077.
- 10 - Merryman, E. L. and Levy, A. (1971). *Proceedings of 2nd. Int. Clean Air Congress*, PP. 361.
- 11 - Westenberg, A. A. and DE Haas, N. (1972). *J. Chem. Phys.*, Vol. 62, No. 2, PP. 725.
- 12 - Nettleton, M. A. and Stirling, R. (1969). *12 th Symposium Intern. on Combustion.*, The Combustion Institute Pittsburgh, Pennsylvania, PP. 635.
- 13 - Cox Phil, R. A. (1979). *Trans. Roy. Soc. of London*, A 280, No. 1376, PP. 543.
- 14 - Payne, W. A., Stief, L. J. and Davis, D. D. (1973). *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 95 No. 23, PP. 7614.
- 15 - Halstead, C. J. and Thrush, B. A. (1966). *Proc. Roy. Soc.*, A 295, PP. 363.
- 16 - Mulcahy, M. F. R., Steven, J. R., Ward, J. C. and Williams, D. J. (1969). *12 th Symposium Intern. on Combustion.*, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania, PP. 323.
- 17 - Westenberg, A. A. and de Haas, N. (1975). *J. of Chem. Phys.*, Vol. 63, No. 12, PP. 5411.
- 18 - Atkinson, R. and Pitts, J. N. (1978). *Int. J. of Chem. Kinetics*, Vol. X, PP. 1081.
- 19 - Herron, J. T. and Huie, R. E. (1969). *J. Phys. Chem.*, Vol. 73, PP. 3327.
- 20 - Vardanyan, I. A., Sachyan, G. A. and Nalbandyan, A. B. *Comb. and Flame* - I/17, 315, (1971). - II/22, 153, (1974).
- 21 - Alaverdyan, G. SH., Schyan, G. A. and Halbandyan A. B. (1972). *D. A. N. SSSR*, Vol. 204, No. 3, PP. 603.

