

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## БЫСТРЫХ РЕАКЦИЙ

---





# PHYSICAL CHEMISTRY OF FAST REACTIONS

*Edited by*

*B. P. LEVITT*

Department of Chemistry  
Imperial College of Science and Technology  
University of London

---

Volume 1  
Gas Phase Reactions  
of Small Molecules

Plenum Press • London and New York • 1973

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ БЫСТРЫХ РЕАКЦИЙ

*Перевод с английского*

*канд. физ.-мат. наук*

**Е. В. МОЗЖУХИНА и Ю. П. ПЕТРОВА**

*Под редакцией*

*канд. физ.-мат. наук*

**И. С. ЗАСЛОНКО**

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»**

**МОСКВА 1976**



Книга посвящена исследованию элементарных стадий быстрых реакций — проблеме, которая в настоящее время выдвигается на передний план в ряду фундаментальных исследований в физической химии. Авторы этой коллективной монографии, будучи ведущими специалистами в рассматриваемых областях данного раздела науки, удачно сочетают в книге четкость и лаконизм изложения с богатством и новизной представляемых теоретических и экспериментальных результатов.

Книга необходима научным работникам, инженерам, аспирантам, занимающимся вопросами кинетики, горения и высокотемпературной химической физики.

*Редакция литературы по химии*

© Перевод на русский язык, «Мир», 1976

Ф  $\frac{20503-103}{041(01)-76}$  103—76

## **ПРЕДИСЛОВИЕ**

Одна из основных задач химической кинетики — нахождение элементарных стадий сложных процессов. Наиболее глубоко «элементарность» проявляется в тех случаях, когда реакция протекает с отклонениями от равновесия по внутренним степеням свободы реагентов. В такой ситуации недостаточно (как это делается в равновесной кинетике) определить набор основных реагентов и найти основные реакции с их участием; необходимо рассматривать кинетику возбуждения внутренних степеней свободы реагентов и зависимость скорости реакции от запаса этой внутренней энергии. Наиболее сильные отклонения от равновесия происходят в так называемых быстрых реакциях, скорость которых сравнима со скоростью релаксации. В итоге современная химическая кинетика быстрых реакций все более становится кинетикой элементарных квантовых состояний.

В настоящее время имеется только весьма ограниченная информация о константах скоростей элементарных процессов частиц в определенных квантовых состояниях. В значительной степени по этой причине невозможно описать неравновесную кинетику, решая систему уравнений для заселенностей на отдельных энергетических уровнях с учетом одновременного протекания химической реакции и релаксации. Гораздо более продуктивен другой подход, основывающийся на использовании важнейших макроскопических параметров: характеристического времени реакции  $\tau_{\text{реак}}$  и характеристического времени релаксации  $\tau_{\text{рел}}$  (см., например, [1, 2]). Как правило, с увеличением отношения  $\tau_{\text{рел}}/\tau_{\text{реак}}$  кинетика процесса все более усложняется. Исключительно эффективным методом измерения этих важнейших макроскопических параметров является метод ударных труб. Поэтому не удивительно, что половина представляемой вниманию советского читателя монографии «Физическая химия быстрых реакций» методически связана с ударными трубами. По-видимому, без большого преувеличения можно сказать, что наиболее убедительная демонстрация широчайших возможностей ударных труб — работы по исследованию диссоциации небольших молекул и работы по исследованию кинетики разветвленных цепных процессов. Последние достижения в этих областях

современной физической химии изложены в первых двух главах монографии.

Гл. 1 этой книги можно в известной мере рассматривать как своеобразное подведение итогов целого периода экспериментальных исследований распада небольших молекул в ударных волнах. Первая задача этого периода заключалась в том, чтобы подавить всевозможные вторичные процессы и в наиболее «чистых» условиях получить константу скорости мономолекулярного распада  $k_d$ . Вторая задача состояла в том, чтобы на основании измеренной зависимости  $k_d$  от плотности и температуры получить сведения о механизме активации исходных молекул. Поскольку в настоящее время нет достаточно развитой теории обмена энергией при столкновениях возбужденных многоатомных молекул, механизм активации обычно моделируется путем задания функции распределения для переданной энергии. Здесь детально рассмотрены два предельных механизма: механизм сильных столкновений и механизм ступенчатого возбуждения. Известно довольно много приближенных теорий, основанных на модели сильных столкновений. Наиболее распространенной среди них является теория Райса — Рамспергера — Касселя — Маркуса (РРКМ). В настоящее время значительный интерес представляет исследование различных отклонений от теории РРКМ, связанных главным образом с тем, что константу скорости превращения активных молекул нельзя считать зависящей только от полной энергии молекулы, а необходимо учитывать динамику внутримолекулярного перераспределения энергии. В книге эти вопросы освещены явно недостаточно, и, чтобы восполнить этот пробел, читателю можно рекомендовать монографию Никитина [2], а также работы Банкера (например, [3]). Другое весьма общее ограничение направления, использующего предположение о сильных столкновениях, отмечено в работах Кузнецова [4] и связано с тем, что с повышением температуры все больше нарушается равновесное распределение по внутренним степеням свободы частиц в процессе их диссоциации. Тем не менее имеются случаи, когда даже при сильном отклонении от равновесия возможно описание кинетики реакции на основе представления о «равновесной» константе скорости. Если среди распадающихся молекул происходит быстрый обмен колебательными квантами, то неравновесность выражается лишь в том, что система характеризуется не одной, а двумя или несколькими колебательными температурами. При температурах ниже некоторой критической температуры  $T_0$  константа скорости мономолекулярного распада определяется кинетикой переходов на верхние колебательные уровни, где обмен колебательными квантами не играет существенной роли, и только для таких температур константа скорости может быть вычислена

в рамках известных вариантов теории сильных столкновений. При достаточно высоких температурах константа скорости мономолекулярного распада определяется не числом сильных столкновений, а продолжительностью колебательной релаксации.

В последнее время широкое распространение получили исследования неравновесного распада многоатомных молекул в условиях, когда запас колебательной энергии превышает равновесное значение. Такие неравновесные режимы реализуются как при экзотермическом распаде в ударных волнах, так и при пакачке внешним источником энергии. Теория диссоциации ангармонических молекул при возбуждении колебаний мощным инфракрасным излучением развита в работах [5], где дан краткий обзор наиболее интересных экспериментальных и теоретических результатов в этой области, а также представлена необходимая библиография. В работах [6] показано, что распад целого ряда многоатомных молекул приводит к значительной колебательной неравновесности, которая, в свою очередь, кардинально меняет характер самой реакции. Основная причина возникающего неравновесного режима — вторичные реакции типа радикал (атом) + исходная молекула с образованием колебательно-возбужденных продуктов, которые за счет колебательно-колебательного обмена с исходными реагентами обеспечивают энергетическую обратную связь. Зона неравновесного режима реакции ограничена сверху и снизу критическими значениями температуры, давления и относительной доли распадающихся молекул в смеси. В области неравновесности основные кинетические параметры реакции (наблюдаемая энергия активации и порядок по давлению) сильно зависят от степени колебательной неравновесности и могут значительно отличаться от своих равновесных значений, причем не только по абсолютной величине, но и по знаку.

В гл. 2 представлены результаты исследований реакции водорода с кислородом в ударных волнах. Эта классическая реакция с самого начала развития науки о разветвленных цепных процессах является модельной, и на ее примере проверялись и проверяются основы теории. За последние годы наиболее существенные результаты по кинетике реакции  $H_2 - O_2$ , по-видимому, получены в работах с использованием ударных труб. У нас в стране это направление исследований развивалось относительно слабо. Значительный интерес в методическом отношении представляют методика линейчатого поглощения радикала  $OH$  и особенно техника регистрации излучения электронно-возбужденных частиц за отраженной ударной волной вдоль оси трубы, обеспечивающая исключительно высокую чувствительность и благодаря этому позволяющая исследовать са-

мые ранние стадии цепного процесса. Наиболее проста кинетика в периоде индукции реакции, которая количественно полностью описана в области высоких температур и умеренных давлений.

Много внимания авторами уделено кинетическим расчетам и измерениям характеристических скоростей экспоненциального роста концентрации атомов и радикалов в периоде индукции. Из сравнения расчетов с экспериментальными данными удалось с высокой точностью получить константы скоростей практически всех важнейших элементарных стадий реакции водорода с кислородом. Широко обсуждается и иллюстрируется конкретными примерами концепция частичного равновесия — весьма общий и эффективный подход к анализу кинетики сложных систем, которому в работах советских авторов уделяется незаслуженно мало внимания. В частности, этот подход во многих случаях позволяет обойтись без решения системы кинетических дифференциальных уравнений и свести задачу описания текущего состава реагирующей системы к единственному измеряемому параметру. Концепция частичного равновесия особенно полезна при определении констант скоростей рекомбинационных процессов, определяющих скорость перехода к термодинамическому равновесию и скорость выделения энергии. В последнее время появились работы, в которых эта концепция успешно применяется для нахождения текущего состава продуктов горения углеводородных пламен, а также для определения концентрации токсичных продуктов горения в выхлопе двигателей внутреннего сгорания. В этой главе чрезмерно упрощенно изложены общие вопросы теории цепных реакций и в особенности теории критических явлений в газофазной кинетике. Эти вопросы более подробно освещены в монографиях [7, 8]. Кроме того, в работах сотрудников ИХФ АН СССР (см., например, [9, 10]) недавно получены новые результаты, относящиеся к процессу воспламенения водорода с кислородом. В частности, продемонстрирована сложная роль процессов гетерогенного обрыва цепей, а также выяснена роль саморазогрева в разветвленном цепном процессе на различных стадиях воспламенения.

В гл. 3 речь идет о химических реакциях и процессах ионообразования в пламенах. Рассмотрены общие свойства пламени как источника получения высоких температур, особенности распространения, стабилизации и гашения пламени. Правда, эти вопросы изложены исключительно поверхностно. В советской литературе имеется ряд превосходных монографий [7, 8], в которых эти проблемы обсуждаются с исчерпывающей полнотой. Наибольший интерес вызывают те части главы, которые связаны с кинетикой хемионизации в пламенах. Подробно рассмотрены углеводородные пламена и пламена окиси углерода,

поскольку до последнего времени именно эти системы давали возможность детально изучать ионообразование в химических реакциях. Довольно полно представлены результаты исследования ионизации щелочных металлов в пламенах. Интерес к этим процессам обусловлен их сравнительной простотой и практической важностью.

Гл. 4 посвящена исследованию реакций атомов и радикалов с помощью струевых разрядных методик. Тщательно проанализирована техника получения активных частиц в разряде, описаны методы «очистения» разряда, выделения «нужных» частиц и измерения их концентраций. Наиболее интересна та часть главы, в которой изложены результаты изучения экзотермических реакций, приводящих к образованию продуктов со сверхравновесным запасом колебательной или электронной энергии.

Книга будет полезна научным сотрудникам, инженерам, аспирантам и студентам, специализирующимся в области химической кинетики, горения, молекулярной физики и химии атмосферы.

Гл. 1 и 4 переведены Ю. П. Петровым, гл. 2 и 3 — Е. В. Мозжухиным.

*И. Заслонко*

1. Сб. Проблемы кинетики элементарных химических реакций, «Наука», М., 1973.
2. Никитин Е. Е., Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах, «Химия», М., 1970.
3. Bunker D. L., Hase W. L., J. Chem. Phys., **59**, 4621 (1973).
4. Кузнецов Н. М., ДАН СССР, **208**, 145 (1973).
5. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Панченко В. Я., Журнал прикл. мех. и техн. физ., № 4, 4 (1974); ЖЭТФ, **65**, № 3, 894 (1973).
6. Заслонко И. С., Когарко С. М., Мозжухин Е. В., Мукосеев Ю. К., ДАН СССР, **210**, 1127 (1973); Физика горения и взрыва, № 5, 623 (1974); Труды 4-го Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву, М., 1975.
7. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е., Кинетика и механизм газофазных реакций, «Наука», М., 1974.
8. Франк-Каменецкий Д. А., Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», М., 1967.
9. Азатян В. В., Александров Е. А., ДАН СССР, **210**, 1358 (1973); Физика горения и взрыва, № 3, 456 (1973).
10. Азатян В. В., Гонтковская В. Т., Мержанов А. Г., Физика горения и взрыва, № 2, 163 (1973).

## **ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА АНГЛИЙСКОГО ИЗДАНИЯ**

Данная книга, состоящая из четырех глав, посвящена элементарным реакциям небольших молекул в газовой фазе, причем некоторое предпочтение отдается тем реакциям, которые важны для процессов горения. Три первые главы охватывают совокупность экспериментальных данных, полученных при высоких температурах, главным образом в ударных волнах и пламенах; в последней главе описаны струевые разрядные методики, используемые в основном при комнатных температурах. Авторы этой коллективной монографии, являющиеся ведущими специалистами в соответствующих областях химической физики, стремились написать свои главы на уровне, промежуточном между учебником и обзором, т. е. на уровне, доступном не только для тех читателей, которые уже знакомы с данной областью химической кинетики. Мы надеемся, что эта книга окажется особенно полезной для исследователей, работающих в смежных областях науки, для студентов и преподавателей в качестве источника данных для подготовки лекций. Примеры, приведенные в книге, естественно, не могут дать законченного представления о предмете; они используются для иллюстрации теоретических основ рассматриваемых проблем.

Авторы первой главы — Х. Вагнер и Ю. Трое — описывают заметный прогресс, достигнутый за последние годы в измерении констант скоростей диссоциации небольших молекул. Правильность теорий мономолекулярных реакций обычно проверяется в переходной области давлений, где при уменьшении давления происходит переход от первого порядка реакции ко второму. Для больших молекул этой области соответствуют давления меньше атмосферного, и поэтому она относительно хорошо изучена экспериментально. Однако для молекул с числом атомов меньше четырех давление в переходной области намного выше атмосферного; реакции в этой области исследуются с помощью развиваемой авторами методики ударной трубы, позволяющей получать высокие давления. Авторы рассматривают существующие в настоящее время теории, с помощью которых можно получить выражения для констант скоростей мономолекулярных реакций, но эти теории трудно использовать даже для двух-

атомных молекул. По-видимому, на основе знания молекулярной структуры вещества невозможно предсказать значение константы скорости диссоциации до тех пор, пока полностью не известны скорости процессов внутримолекулярного обмена энергией, определяющих заселенность колебательных и вращательных уровней молекул.

Кажущаяся простота стехиометрии и распространенность участвующих в реакции компонентов вызвали появление большого числа работ, посвященных цепной реакции кислорода с водородом, изученной преимущественно в статических условиях при умеренных температурах. К сожалению, в этих условиях основные кинетические особенности реакции определяются гетерогенными процессами, происходящими на стенках реакционного сосуда, поэтому невозможно добиться разделения реакции на зоны инициирования, экспоненциального роста активных центров и выделения тепла при рекомбинации. Реакция кислорода с водородом широко исследована в ударных волнах Р. Геттингером и Г. Шоттом. В этих условиях реакция строго гомогенна, и, наблюдая главным образом за концентрацией радикала  $\text{OH}$ , можно подробно исследовать различные зоны реакции. Авторы приводят результаты своих экспериментов и сопоставляют их с данными, полученными с помощью других методов, например с измерениями пределов воспламенения. На кинетике этой реакции, типичной для процессов окисления вообще, отражается уменьшение числа частиц в ходе процесса.

В пламенах основная часть окислительных процессов происходит в узкой зоне, в которой скорость реакции определяется не только кинетикой, но и процессами смешения реагентов и передачи тепла. В зоне, расположенной непосредственно над этой, концентрации атомов и свободных радикалов существенно превышают их равновесные значения. Зона горения газа, в которой поддерживаются почти неизменные температура и давление, достаточно постоянна во времени и пространстве, чтобы в ней можно было измерять константы скоростей рекомбинационных процессов, а также проводить исследования реакций свободных радикалов с вводимыми в пламя добавками различных металлов и изучать ионизационные процессы. В третьей главе Ф. Пейдж описывает структуру пламен и кинетику процессов, которые можно исследовать в зоне реакции.

Если через холодный двухатомный газ, находящийся под низким давлением, пропускается электрический разряд, то газ частично диссоциирует на атомы: таким способом можно получать значительные концентрации атомов  $\text{O}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{D}$ ,  $\text{N}$  и галогенов в смесях с химически инертными газами. При протекании газа через длинную трубку можно наблюдать рекомбинацию этих атомов и их реакцию с другими молекулами. Во многих



таких реакциях образуются молекулы в электронно-возбужденном состоянии; возникающую при этом хемилюминесценцию можно использовать для измерения концентраций атомарных частиц в зависимости от длины трубки, т. е. в зависимости от времени. М. Клайн описывает эту важную методику, позволяющую производить прямые измерения констант скоростей многих экзотермических реакций атомов и свободных радикалов при комнатных и еще более низких температурах. Реакциями, обратными процессам рекомбинации, являются реакции диссоциации, высокотемпературная кинетика которых описана в первой главе; если отношение констант скоростей прямой и обратной реакций равно константе равновесия, то температурную зависимость этих констант можно определить в очень широких температурных интервалах.

*Б. Левитт*

## *Глава 1*

# МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ РАСПАД НЕБОЛЬШИХ МОЛЕКУЛ

*Ю. Трое*

Institut de Chimie-Physique, Ecole Polytechnique de Lausanne,  
Switzerland

*Х. Вагнер*

Institut für Physicalische Chemie  
der Universität Cöttingen, BRD

### 1.1. ВВЕДЕНИЕ

Диссоциация молекул — один из основных процессов в химии, поэтому исследование кинетики реакций распада представляет значительный теоретический и практический интерес. Простой способ получения информации о реакциях диссоциации заключается в нагревании газа до достаточно высокой температуры и последующем наблюдении за его термическим распадом. Однако в случае «богатых» смесей бимолекулярные реакции вполне могут внести вклад в суммарную скорость процесса; их воздействие должно быть точно установлено, чтобы можно было выделить непосредственно мономолекулярный канал диссоциации. Скорость первичной стадии диссоциации определяется элементарными физическими процессами, включающими как обмен энергией между частицами, так и внутримолекулярное перераспределение энергии. Реакции диссоциации и изомеризации, фотолитические реакции, диссоциация ионов (например, в масс-спектрометре) и эксперименты по химической активации являются тесно связанными процессами.

Для исследования мономолекулярного термического распада при строго определенных условиях требуются специальные экспериментальные методики. Коротко это можно проиллюстрировать следующим примером. Для того чтобы чистый водород при давлении 1 атм равновесно распался на 10%, необходимо нагреть газ до 3080 К. При этой температуре время полураспада  $\text{H}_2$  составляет около 2 мс. Степень распада 50% достигается при 3830 К, в этом случае время полураспада всего лишь 70 мкс. При таких условиях диссоциацию можно назвать «быстрой реакцией». Для ее изучения нужно пользоваться экспериментальными методиками, позволяющими осуществлять быстрый и хорошо контролируемый нагрев газа и производить скоростную

и высокочувствительную регистрацию диссоциирующих молекул и продуктов распада. Для водорода и других двухатомных молекул эти требования в настоящее время можно выполнить только с помощью методики ударных волн. Любое описание экспериментальных методов, используемых для исследования реакций термической диссоциации, в частности диссоциации небольших молекул, будет в значительной степени касаться этой методики.

Другие методики — адиабатического сжатия, статическая и струевая — ограничены наблюдением более медленных скоростей реакций и пригодны для исследования реакций диссоциации только относительно нестабильных небольших молекул, но находят широкое применение при увеличении сложности исследуемых молекул.

Для подробного ознакомления с методикой работы на ударных трубах читателю можно рекомендовать обширную библиографию [1]. Новые аспекты оснащения ударных труб измерительной аппаратурой отражены в гл. 2, написанной Гетзингером и Шоттом [2]. В связи с вопросом о точности данных, полученных в ударных трубах, представляет интерес, в частности, обсуждение особенностей распространения реальных ударных волн и их значения для исследования реакций диссоциации [3].

В настоящей главе мы ограничиваемся главным образом химическими и теоретическими аспектами реакций диссоциации и экспериментальными результатами, полученными для небольших молекул. В разд. 1.2 обсуждаются механизмы распада в целом. Они иллюстрируются несколькими экспериментальными примерами в разд. 1.3—1.5; вследствие тесной связи между диссоциацией и рекомбинацией приводятся также результаты для соответствующих реакций рекомбинации. Затем анализируются отдельные физические процессы, вносящие вклад в скорости диссоциации; краткое описание простейших моделей диссоциации дано в разд. 1.2. Количественная интерпретация скоростей диссоциации и рекомбинации требует детального анализа «микроскопических» физических процессов и статистических законов. Они рассмотрены в разд. 1.6—1.8. Здесь можно видеть взаимосвязь между диссоциацией и другими вышеупомянутыми процессами, каждый из которых включает подобные микроскопические стадии.

Экспериментальные результаты систематизированы только для 2—4-атомных молекул. Использование существующих теорий для подробного описания этих систем представляется наиболее перспективным. Вместе с тем полученные результаты непосредственно применимы и к более сложным молекулам.

## 1.2. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА РЕАКЦИЙ РАСПАДА

### 1.2.1. МЕХАНИЗМ РАСПАДА

Предположим, что при температуре  $T$ , давлении  $p$  и концентрации газа-разбавителя  $[M]$  выполнено некоторое количество экспериментов, в которых измеряются скорости исчезновения распадающегося вещества  $A$  и (или) скорости появления продуктов диссоциации или промежуточных частиц при различных отношениях  $[A]/[M]$ . Первая проблема интерпретации экспериментальных данных — установление механизма распада. При достаточно высоких температурах и довольно значительном избытке инертного газа-разбавителя  $M$  стадий, определяющей скорость диссоциации, является мономолекулярный распад молекулы  $A$ :



В принципе с уменьшением  $[A]$  при постоянном  $[M]$  любая реакция диссоциации должна стать мономолекулярной. На практике в этом случае начинают сказываться трудности, связанные с чувствительностью используемых методик и чистотой газа-разбавителя  $M$ . Поэтому часто надо учитывать последующие реакции, например



Для нахождения скорости распада  $[A]$  скорости подобных реакций атомов или радикалов (1.2) должны быть известны.

В настоящее время информацию о таких реакциях, как реакция (1.2), можно получить, например, в струевых условиях при изучении быстрых реакций атомов или радикалов, образующихся в СВЧ-разряде. Полный обзор современных исследований в этой области дан в работе [4]. Во многих случаях требуемая информация о вторичных реакциях может быть взята прямо из экспериментов по диссоциации. Некоторое число таких примеров приведено в разд. 1.4 и 1.5. В ряде систем наблюдаются цепные реакции, инициируемые активными центрами  $B$  или  $C$ . Иногда мономолекулярную диссоциацию  $A$  невозможно отделить от последующей бимолекулярной реакции. Наконец, некоторые системы оказываются крайне чувствительными к примесям типа  $O_2$  или  $H_2O$ . Примеры подобных трудностей будут рассмотрены в разд. 1.4 и 1.5.

### 1.2.2. ПЕРВИЧНАЯ СТАДИЯ ДИССОЦИАЦИИ

После анализа механизма распада можно исследовать кинетику первичной мономолекулярной стадии диссоциации (1.1) с тем, чтобы установить, как ее скорость зависит от  $T$ ,  $p$ ,

а также от концентрации и природы М. Количественной величиной, имеющей первостепенное значение для экспериментатора, является константа скорости диссоциации первого порядка  $k$ , определяемая уравнением

$$k \equiv -\frac{1}{[A]} \frac{d[A]}{dt}. \quad (1.3)$$

Основные особенности элементарных физических процессов, вносящих вклад в элементарную химическую стадию реакции (1.1), хорошо известны. Процессы активации молекулы при столкновении схематически описываются уравнением



а процессы дезактивации — уравнением



Эти стадии посредством межмолекулярного обмена энергией связывают реагирующую систему А с тепловым резервуаром М. Молекулы А, получившие при столкновениях достаточную энергию, обозначаются  $A^*$ . Эти молекулы могут распасться в ходе внутримолекулярных процессов:



Прежде чем вдаваться в подробности и определять удельный вклад отдельных энергетических уровней молекул, рассмотрим зависимость  $k$  от  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$ . В случае квазистационарности по  $[A^*]$ , т. е. при  $d[A^*]/dt \approx 0$ , эффективная константа скорости мономолекулярной диссоциации (1.1) равна

$$k = k_1 [M] \left( \frac{k_3}{k_3 + k_2 [M]} \right). \quad (1.7)$$

Первый сомножитель  $k_1 [M]$  представляет собой константу скорости активации молекулы А при столкновениях — процесса, с которого начинается мономолекулярная реакция. Вторым сомножителем (в скобках) есть доля молекул  $A^*$ , распадающихся затем по реакции (1.6). Поскольку процессы (1.5) и (1.6) конкурируют между собой, эта доля может быть меньше единицы. При низких давлениях дезактивация в столкновениях происходит значительно реже, чем распад, т. е.  $k_2 [M] \ll k_3$ ; тогда доля диссоциирующих молекул  $A^*$  становится равной единице и

$$k([M] \rightarrow 0) \equiv k_0 = k_1 [M]. \quad (1.8)$$

При высоких давлениях дезактивация уменьшает долю диссоциирующих молекул  $A^*$ , т. е.  $k_2 [M] \gg k_3$ , и  $k$  становится равной

$$k([M] \rightarrow \infty) \equiv k_\infty = \frac{k_1}{k_2} k_3. \quad (1.9)$$

При  $[M]_{1/2}$ , определяемой как  $k_2[M]_{1/2} = k_3$ , доля диссоциирующих молекул  $A^*$  составляет 0,5 и  $k = 0,5k_0$  для

$$[M] = [M]_{1/2} = \frac{k_3}{k_2}. \quad (1.10)$$

Уравнение (1.7) описывает наблюдаемое при постоянной температуре изменение порядка мономолекулярной реакции при изменении давления. При  $k_2[M] \ll k_3$  величина  $k$  пропорциональна  $[M]$  и на нижнем пределе по давлению мономолекулярный распад протекает как реакция второго порядка. При

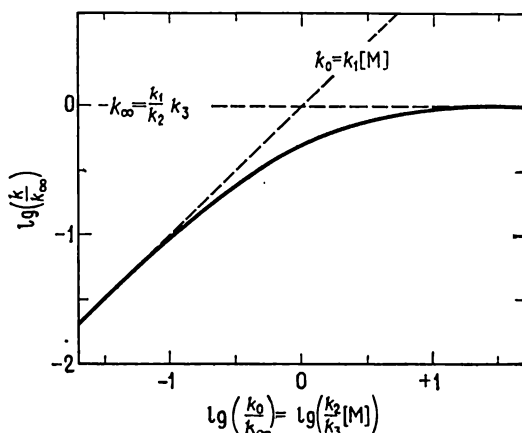


Рис. 1.1. Переходная кривая мономолекулярного распада, соответствующая простой модели реакции [уравнение (1.7)].

$[M] \approx [M]_{1/2}$  порядок реакции уменьшается и на верхнем пределе по давлению  $k$  становится независимой от  $[M]$ , причем порядок реакции равен единице. Такое изменение величины константы скорости реакции и ее порядка соответствует смене лимитирующей стадии процесса. Вместо активации стадией, определяющей скорость диссоциации, становится внутримолекулярный распад. Уменьшение  $k$  при низких давлениях [уравнение (1.7)] иллюстрируется на рис. 1.1. Температурная зависимость  $k$  при постоянном давлении или постоянном  $[M]$  будет отличаться для различных областей давления. При низких давлениях температурная зависимость  $k$  определяется величиной  $k_1$ , а на верхнем пределе по давлению — комбинацией констант  $(k_1/k_2)k_3$ . Подробнее температурная зависимость  $k$  обсуждается после более конкретного определения отдельных уровней энергии  $A$  и  $A^*$ .

В простом механизме распада, включающем стадии (1.4) — (1.6), константа скорости  $k$  должна зависеть от природы партнера по столкновениям  $M$  только в области низкого давления

и в меньшей степени в переходной области между низким и высоким давлениями. Разные партнеры по столкновениям характеризуются различными значениями  $k_1$ . На верхнем пределе по давлению влияние различных партнеров по столкновениям перестает сказываться, поскольку отношение  $k_1/k_2$  не зависит от  $M$ . Это следует из принципа детального равновесия, по которому

$$k_1 [A]_{\text{равн}} = k_2 [A^*]_{\text{равн}}, \quad (1.11)$$

где  $[A^*]_{\text{равн}}/[A]_{\text{равн}}$  — относительная заселенность  $A^*$  и  $A$  в равновесных условиях ( $k_1/k_2$  для большинства случаев не зависит от степени неравновесности; разд. 1.6 и 1.7).

Если при исследовании диссоциации реагирующее вещество не разбавляют инертным газом, то «константа» скорости в области низких давлений может измениться в ходе реакции. По мере диссоциации  $A$  состав партнеров по столкновениям будет становиться иным, следовательно, эффективное значение  $k_1$  будет меняться со временем.

### 1.2.3. СВЯЗЬ МЕЖДУ ДИССОЦИАЦИЕЙ И РЕКОМБИНАЦИЕЙ

Реакция, обратная диссоциации, т. е. рекомбинация, включает те же самые элементарные процессы. Реакция начинается с присоединения атомов и (или) радикалов, образовавшихся в реакции (1.6):



Эта стадия сопровождается столкновениями, дезактивирующими сильно возбужденные молекулы:



Возможны также активация и повторная диссоциация. При протекании реакций диссоциации и рекомбинации внутренние энергетические уровни молекул вследствие различия в исходных состояниях (молекулы  $A$  в первом случае, атомы или радикалы  $B$  и  $C$  — во втором) заселяются по-разному. Поэтому возникает важный вопрос: связаны ли между собой макроскопические константы скоростей диссоциации и рекомбинации [по аналогии с уравнением (1.11)] константами равновесия (разд. 1.6—1.8)?

Как и в случае диссоциации, при различных давлениях константа скорости рекомбинации второго порядка

$$k_{\text{рек}} \equiv \frac{1}{[B][C]} \frac{d[A]}{dt} \quad (1.14)$$

несет информацию о различных элементарных процессах. В простой модели, учитывающей прямые и обратные реакции (1.4)–(1.6),

$$k_{\text{рек}} = k_{-3} \left( \frac{k_2 [M]}{k_3 + k_2 [M]} \right). \quad (1.15)$$

Первый сомножитель  $k_{-3}$  представляет собой константу скорости второго порядка реакции присоединения В и С с образованием  $A^*$ ; второй сомножитель (в скобках) — доля  $A^*$ , дезактивирующихся при различных давлениях. При низких давлениях  $k_2 [M] \ll k_3$ , порядок реакции равен трем, а стадией, определяющей скорость рекомбинации, является дезактивация:

$$k_{\text{рек}_0} = \frac{k_{-3}}{k_3} k_2 [M]. \quad (1.16)$$

При высоких давлениях  $k_2 [M] \gg k_3$ , реакция протекает по второму порядку с константой

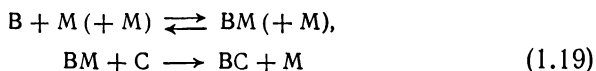
$$k_{\text{рек}_\infty} = k_{-3} \quad (1.17)$$

и лимитирующей стадией является реакция присоединения атомов или радикалов.

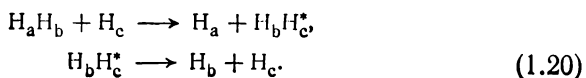
До сих пор для диссоциации и рекомбинации рассматривался только «простой механизм обмена энергией». Однако вполне возможно, что механизм может быть более сложным. Если в него включаются безызлучательные переходы между различными электронными состояниями молекул, то реакция может протекать в несколько этапов с различными лимитирующими стадиями, зависящими от условий эксперимента:



$A_{\text{возб}}$  обозначает молекулу в электронно-возбужденном состоянии. Реакции рекомбинации наиболее удобно исследовать при низких температурах, когда процессы с участием нестабильных промежуточных частиц могут играть важную роль. В соответствии со «сложным механизмом» в стадии активации



образуется нестабильный продукт  $VM$ , превращающийся в  $VC$  в результате бимолекулярной реакции обмена. Подобный механизм был предложен для диссоциации  $H_2$  с  $M = H$  (разд. 1.3):





В данном случае стадией активации является реакция обмена, которая может вести себя совершенно иначе, чем обычный обмен энергией при столкновениях.

Общий характер изменения экспериментально наблюдаемых скоростей диссоциации и рекомбинации, т. е. их зависимость от давления и температуры, можно представить с помощью выведенных в этом разделе простых соотношений. Однако количественная интерпретация этих зависимостей требует рассмотрения отдельных квантовых состояний и переходов между ними \*). Эти вопросы обсуждаются в разд. 1.6—1.8.

### 1.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ДИССОЦИАЦИИ И РЕКОМБИНАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

#### 1.3.1. ГОМОЯДЕРНЫЕ ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

##### а) диссоциация $\text{H}_2$ , $\text{D}_2$ , $\text{O}_2$ и $\text{N}_2$

Диссоциация этих молекул в области реакций второго порядка исследовалась некоторыми авторами с помощью ударных волн. Для этого использовались температуры в несколько тысяч градусов: 2300—5300 К для  $\text{H}_2$ , 2500—18 000 К для  $\text{O}_2$  и 6000—15 000 К для  $\text{N}_2$ .

Широко употребляемой мерой температуры является отношение  $D_0^\circ/RT$ , где  $D_0^\circ$  — величина энергии связи при 0 К. Если  $D_0^\circ/RT < 10$ , то на протяжении почти всей реакции существенно совместное протекание процессов диссоциации и релаксации низших колебательных уровней молекулы; если  $D_0^\circ/RT \geq 10$ , то

---

\*) В работе [133] показано, что понятие «константы скоростей» взаимно-обратных направлений реакций в идеальном газе и вопрос об их связи с константой равновесия имеют определенный смысл при выполнении следующих условий: а) скорость изменения концентраций промежуточных продуктов мала по сравнению со скоростью реакции, б) реакция происходит в среде, состоянии которой либо термодинамически равновесно, либо достаточно близко к таковому. В указанных условиях отношение констант скоростей двух направлений реакции равно ее константе равновесия, вычисленной при температуре среды. Эта закономерность свойственна не только одностадийным, но и сложным многостадийным реакциям. Отношение констант скоростей взаимно-обратных направлений реакции в пространственно-однородной среде, состоянии которой характеризуется двумя различными температурами подчистом  $T_1$  и  $T_2$ , равно «константе»  $K(T_1, T_2)$ , определяющей равновесие реакции в такой не полностью равновесной среде. Если равновесие среды существенно нарушается в ходе самой реакции, то состояние среды в общем случае зависит (причем не только в количественном, но и в качественном отношении) от направления реакции. При этом отношение констант скоростей реакции уже не является термодинамической характеристикой среды. — *Прим. ред.*

колебательная релаксация заканчивается почти полностью перед началом заметной диссоциации\*). В проведенных экспериментах  $D_0^{\circ}/RT = 3,3 - 23,5$  для  $O_2$  и  $7,5 - 18,8$  для  $N_2$ , поэтому в определенных случаях указанная связь между процессами диссоциации и релаксации должна учитываться; она была экспериментально обнаружена по зависимости от времени «константы скорости»  $k$  процесса диссоциации, имеющего период индукции на ранней стадии реакции [5]. В большинстве других исследований этим эффектом можно было пренебречь.

В экспериментах по диссоциации партнерами по столкновениям ( $M$ ) были в основном инертные газы (обычно  $Ar$ ), диссоциирующие молекулы ( $X_2$ ) или образовавшиеся в реакции атомы ( $X$ ). Было установлено, что константы скорости диссоциации располагаются в соответствии с неравенством  $k(Ar) < k(X_2) < k(X)$ . Численно это выражается отношениями 1:10:30 для диссоциации  $O_2$ , 1:4:30 для диссоциации  $H_2$  и 1:3:20 для диссоциации  $N_2$ . Наилучшее соответствие между различными исследованиями наблюдается для  $M = Ar$  (в настоящее время часто с точностью до множителя два и лучше). Для  $M = X_2$  и  $X$  точность оказывается несколько худшей. Систематическое сопоставление литературных данных, опубликованных до 1967 г., дано в работах [6]; позднейшие ссылки вплоть до конца 1969 г. включены в библиографию для  $H_2$  [7],  $D_2^{**}$  [8],  $O_2$  [9] и  $N_2$  [10]. Ниже обсуждаются только некоторые, до определенной степени произвольно выбранные типичные данные.

Для того чтобы сравнивать различные особенности констант скоростей, использовались разные формы записи их температурной зависимости: простое аррениусовское уравнение

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (1.21)$$

и выражение вида

$$k = A' (T/\bar{T})^n \exp(-D_0^{\circ}/RT). \quad (1.22)$$

\*) В последнее время проведены весьма детальные теоретические [134] и экспериментальные [135] исследования высокотемпературного распада иода, брома, азота и кислорода в неравновесном режиме. Результаты исследований показывают существование температурной границы  $T^*$ , разделяющей области поочередного и совместного протекания колебательной релаксации и диссоциации. Нижняя граница температур  $T^*$  находится примерно в диапазоне  $D_0^{\circ}/RT^* = 17 - 20$ . В неравновесном режиме колебательная температура меньше поступательной за счет протекания диссоциации; в итоге оба релаксационных процесса заканчиваются одновременно. — *Прим. ред.*

\*\*) В работе [136] методом поглощения резонансного излучения атомов  $D$  измерена константа скорости диссоциации  $D_2 + Ag \rightarrow 2D + Ag$ . Оказалось, что  $k = 1,3 \cdot 10^{-10} \exp(-89\,400/RT)$  см<sup>3</sup>/(молек · с). В опытах удалось наблюдать переходный период перед установлением квазистационарной стадии диссоциации. — *Прим. ред.*

Таблица 1.1

Сопоставление с помощью уравнения (1.26) (см. текст) констант скоростей диссоциации и рекомбинации  $O_2$ ,  $N_2$  и  $H_2$ , полученных в экспериментах по диссоциации и рекомбинации

	Исследование	$D_0^\circ$ , ккал/моль	$T$ , К	$k/[A]_1$ , см <sup>3</sup> /(моль·с); $E_a$ , кал/моль	$k_{\text{рек}}/[A]_1$ , см <sup>6</sup> /(моль <sup>2</sup> ·с)	Лите- ратура
$O_2$	Диссоциация	118,0	5 000—18 000	$1,7 \cdot 10^{14} \exp(-116\,000/RT)$ $2,9 \cdot 10^{14} \left(\frac{T}{7800}\right)^{-0,5} \exp(-D_0^\circ/RT)$	$2,0 \cdot 10^{13} \left(\frac{T}{7800}\right)^{+0,2}$	9a
	Рекомбинация		2 000 (1 500—3 000)	$5,4 \cdot 10^{14} \exp(-D_0^\circ/RT)$	$2,5 \cdot 10^{13}$	9a
	Рекомбинация		196—327	$5,1 \cdot 10^{15} \left(\frac{T}{298}\right)^{-1,7} \exp(-D_0^\circ/RT)$	$6,0 \cdot 10^{14} \left(\frac{T}{298}\right)^{-2,9}$	18a
$N_2$	Диссоциация	225	8 000—15 000	$1,1 \cdot 10^{14} \exp(-192\,000/RT)$ $5,2 \cdot 10^{14} \left(\frac{T}{10400}\right)^{-1,6} \exp(-D_0^\circ/RT)$	$3,2 \cdot 10^{13} \left(\frac{T}{10400}\right)^{-1,6}$	10a
	Рекомбинация		196—327	$1,5 \cdot 10^{16} \left(\frac{T}{298}\right)^{-1,2} \exp(-D_0^\circ/RT)$	$1,4 \cdot 10^{15} \left(\frac{T}{298}\right)^{-2,1}$	19a
$H_2$	Диссоциация	103,3	2 300—3 800	$1,9 \cdot 10^{14} \exp(-95\,500/RT)$ $7,8 \cdot 10^{14} \left(\frac{T}{2870}\right)^{-1,4} \exp(-D_0^\circ/RT)$	$2,3 \cdot 10^{14} \left(\frac{T}{2870}\right)^{-1,2}$	7a
	Рекомбинация		190—350	$3,3 \cdot 10^{15} \left(\frac{T}{298}\right)^{+0,5} \exp(-D_0^\circ/RT)$	$2,3 \cdot 10^{15} \left(\frac{T}{298}\right)^{-0,5}$	17a

Таблица 1.2  
Сопоставление констант скоростей диссоциации и рекомбинации галогенов (как в табл. 1.1)

	Исследование	$D_0^\circ$ ккал/моль	$T$ , К	$k/[A]^\dagger$ , см <sup>3</sup> /(моль·с); $E_a$ , кал/моль	$k_{\text{рек}}/[A]^\dagger$ , см <sup>3</sup> /(моль <sup>2</sup> ·с)	Лите- ратура
$F_2$	Диссоциация	36,7	1100—1600	$7,1 \cdot 10^{12} \exp(-30\,000/RT)$ $9,8 \cdot 10^{13} \left(\frac{T}{1300}\right)^{-2,6} \exp(-D_0^\circ/RT)$	$6,4 \cdot 10^{12} \left(\frac{T}{1300}\right)^{-1,3}$	36a
$Cl_2$	Диссоциация	57,0	1700—2600	$1,1 \cdot 10^{14} \exp(-48\,300/RT)$ $9,6 \cdot 10^{14} \left(\frac{T}{2000}\right)^{-2,2} \exp(-D_0^\circ/RT)$	$1,2 \cdot 10^{14} \left(\frac{T}{2000}\right)^{-0,4}$	37a
	Рекомбинация		195—500	$1,6 \cdot 10^{16} \left(\frac{T}{298}\right)^{-3,5} \exp(-D_0^\circ/RT)$	$4 \cdot 10^{15} \left(\frac{T}{298}\right)^{-3,0}$	40a
$Br_2$	Диссоциация	45,5	1200—1900	$1,4 \cdot 10^{13} \exp(-33\,200/RT)$ $9,0 \cdot 10^{14} \left(\frac{T}{1500}\right)^{-4,1} \exp(-D_0^\circ/RT)$	$2,9 \cdot 10^{14} \left(\frac{T}{1500}\right)^{-3,3}$	38a
	Рекомбинация		300—1275	$1,0 \cdot 10^{16} \left(\frac{T}{298}\right)^{-1,1} \exp(-D_0^\circ/RT)$	$2,4 \cdot 10^{15} \left(\frac{T}{298}\right)^{-1,5}$	41a
$I_2$	Диссоциация	35,6	850—1600	$9,8 \cdot 10^{13} \exp(-30\,400/RT)$ $1,0 \cdot 10^{15} \left(\frac{T}{1100}\right)^{-2,4} \exp(-D_0^\circ/RT)$	$5,1 \cdot 10^{14} \left(\frac{T}{1100}\right)^{-1,6}$	39a
	Рекомбинация		302—548	$8,9 \cdot 10^{15} \left(\frac{T}{298}\right)^{-2,0} \exp(-D_0^\circ/RT)$	$2,9 \cdot 10^{15} \left(\frac{T}{298}\right)^{-1,6}$	42a

Первое уравнение достаточно хорошо описывает наблюдаемую в большинстве экспериментов температурную зависимость. Однако, поскольку небольшие ошибки в величине  $E_a$  вызывают появление значительной неопределенности в величине предэкспоненциального множителя  $A$ , значения  $A$  и абсолютные значения  $k$  лучше сравнивать с помощью второго выражения. В нем

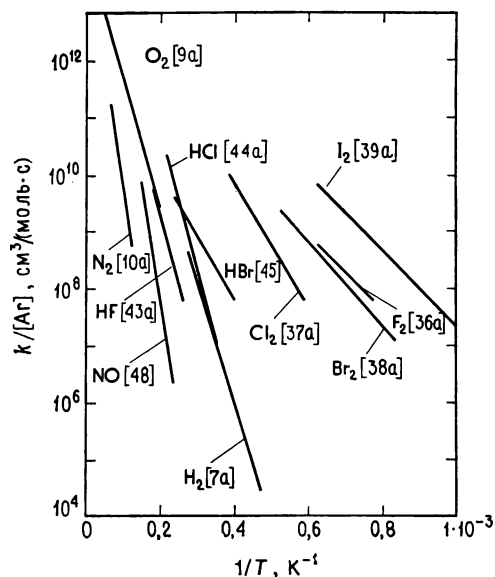


Рис. 1.2. Константы скоростей диссоциации некоторых двухатомных молекул.

используется спектроскопически определенное значение  $D_0^\circ$ . Температурные коэффициенты уравнений (1.21) и (1.22) связаны соотношением

$$E_a = D_0^\circ + nR\bar{T}, \quad (1.23)$$

где  $\bar{T}$  — средняя температура для опытов, представленных на графике  $\lg k - 1/T$ ; если предельные значения температуры в эксперименте равны  $T_a$ ,  $T_b$ , то

$$\bar{T} = \left[ \frac{1}{2} (T_a^{-1} + T_b^{-1}) \right]^{-1}. \quad (1.24)$$

Уравнения (1.21) и (1.22) использовались при сравнении представленных в табл. 1.1 и 1.2 констант скоростей диссоциации и рекомбинации различных гомоядерных двухатомных молекул. Во всех случаях найдено, что значения  $E_a$  меньше значений  $D_0^\circ$ . Значения  $n$  находятся в интервале от  $-0,5$  до  $-2$ ; вероятно,  $n$  не остается постоянным в сколько-нибудь широком диапазоне температур. Это обстоятельство становится еще более очевидным для констант скоростей рекомбинации галогенов (разд. 1.3.1в). Особенно необычная температурная зависимость  $n$  обнаружена в случае диссоциации  $H_2$  при  $M = H^*$ ) [11]. Она

\*) Наиболее точные измерения констант скоростей диссоциации водорода в смеси с Ag и Xe в диапазоне температур 3500—8000 К проделаны лазерным шпирен-методом в работе [137]. Оказалось, что  $k_d^{Ag} = 9,35 \cdot 10^{13} \exp(-88\,900/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ ,  $k_d^{Xe} \approx k_d^{Ag}$ ,  $k_d^{H_2} = 3,3 \cdot 10^{15} \times \exp(-105\,300/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  и  $k_d^H = 2,2 \cdot 10^{15} \exp(-87\,200/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ . — Прим. ред.

была интерпретирована на основе упоминавшегося ранее [12] механизма (1.20). Константы скоростей диссоциации некоторых двухатомных молекул представлены на рис. 1.2.

### б) рекомбинация атомов Н, О и N

Реакции, обратные процессам диссоциации, обсуждавшимся в разд. 1.3.1а, т. е. реакции рекомбинации атомов, исследовались в области третьего порядка в струевых условиях при температурах, близких к комнатным (иногда в более широком температурном интервале, например от 90 до 600 К в случае  $N + N + N_2 \rightarrow 2N_2$ ) [13], при температурах выше 1000 К в пламенах или при еще более высоких температурах в ударных волнах. Обзор современных данных по процессам рекомбинации дан в работе [4]. Исследовать различные эффективности партнеров по столкновениям  $M$  в реакциях рекомбинации в большинстве случаев значительно легче, чем в экспериментах по диссоциации в ударных волнах. В случае рекомбинации атомов N при 298 К константы скоростей  $k_{\text{рек}}$  относятся к константе скорости рекомбинации в атмосфере Ar следующим образом:

M	He	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
$k_{\text{рек}}/k_{\text{рек}}(\text{Ar})$	1,9	1,8	1,0	1,0	0,9	2,7

Намного более высокая эффективность H<sub>2</sub>O в качестве партнера по столкновениям наблюдалась при рекомбинации атомов Н, где  $k_{\text{рек}}(\text{H}_2\text{O})/k_{\text{рек}}(\text{Ar}) = 20$  при комнатной температуре [15] и при температурах пламен 1000—2000 К [16]. Температурная зависимость констант скоростей рекомбинации представлена в табл. 1.1 в виде

$$k_{\text{рек}} = A''(T/T_0)^m, \quad (1.25)$$

где  $T_0$  обычно равна 298 К. Однако в ряде исследований, особенно явно в работе [13], установлено, что  $m$  меняется с температурой и в некоторых условиях аррениусовское выражение с  $E_a < 0$  позволяет лучше описать экспериментальные результаты. В табл. 1.1 перечислены только некоторые работы; прочие ссылки, касающиеся рекомбинации Н [17], О [18] и N [19], даны в библиографии.

Измеренные константы скоростей диссоциации и рекомбинации сравниваются в табл. 1.1 с помощью соотношения

$$k_{\text{дисс}}/k_{\text{рек}} = K_{\text{равн}}, \quad (1.26)$$

где  $K_{\text{равн}}$  — константа равновесия. Используя выражение (1.26) и значения  $K_{\text{равн}}$  из работы [20], по скоростям диссоциации рассчитывают скорости рекомбинации и наоборот. Однако до сих

пор остаются некоторые сомнения в справедливости уравнения (1.26). Многие экспериментальные данные говорят в его пользу, столь же решительно его корректность подтверждают теоретические выводы (разд. 1.6—1.8). Тем не менее для некоторых реакций с участием галогенов получаются экспериментальные

результаты, противоречащие уравнению (1.26); все это нуждается в дополнительной проверке (см. ниже).

Значения  $k_{\text{рек}}$ , рассчитанные по скоростям диссоциации и полученные из прямых измерений, сравниваются в табл. 1.1 и на рис. 1.3. Оказывается, что значения  $m$  для H, O и N уменьшаются с понижением температуры \*). При  $T \approx 298$  К значение  $m$  лежит в интервале от  $-2$  до  $-3$ , а при  $T > 2000$  К абсолютное значение  $m$  меньше 2. Реакции рекомбинации галогенов ведут себя, по-видимому, несколько иначе (табл. 1.2). Поскольку отдельные величины известны с точностью до множителя 2, а температурные коэффициенты определены только в узких интервалах температур, нельзя быть уверенным в истинном ха-

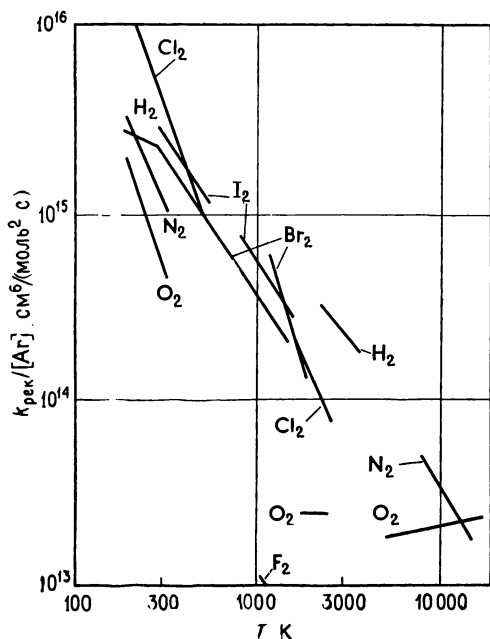


Рис. 1.3. Константы скоростей рекомбинации некоторых атомов (по данным табл. 1.1 и 1.2).

Низкотемпературные значения измерены непосредственно, высокотемпературные рассчитаны по измеренным константам скоростей диссоциации.

рактере изменения  $m$ . Хотя низко- и высокотемпературные данные можно достаточно хорошо согласовать между собой, взяв среднее значение  $m$  между  $-1$  и  $-2$ , отдельные значения могут оказаться совершенно иными. Представленные в табл. 1.1 и на рис. 1.4 предэкспоненциальные множители  $k \exp(+D_0^0/RT)$ , соответствующие уравнению (1.22), получены в экспериментах по

\*) В работе [138] исследована рекомбинация атомов H в диапазоне температур 77—295 К для  $M = \text{H}_2, \text{He}, \text{Ar}, \text{N}_2, \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{SF}_6$ . При  $T = 295$  К для приведенных партнеров по соударениям получены значения  $k_M/k_{\text{H}_2} = 1, 0,87, 1,14, 1,13, 1,89, 2,02, 2,41$  и значения показателя степени  $m = 0,6, 0,7, 0,4, 0,8, 1,3, 1,2, 2,0, 1,8$  в уравнении  $k \sim T^{-m}$ . — Прим. ред.

диссоциации и пересчитаны на скорости рекомбинации. Вновь оказывается, что температурный коэффициент  $n$ , определяемый уравнением (1.22), зависит от температуры. Вероятно,  $|n|$  уменьшается с повышением температуры. Низко- и высокотемпературные данные можно лучше всего согласовать друг с другом при  $n \approx -2$ . С другой стороны, неопределенность в величине  $k$  (до множителя 2) и в отдельных значениях  $n$  слишком велика, чтобы определить истинное изменение  $n$  в широких температурных интервалах.

### в) диссоциация и рекомбинация галогенов

Диссоциация  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  и  $I_2$  широко исследовалась\*) с помощью методики ударных волн при температурах 800—3000 К. Реакции рекомбинации атомов галогенов изучались в струевых условиях и методом импульсного фотолиза в диапазоне 200—600 К, а в случае  $Br_2$  — до 1300 К. Для иода между исследованными температурными интервалами диссоциации и рекомбинации остается только очень небольшой промежуток (600—850 К). В этом случае константы скоростей диссоциации и рекомбинации, определяемые уравнением (1.26), согласуются друг с другом довольно хорошо. Для  $Br_2$  исследования рекомбинации методом импульсного фотолиза простираются до температур, при которых исследовалась и диссоциация [21]. Диссоциацию изучали, наблюдая за расхождением молекул  $Br_2$ , а также за появлением атомов  $Br$  [22]. Обнаруженное несоответствие (до множителя 2—3) между экспериментальными результатами, полученными при исследовании диссоциации и рекомбинации,

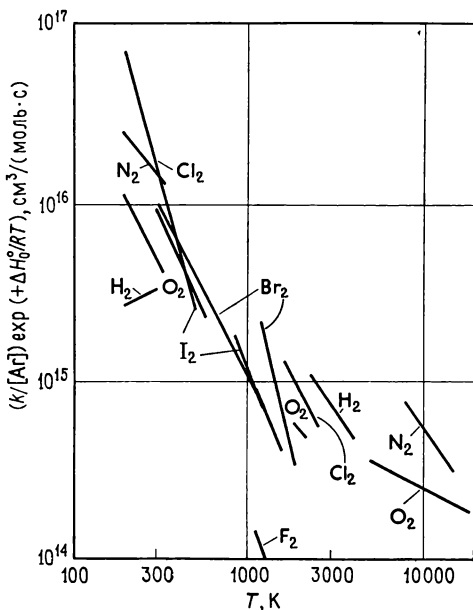


Рис. 1.4. Предэкспоненциальные множители констант скоростей диссоциации двухатомных молекул (по данным табл. 1.1 и 1.2).

Высокотемпературные значения измерены непосредственно, низкотемпературные рассчитаны по измеренным константам скоростей рекомбинации.

\*) Результаты измерения констант скоростей диссоциации галогенов лазерным шпирен-методом приведены, например, в работе [139]. — Прим. ред.



а также между двумя методами, использовавшимися для наблюдения за ходом диссоциации, вызвало множество дискуссий. Эти данные заслуживают независимой проверки [3, 4]. Как видно из рис. 1.3, 1.4 и табл. 1.2, для  $\text{Cl}_2$  в отличие от  $\text{I}_2$  и  $\text{Br}_2$  данные по высокотемпературной диссоциации и низкотемпературной рекомбинации не согласуются друг с другом достаточно хорошо. Отдельные экспериментальные значения  $|n|$  и  $|m|$  слишком велики для простого представления низко- и высокотемпературных данных. Наблюдения такого рода вначале были восприняты как доказательства несправедливости уравнения (1.26), но в дальнейшем они были отвергнуты. Для того чтобы понять причину этих несоответствий, требуются дополнительные исследования диссоциации и рекомбинации галогенов.

Рис. 1.3 и 1.4 показывают, что значения  $k_{\text{рек}}/[\text{Ar}]$  для большинства двухатомных молекул совпадают с точностью до множителя 5. То же самое применимо к значениям  $k \exp(+D_0^\circ/RT)/[\text{Ar}]$ . Средние значения  $m$  и  $n$  равны приблизительно  $-2$ . Заметным исключением из этого общего правила является, по-видимому, диссоциация  $\text{F}_2$ . Константы скорости диссоциации  $\text{F}_2$  приблизительно в 10 раз меньше тех, что можно было бы ожидать по сравнению с другими данными. Эта аномалия обсуждалась в работе [23] и объяснена на основе предположения о значительном ангармонизме колебаний и существенном обеднении верхних колебательных уровней. Однако, как показано в разд. 1.6 и 1.7, это может приводить к противоположному результату, и, во всяком случае, существуют другие возможные объяснения.

Для реакций с участием галогенов можно исследовать не только прямую рекомбинацию атомов в молекулы, находящиеся в основном электронном состоянии, но и рекомбинацию, идущую через электронно-возбужденные состояния. Например, сопровождающаяся излучением рекомбинация атомов хлора, исследовавшаяся в ударных волнах [25] и в струевых условиях [26], характеризуется эмиссионным спектром  $\text{Cl}_2(^3\Pi_0 + u \rightarrow ^1\Sigma_g^+)$ . Рекомбинация атомов азота вызывает появление послесвечения: используя его в качестве индикатора, удалось изучить рекомбинацию атомов азота, идущую через сильно возбужденные колебательные уровни связанных возбужденных электронных состояний [27]. Абсолютные измерения скоростей рекомбинации как в электронно-возбужденные состояния, так и в основное состояние молекул важны для теоретической интерпретации скоростей рекомбинации.

Очень подробное исследование эффективностей партнеров по столкновениям выполнено в случае рекомбинации атомов иода. Константы скоростей рекомбинации атомов иода в среде

инертных газов He, Ne, Ar, Kr, Xe [28] относятся к константе скорости рекомбинации иода в среде Ar следующим образом:

$$k(M)/k(\text{Ar}) = 0,37, 0,53, 1,00, 1,25, 1,71.$$

В работе [29] обнаружено превосходное соответствие между значением  $k(M)$  и точкой кипения  $M$ ; эта зависимость представлена на рис. 1.5. Очевидно, что те же внутримолекулярные

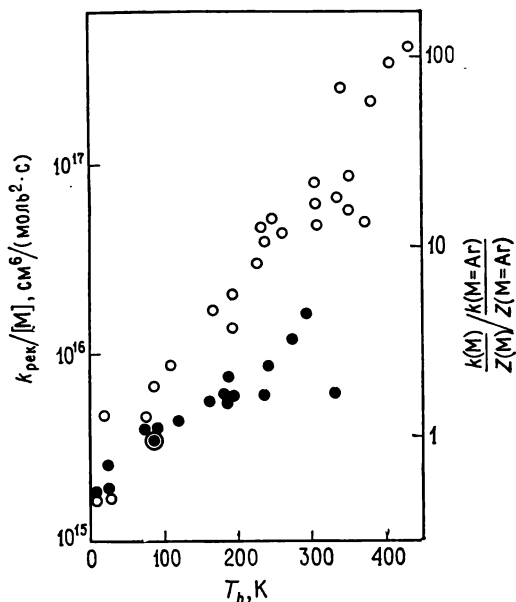


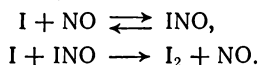
Рис. 1.5. Зависимость константы скорости рекомбинации атомов иода и константы скорости диссоциации  $\text{NO}_2\text{Cl}$  от температуры кипения газа-разбавителя.

○ рекомбинация иода [29], левая ордината; ● диссоциация  $\text{NO}_2\text{Cl}$  [756], правая ордината.

силы, которые важны в процессе конденсации  $M$ , обуславливают разницу в скоростях рекомбинации за счет различий или в процессе обмена энергией, или в заселенностях промежуточных комплексов.

Наиболее поразительными являются значения констант скоростей рекомбинации атомов иода в среде  $\text{I}_2$  и  $\text{NO}$ :  $k(\text{I}_2)/k(\text{Ar}) = 650$ ,  $k(\text{NO})/k(\text{Ar}) = 10^4$  [28, 30]; такие значения констант указывают на наличие химического притяжения в промежуточных комплексах. При рекомбинации в атмосфере  $\text{NO}$  спектроскопически обнаружено соединение  $\text{INO}$  [30], а при соответствующей реакции с участием хлора в аргоновых матрицах зарегистрировано образование  $\text{Cl}_3$  [30a].

Для рекомбинации иода с молекулой NO в качестве третьего тела можно записать следующий сложный механизм:



До тех пор пока концентрация NO не слишком велика, порядок реакции равен трем, I и NO находятся в равновесии с INO. Однако при значительном избытке NO порядок реакции изменяется на второй. Этот переход экспериментально наблюдался в работе [30].

Все реакции диссоциации вышеупомянутых двухатомных молекул подчиняются, как было найдено, законам реакции второго порядка (нижний предел по давлению мономолекулярной реакции). Между тем при высоких давлениях ( $p \geq 100$  атм) в экспериментах с ударными волнами [31] наблюдался переход диссоциации  $\text{I}_2$  в область реакции первого порядка. Удалось установить, что при 1060 К и  $[\text{Ar}] = 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup> константа скорости диссоциации равна приблизительно  $1/2$ , а при  $[\text{Ar}] = 6 \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup> — примерно  $1/10$  константы скорости диссоциации, экстраполированной из области низкого давления. Обнаружено также, что при  $[\text{Ar}] \approx 5 \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup>  $\partial k / \partial [\text{Ar}] \approx 0$ . Это необычное для диссоциации двухатомной молекулы поведение можно объяснить, имея в виду относительно большую продолжительность периода колебаний молекулы, находящейся на сильно возбужденных колебательных уровнях основного электронного состояния  $\text{I}_2$ , по сравнению с короткими промежутками времени между столкновениями молекул при столь высоких давлениях, какие достигались в опытах. В протекании этой и других реакций диссоциации значительное участие могут принимать электронно-возбужденные состояния молекул, приводящие к образованию невозбужденных атомов. При экстраполяции экспериментальных данных по реакциям диссоциации к комнатной температуре и последующем вычислении на их основе скоростей рекомбинации было предсказано изменение порядка рекомбинации при давлениях около 1 атм. В работе [31] указано, что начало такого изменения порядка реакции наблюдалось в исследованиях рекомбинации иода методом импульсного фотолитза при комнатной температуре и  $p(\text{Ar}) = 1$  атм. Такая интерпретация весьма необычного уменьшения  $k_{\text{рек}}$ , наблюдавшегося ранее [32], при очень малых отношениях  $[\text{I}_2]/[\text{Ar}]$  подтверждается также недавними исследованиями зависимости  $k$  от отношения  $[\text{I}_2]/[\text{Ar}]$  при  $p(\text{M}) \leq 1$  атм [33]. В экспериментах, проведенных при высоких давлениях М, после широкой области изменения порядка реакции с третьего на второй наблюдался переход в область жидкой фазы [34, 35] с  $k_{\text{рек}} = 7 \cdot 10^{12}$  см<sup>3</sup>/(моль·с)  $= 1,2 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/(молек·с),  $\text{M} = \text{CCl}_4$ ,  $T =$

$= 296 \text{ K}$  и  $k_{\text{рек}} = 1,8 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}) = 3,0 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$ ,  $M = n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ ,  $T = 323 \text{ K}$ . Вопрос о влиянии природы молекул  $M$  на область квазивторого порядка реакции рекомбинации при повышенной плотности газа представляет самостоятельный интерес.

Другие подробности реакций диссоциации галогенов изложены в работах [36] ( $\text{F}_2$ ), [37] ( $\text{Cl}_2$ ), [38] ( $\text{Br}_2$ ) и [39] ( $\text{I}_2$ ), а реакций рекомбинации — в работах [40] ( $\text{Cl}$ ), [41] ( $\text{Br}$ ) и [42] ( $\text{I}$ )\*).

### 1.3.2. ДИССОЦИАЦИЯ ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Диссоциация галогеноводородов  $\text{HF}$  [43],  $\text{HCl}$  [44],  $\text{DCl}$  [45] и  $\text{HBr}$  [46] исследовалась в ударных волнах\*\*). В противоположность гомоядерным двухатомным молекулам в этом случае необходимо принимать во внимание вторичные бимолекулярные реакции, если только отношение концентрации реагента к концентрации газа-разбавителя не поддерживается достаточно низким. Например, при диссоциации  $\text{HCl}$  с отношением  $[\text{HCl}]/[\text{Ar}] \approx 10^{-2}$  мономолекулярную реакцию  $\text{HCl} + \text{Ar} \rightarrow \text{H} + \text{Cl} + \text{Ar}$  сопровождают реакции  $\text{H} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Cl}$  и  $\text{Cl} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{H}$ . Кроме того, нужно учитывать диссоциацию  $\text{Cl}_2$  и  $\text{H}_2$ . Поэтому интерпретация результатов исследования таких реакций диссоциации подчас может стать очень трудной. В табл. 1.3 представлены данные, относящиеся к наиболее характерным реакциям диссоциации галогеноводородов. Они достаточно хорошо вписываются в картину, полученную для гомоядерных двухатомных молекул. Однако при этом надо иметь в виду, что до сих пор отсутствуют прямые экспериментальные данные, касающиеся скоростей реакций рекомбинации атомов галогенов с атомами водорода.

Диссоциация  $\text{CO}$  и  $\text{CN}$ , так же как и диссоциация галогеноводородов, осложняется вторичными процессами. Они включают реакции, ведущие к образованию и распаду  $\text{C}_2$  и  $\text{O}_2$  и к образованию и распаду  $\text{C}_2$  и  $\text{N}_2$  в случае диссоциации  $\text{CO}$  и  $\text{CN}$  соответственно. После проведения анализа механизмов диссоциации были получены приемлемые оценки констант скоростей [47].

\*) В работе [140] в процессе диссоциации  $\text{Br}_2$  за ударной волной одновременно измеряли текущую концентрацию  $\text{Br}_2$ , рекомбинационное свечение и градиент плотности. Исследованный температурный диапазон (1200—3000 K) вдвое шире, чем в предыдущих работах. Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследований методом импульсного фотолиза. Температурный показатель степени  $n$  константы скорости рекомбинации  $2\text{Br} + \text{Ar}$  равен  $-1$  и для  $2\text{Br} + \text{Kr}$  равен  $-2,5$ . — *Прим. ред.*

\*\*) Результаты измерения констант скоростей диссоциации галогеноводородов лазерным шпирен-методом приведены, например, в работе [141]. — *Прим. ред.*

Таблица 1.3

## Константы скоростей диссоциации галогеноводородов

Исследование	$D_0^\circ$ , ккал/моль	$T$ , К	$k/[A\Gamma]$ , см <sup>3</sup> /(моль·с); $E_a$ , кал/моль	$k_{\text{рек}}/[A\Gamma]$ , см <sup>6</sup> /(моль <sup>2</sup> ·с)	Литера- тура
HF	134,1	3800—5300	$3,4 \cdot 10^{14} \exp(-116\,200/RT)$ $2,5 \cdot 10^{15} \left(\frac{T}{4500}\right)^{-2} \exp(-D_0^\circ/RT)$	$5 \cdot 10^{14} \left(\frac{T}{4500}\right)^{-2}$	43a
HCl	102,17	2800—4600	$6,6 \cdot 10^{12} \exp(-70\,000/RT)$ $5,5 \cdot 10^{14} \left(\frac{T}{3500}\right)^{-2} \exp(-D_0^\circ/RT)$	$2,7 \cdot 10^{14} \left(\frac{T}{3500}\right)^{-2}$	44a
DCI	103,2	2800—4600	$6,6 \cdot 10^{12} \exp(-70\,000/RT)$ $6,5 \cdot 10^{14} \left(\frac{T}{3500}\right)^{-2} \exp(-D_0^\circ/RT)$	$2,8 \cdot 10^{14} \left(\frac{T}{3500}\right)^{-2}$	44a
HBr	88	2100—4200	$1,5 \cdot 10^{12} \exp(-50\,000/RT)$ $1,3 \cdot 10^{15} \left(\frac{T}{3000}\right)^{-2} \exp(-D_0^\circ/RT)$	$5,8 \cdot 10^{14} \left(\frac{T}{3000}\right)^{-2}$	46

Реакция диссоциации NO, которая важна для кинетики высокотемпературных процессов в воздухе, ведет себя аналогичным образом. Реакции  $O + NO \rightleftharpoons O_2 + N$ ,  $N + NO \rightleftharpoons N_2 + O$  и диссоциация  $O_2$  вносят свой вклад в механизм реакции\*). Для константы скорости диссоциации NO были получены следующие выражения [48]:

$$k = [Ar] \cdot 1,1 \cdot 10^{15} (T/2500)^{-1,5} \exp(-150\,000/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$$

$$(E_a \text{ в кал/моль}) \text{ или } 1,8 \cdot 10^{-9} (T/2500)^{-1,5} \times$$

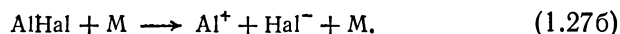
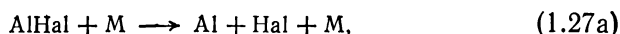
$$\times \exp(-628\,000/RT) \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с}) (E_a \text{ в Дж/моль}).$$

Константа скорости рекомбинации  $O + N + Ar \rightarrow NO + Ar$  при 273 К [14] равна

$$k_{\text{рек}} = [Ar] \cdot 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{с}) = [Ar] \cdot 1,7 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6/(\text{молек}^2 \cdot \text{с}).$$

Константа проявляет слабую зависимость от температуры, показатель степени при  $T$  равен  $-0,5$ .

Диссоциация галогенидов щелочных металлов представляет очень интересную группу реакций; в настоящее время их можно исследовать с помощью ударных волн. Для этого готовят взвеси галогенидов, состоящие из мельчайших кристаллов ( $d \leq 1 \text{ мкм}$ ). Затем взвесь вводят в ударную трубу, частицы нагреваются ударной волной, испаряются и диссоциируют. При этом регистрируют как диссоциирующие молекулы, так и продукты реакции (атомы и ионы). Существуют два возможных пути реакции:

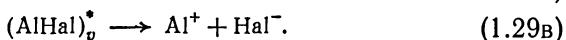
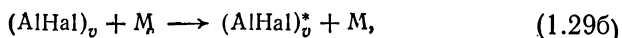
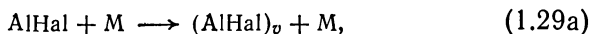
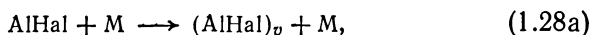


Пороговые энергии обеих реакций отличаются на величины, равные разности между энергией сродства к электрону для галогена и потенциалом ионизации щелочного металла. Во всех случаях реакция (1.27a) энергетически более выгодна. Однако она включает переход из основного ионного электронного состояния в ковалентные возбужденные электронные состояния, которые ведут к образованию атомов. При определенных условиях реакция (1.27б) может стать более предпочтительной, так как электронный переход в реакции (1.27a) запрещен.

Исследования [49] природы первичных продуктов диссоциации приводят к выводу, что CsBr, RbCl, RbBr, KBr и CsI пер-

\*) В последнее время появилось несколько работ [142, 143], в которых детально исследуется механизм распада NO. Авторы [143] считают, что полученные результаты измерений можно объяснить только существованием энергетической цепи с участием колебательно-возбужденных молекул азота. — Прим. ред.

воначально диссоциируют на ионы, LiBr, NaBr, NaI и LiCl диссоциируют на атомы, а RbI и KI образуют и ионы и атомы. Изучение [50] температурных коэффициентов и абсолютных значений констант скоростей дает возможность заключить, что при давлениях около 1 атм NaCl, NaI и LiF диссоциируют на атомы, CsCl и CsBr — на ионы, а диссоциация KCl, CsI и KI представляет промежуточный случай. Между тем, если причиной электронного перехода является не столкновение между молекулами, характер продуктов реакции может зависеть от давления. Если  $(\text{AlHal})_v$  обозначает молекулу в основном электронном состоянии, колебательно-возбужденную до пороговой энергии реакции (1,27а),  $(\text{AlHal})_e$  — молекулу в гомополярном электронно-возбужденном состоянии и  $(\text{AlHal})_v^*$  — молекулу в основном электронном состоянии, колебательно-возбужденную до пороговой энергии реакции (1,27б), то механизм диссоциации галогенидов щелочных металлов можно записать в следующем виде:



При достаточно низких давлениях, когда время между соударениями молекул довольно велико, в ходе диссоциации AlHal образуются атомы; стадия (1.28а) является лимитирующей, и порядок реакции равен двум. При средних давлениях образуются атомы, порядок реакции равен единице и лимитирующей стадией становится реакция (1.28б). При высоких давлениях образуются ионы, скорость диссоциации определяется стадией (1.29б) и порядок реакции снова становится равным двум. По данным, относящимся к области, в которой диссоциация протекает по закону первого порядка, можно определить вероятность неадиабатического перехода в реакции (1.28б); для этого необходимо исследовать зависимость скорости диссоциации от давления [50].

В качестве величины, характерной для абсолютных значений констант скоростей распада галогенидов щелочных металлов, можно взять константу скорости диссоциации NaCl при давлении около 1 атм и температурах 2300—4800 К:

$$k = [\text{Ar}] \cdot 5 \cdot 10^{14} \exp(-80\,000/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}) \quad (E_a \text{ в кал/моль})$$

$$\text{или } 8 \cdot 10^{-10} \exp(-335\,000/RT) \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с}) \quad (E_a \text{ в Дж/моль}).$$

Для  $D_0^\circ = 97,4$  ккал/моль (408 кДж/моль) в случае диссоциации на атомы при 3000 К получим

$$\begin{aligned} k &= [\text{Ar}] \cdot 8,0 \cdot 10^{15} \exp(-D_0^\circ/R \ 3000) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}) = \\ &= [\text{Ar}] \cdot 13 \cdot 10^{-8} \exp(-D_0^\circ/R \ 3000) \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с}). \end{aligned}$$

Константы скоростей диссоциации других молекул сопоставимы с представленной выше. Возможность варьирования молекулярных параметров в гомологических рядах галогенидов щелочных металлов, например плотности энергетических уровней, может иметь большое значение для теорий диссоциации. Однако в настоящее время константы скоростей диссоциации этого класса веществ экспериментально измерены недостаточно точно. Данные, касающиеся галогенидов ртути, приведены в работе [50a].

#### 1.4. КИНЕТИКА ДИССОЦИАЦИИ И РЕКОМБИНАЦИИ ТРЕХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Реакции диссоциации трехатомных молекул можно разделить на две группы в зависимости от того, разрешены или запрещены они в соответствии с правилом сохранения спинового момента. К первой группе относятся реакции без изменения электронного состояния, происходящие на потенциальной поверхности основного синглетного состояния диссоциирующей молекулы. Как и в случае реакции двухатомных молекул, при  $[M] < 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup> диссоциация и рекомбинация молекул этой группы почти всегда протекает в области низкого давления. Переход в область высокого давления наблюдается только при очень высоких плотностях ( $[M] > 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup>) для NO<sub>2</sub> и O<sub>3</sub> (см. ниже).

По отношению к реакциям второй группы, запрещенным по правилу сохранения спинового момента, корреляционные правила [51] гласят, что образование продуктов реакции в основном состоянии невозможно без изменения электронного состояния исходной молекулы. Для исследованных систем (CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, COS, N<sub>2</sub>O) таким изменением является частично запрещенный синглет-триплетный переход. Однако, несмотря на запрет, такой переход всегда наблюдается благодаря тому, что он представляет энергетически более выгодный путь. Малая вероятность синглет-триплетного перехода не влияет на константу скорости диссоциации в области низких давлений. В соответствии с уравнением (1.8) наблюдаемая скорость реакции при этих условиях определяется только скоростью активации ( $k_1[M]$ ). Между тем вероятность синглет-триплетного перехода



входит в выражение для  $k_3$  [уравнение (1.9)], и поэтому она определяет величину константы скорости диссоциации при высоких давлениях. Поскольку при вероятностях синглет-триплетного перехода, меньших единицы, уменьшается величина  $[M]_{1/2}$  [уравнение (1.10)], переход между областями диссоциации при низком и высоком давлении сдвигается к существенно меньшим давлениям по сравнению со спиноворазрешенными реакциями. Это подтверждено экспериментально; для всех спиновозапрещенных реакций диссоциации трехатомных молекул можно достичь обеих областей диссоциации при низком и высоком давлении.

Для спиноворазрешенных реакций диссоциации измеренные с помощью термохимических методов величины  $D_0^\circ$  точно соответствуют энергетическому барьеру реакции. Для спиновозапрещенных реакций это не так. Если наименьший по энергии переход между рассматриваемыми потенциальными поверхностями происходит при значениях энергии  $E_0$ , больших теплоты реакции  $D_0^\circ$ , то значение  $E_0$  выступает в роли энергетического порога реакции. Для распада  $N_2O$ , в котором реализуется именно такая ситуация, соответствующее значение  $E_0$  в настоящее время можно определить только на основе полученных при диссоциации данных. В иных спиновозапрещенных реакциях энергетически наиболее выгодный переход между потенциальными поверхностями происходит при энергиях, меньших  $D_0^\circ$ . При таких условиях реализуется усложненный механизм распада типа (1.18) с участием процессов столкновения в обоих электронных состояниях. В подобном случае следует ожидать необычной зависимости константы скорости диссоциации от давления и температуры (см. ниже).

#### 1.4.1. СПИНОВОРАЗРЕШЕННЫЕ РЕАКЦИИ

В этом разделе будет рассмотрено несколько примеров спиноворазрешенных реакций диссоциации трехатомных молекул; они будут сопоставлены с соответствующими реакциями рекомбинации и реакциями изотопного обмена. Приводятся данные по диссоциации  $NO_2$  [52],  $O_3$  [53],  $H_2O$  [54],  $SO_2$  [55],  $F_2O$  [56],  $NOCl$  [57],  $HO_2$  [58],  $CF_2$  [59],  $NF_2$  [60],  $BrCN$  [61],  $ClCN$  [62],  $ClCO$  [63] и  $HNO$  [64]. Систематический анализ литературных данных, опубликованных вплоть до 1967 г., содержится в работах [6]\*).

---

\*) В работе [144] приведены результаты расчета (по статистической теории) констант скорости диссоциации примерно двадцати умеренно сложных молекул. — *Прим. ред.*

а) реакция  $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}$ 

В последнее время реакция  $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}$  изучалась, по-видимому, шире, чем любая другая; поэтому она будет рассмотрена довольно подробно. Диссоциация двуокиси азота исследовалась в ударных волнах при таких температурах и отношениях  $[\text{NO}_2]/[\text{M}]$ , когда бимолекулярная реакция между молекулами  $\text{NO}_2$  не вносила сколько-нибудь существенного вклада в скорость распада. Скорость мономолекулярной диссоциации  $\text{NO}_2$  всегда удваивалась в результате протекания последующей реакции между атомами кислорода и исходными молекулами. Поскольку эта обменная реакция хорошо известна по другим исследованиям, легко учесть ее влияние на кинетику диссоциации \*).

Установлено, что при нормальных давлениях диссоциация идет в области низкого давления. При  $1450 < T < 2000$  К константа скорости диссоциации

$$k_0 = [\text{Ar}] \cdot 10^{16,05} \exp(-65\,000/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$$

[52a] ( $E_a$  в кал/моль) или

$$[\text{Ar}] \cdot 1,9 \cdot 10^{-8} \exp(-272\,000/RT) \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$$

( $E_a$  в Дж/моль). При  $D_0^\circ = 71,86$  ккал/моль (300,8 кДж/моль) с помощью уравнения (1.22) был получен большой предэкспоненциальный множитель (табл. 1.4). Зависимость константы скорости диссоциации от давления  $p$  была исследована в ударных волнах [52a] при высоких  $p$  и температурах около 1500 К. Изменение порядка реакции удалось обнаружить только при давлении выше 100 атм. Благодаря этим измерениям стала возможной экстраполяция константы скорости диссоциации в область высоких давлений, приведшая к выражению  $k_\infty \approx \approx 10^{14,3} \exp(-D_0^\circ/RT) \text{ с}^{-1}$ . Температурный коэффициент в этом уравнении выбран произвольно. На рис. 1.6 константы скорости рекомбинации, рассчитанные на основе данных по диссоциации в области низких давлений [52a], сопоставляются с соответствующими низкотемпературными данными. Значения констант, относящиеся к низким, средним и высоким температурам, хорошо согласуются друг с другом и описываются температурной зависимостью с показателем степени при  $T$ , равным  $-1,9$ . Для показателя  $m = -1,9$  справедливы те же замечания, что и в случае двухатомных молекул, т. е. отдельные значения  $m$

\*) Во вторичной реакции атомов кислорода с  $\text{NO}_2$  образуются колебательно-возбужденные молекулы  $\text{O}_2^v$ , которые благодаря колебательно-колебательному обмену при столкновениях с  $\text{NO}_2$  могут увеличивать колебательную энергию последних и тем самым ускорять распад  $\text{NO}_2$ . Относительно неравновесного режима распада  $\text{NO}_2$  см., например, работу [145]. — *Прим. ред.*

Таблица 1.4

**Сопоставление констант скоростей диссоциации и рекомбинации NO<sub>2</sub> в области низких и высоких давлений  
и соответствующей реакции изотопного обмена ( $D_0^\circ = 71,9 \pm 0,2$  ккал/моль)**

(а) Область низких давлений				
Исследование	T, К	$k_0/[A]_1, \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}); E_a, \text{ кал/моль}$	$k_{\text{рек}0}/[A]_1, \text{ см}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$	Литература
Диссоциация	1450—2000	$1,1 \cdot 10^{16} \exp(-65\,000/RT)$ $7,6 \cdot 10^{16} \left(\frac{T}{1700}\right)^{-2} \exp(-D_0^\circ/RT)$	$7,8 \cdot 10^{14} \left(\frac{T}{2000}\right)^{-1,8}$	52а
Рекомбинация	1030	$2,4 \cdot 10^{17} \exp(-D_0^\circ/RT)$	$2,9 \cdot 10^{15}$	52б, з
Рекомбинация	300—500	$1,2 \cdot 10^{18} \left(\frac{T}{300}\right)^{-1,5} \exp(-D_0^\circ/RT)$	$3,7 \cdot 10^{16} \left(\frac{T}{300}\right)^{-2,6}$	52г
Рекомбинация	300	$9,7 \cdot 10^{17} \exp(-D_0^\circ/RT)$	$3,0 \cdot 10^{16}$	52б
Рекомбинация	200—300	$8,5 \cdot 10^{17} \left(\frac{T}{300}\right)^{-1,8} \exp(-D_0^\circ/RT)$	$2,7 \cdot 10^{16} \left(\frac{T}{300}\right)^{-3,5}$	52ж
(б) Область высоких давлений				
Исследование	T, К	$k_\infty, \text{ с}^{-1}$	$k_{\text{рек}\infty}, \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$	
Диссоциация	~1500	$2 \cdot 10^{14} \exp(-D_0^\circ/RT)$	$2,4 \cdot 10^{12}$	52а
Рекомбинация	298	$2,5 \cdot 10^{14} \exp(-D_0^\circ/RT)$	$8 \cdot 10^{12}$	52и
(в) Изотопный обмен				
	T, К		$k_{\text{изот}}, \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$	
	310		$1,1 \cdot 10^{12}$	52г

вполне могут быть иными. Константы скоростей рекомбинации и диссоциации трехатомных молекул выше констант скоростей соответствующих реакций двухатомных молекул.

Данные по реакции рекомбинации  $O + NO \rightarrow NO_2$  при низких давлениях получены с помощью различных экспериментальных методик (см. выводы в работе [52б]). В ходе исследования зависимости квантового выхода при фотолизе  $NO_2$  от концентрации  $NO$  и  $N_2$  при комнатной температуре и давлениях около 200 атм удалось достичь области высокого давления и второго порядка реакций рекомбинации  $O + NO \rightarrow NO_2$  [52в, и]:

$$k_{\text{рек}\infty} \approx 8 \cdot 10^{12} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}) = \\ = 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с}).$$

Определенная с помощью этого значения и уравнения (1.26) константа скорости диссоциации  $k_{\infty} = 10^{14,4} \exp(-D_0^{\circ}/RT) \text{ с}^{-1}$  почти совпадает с прямым измерением при 1500 К.

Константы скоростей диссоциации и рекомбинации при низких и высоких давлениях, записанные двумя способами, сопоставляются в табл. 1.4. На рис. 1.7 показаны переходные кривые констант скоростей диссоциации и рекомбинации. Наблюдается слабый сдвиг переходной области кривой в сторону больших плотностей при уменьшении температуры. Это смещение заметнее в случае мономолекулярной диссоциации более сложных молекул.

Согласно уравнению (1.6), при высоких давлениях лимитирующей стадией диссоциации является распад сильно возбужденной молекулы  $NO_2^*$ ; для рекомбинации такой стадией будет реакция присоединения  $O + NO$ , идущая с образованием  $NO_2^*$ . Возникает вопрос: являются ли реакции присоединения  $O + NO$  в процессе их рекомбинации при высоком давлении и в процессе изотопного обмена между этими частицами идентичными стадиями, определяемыми одинаковыми константами скоростей в

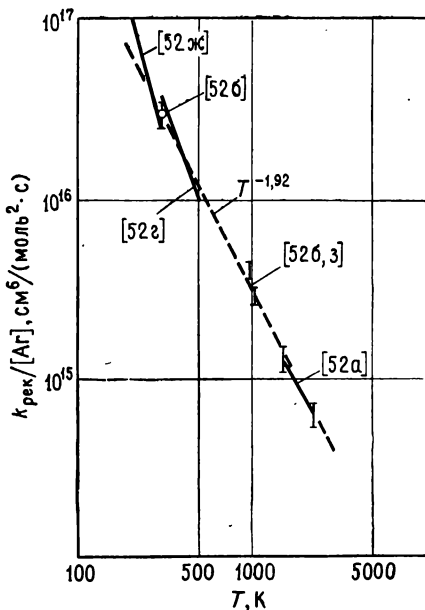
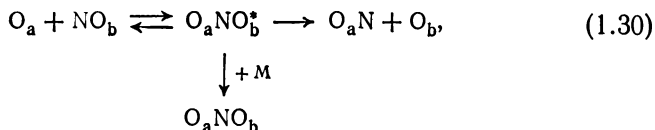


Рис. 1.6. Константы скоростей рекомбинации  $O + NO + Ag \rightarrow NO_2 + Ag$ . Пунктирная линия:  $k_{\text{рек}}/[Ag]$  пропорциональна  $T^{-1,9}$ .

соответствии с механизмом



или нет? На этот вопрос в настоящее время можно ответить, сравнив данные по рекомбинации при высоком давлении с результатами экспериментов по изотопному обмену [526]. Константа скорости изотопного обмена, по-видимому, примерно в

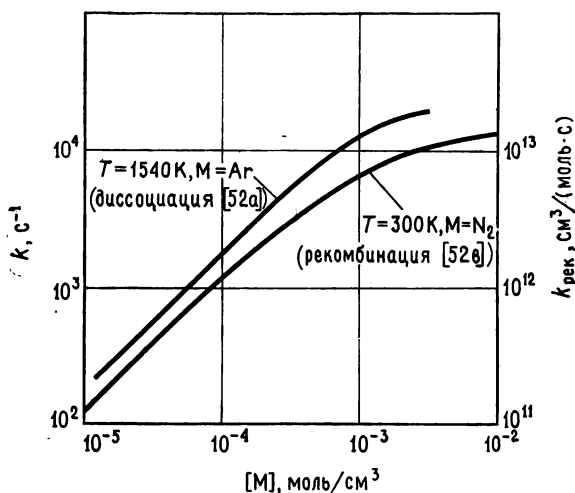


Рис. 1.7. Константы скоростей диссоциации  $\text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{NO} + \text{O} + \text{M}$  и рекомбинации  $\text{O} + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{M}$  в переходной области давлений.

7 раз меньше  $k_{\text{рек}\infty}$ , что указывает (в противоположность реакциям с участием  $\text{O}_3$ , см. ниже) на эффективную повторную диссоциацию промежуточного комплекса.

Рассматривавшиеся до сих пор результаты относятся главным образом к реакциям в основном электронном состоянии. Имеются также некоторые сведения о диссоциации в электронно-возбужденных состояниях. Наблюдение за термической эмиссией электронно-возбужденных молекул  $\text{NO}_2$  в процессе диссоциации за ударной волной позволило получить данные о заселенности колебательных уровней электронно-возбужденных молекул  $\text{NO}_2$  [52д]. Установлено, что заселенность колебательных уровней, лежащих вблизи предела диссоциации возбужденного состояния, значительно отличается от той, которая задается больцмановским распределением. Этот эксперименталь-

ный результат согласуется с приведенными в разд. 1.7 выводами об обеднении колебательных уровней диссоциирующих молекул в области второго порядка. Диссоциация с участием электронно-возбужденных состояний вносит в целом очень небольшой вклад в общую скорость распада  $\text{NO}_2$  (несколько процентов при 2000 К).

Исследования рекомбинации при низких давлениях и комнатной температуре выявили влияние различных партнеров по столкновениям на скорость реакции. Константы скоростей рекомбинации для  $\text{M} = \text{He}, \text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{CF}_4, \text{SF}_6, \text{H}_2\text{O}$  по отношению к  $k(\text{Ar})$  располагаются в следующей последовательности:  $k_{\text{рек}}(\text{M}) = 0,8, 1,5, 1,0, 2,2, 2,2, 2,3, 2,7, 6,3$  [52e]. Высокая эффективность молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в процессах перераспределения энергии при столкновениях, вероятно, является обычной, в то время как ее малая эффективность, наблюдавшаяся при рекомбинации атомов азота (разд. 1.3.1б), кажется исключением.

### б) реакция $\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{O}$

Вследствие нестабильности озона его термический распад можно было изучать в ударных волнах [53a] при температурах около 800 К и в струевых и статических условиях [53б] при температурах около 360 К. Реакция атомов  $\text{O}$  с  $\text{O}_3$  стремится удвоить скорость мономолекулярного распада. При высоких температурах в ударных волнах влияние этой реакции уменьшается, что приводит к переходу от удвоенной к нормальной скорости мономолекулярной диссоциации. Поскольку величина  $D_0^\circ$  известна не совсем точно, интерпретация низкотемпературных данных также несколько неопределенна \*). В предположении  $D_0^\circ = 24,2$  ккал/моль (101,3 кДж/моль) скорости диссоциации  $\text{O}_3$  сопоставляются в табл. 1.5 со скоростями соответствующей реакции рекомбинации, измеренными при комнатной температуре. Из табл. 1.5 видно, что константы скоростей диссоциации и рекомбинации  $\text{O}_3$  значительно отличаются от аналогичных данных для  $\text{NO}_2$ . В то время как  $k_{\text{дисс}}$  и  $k_{\text{рек}}$  для  $\text{NO}_2$  велики по сравнению с константами скоростей большинства других спиноворазрешенных реакций диссоциации и рекомбинации трехатомных молекул, константы скоростей соответствующих

\*) В работе [146] с помощью время-пролетного масс-спектрометра исследован высокотемпературный распад озона в ударных волнах и обнаружено довольно большое понижение наблюдаемой энергии активации. Более подробно особенности, связанные с отклонениями от равновесного режима распада, обсуждаются в работе [147], где отмечены значительные отклонения от аррениусовской зависимости при температурах около 3000 К. Рассмотрены также некоторые осложнения, возникающие при использовании озона как источника атомов кислорода. — *Прим. ред.*

Таблица 1.5

Сопоставление констант скоростей диссоциации и рекомбинации  $O_3$  в области низких и высоких давлений и соответствующей реакции изотопного обмена ( $D_0^{\circ} = 24,25 \pm 0,4$  ккал/моль)

(а) Область низких давлений				
Исследование	T, К	$k_0/[A\Gamma], \text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}); E_a, \text{кал/моль}$	$k_{\text{рек}0}/[A\Gamma], \text{см}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$	Литература
Диссоциация	769—910	$3,8 \cdot 10^{14} \exp(-23\,150/RT)$	$1,3 \cdot 10^{13} \left(\frac{T}{1000}\right)^{-1,7}$	53а
		$7,4 \cdot 10^{14} \left(\frac{T}{830}\right)^{-0,3} \exp(-D_0^{\circ}/RT)$		
Диссоциация	343—383	$1,3 \cdot 10^{15} \exp(-24\,000/RT)$	$6,8 \cdot 10^{13} \left(\frac{T}{360}\right)^{-1,2}$	53б
		$2,0 \cdot 10^{15} \left(\frac{T}{360}\right)^{-0,3} \exp(-D_0^{\circ}/RT)$		
Рекомбинация	188—373	$3,0 \cdot 10^{15} \left(\frac{T}{300}\right)^{-2,3} \exp(-D_0^{\circ}/RT)$	$2,8 \cdot 10^{14} \left(\frac{T}{273}\right)^{-3,4}$	53ж
Рекомбинация	300	$2,2 \cdot 10^{15} \exp(-D_0^{\circ}/RT)$	$1,5 \cdot 10^{14}$	53в
Рекомбинация	296	$1,5 \cdot 10^{15} \exp(-D_0^{\circ}/RT)$	$1,0 \cdot 10^{14}$	53д
(б) Область высоких давлений				
Исследование	T, К	$k_{\infty}, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{рек}\infty}, \text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$	
Рекомбинация	296	$1,3 \cdot 10^{13} \exp(-D_0^{\circ}/RT)$	$5 \cdot 10^{11}$	53д
Рекомбинация	298	$1,6 \cdot 10^{13} \exp(-D_0^{\circ}/RT)$	$6 \cdot 10^{11}$	53г
(в) Изотопный обмен				
	T, К		$k_{\text{изот}}, \text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$	
	310		$6 \cdot 10^{11}$	53е <sub>1</sub>
	298—402		$7,7 \cdot 10^{11} \left(\frac{T}{340}\right)^{+1,6}$	53е <sub>3</sub>

реакций  $O_3$  малы. Однако повышенные значения констант скоростей реакций с участием  $NO_2$  могут быть обусловлены исключительно высокой эффективностью передачи энергии, характерной для данной молекулы. Это предположение подтверждается исследованиями флуоресценции  $NO_2$  [65]. Другие трехатомные молекулы ведут себя, по-видимому, иначе [6]. Это различие показано в табл. 1.6, в которой даны некоторые примеры констант скоростей диссоциации, измеренных в области низких давлений. На рис. 1.8 сравниваются константы скоростей нескольких спиноворазрешенных реакций диссоциации.

Таблица 1.6

**Спиноворазрешенные реакции диссоциации трехатомных молекул  
в области низких давлений**

Реакция	$D_0^\circ$ , ккал/моль	$T$ , К	$k_0/[Ar]$ , см <sup>3</sup> /(моль·с); $E_a$ , ккал/моль	Литература
$NO_2 \rightarrow NO + O$	71,86	1450—2000	$1,1 \cdot 10^{16} \exp(-65\,000/RT)$	52a
$O_3 \rightarrow O_2 + O$	24,2	769—910	$3,8 \cdot 10^{14} \exp(-23\,150/RT)$	53a
		343—383	$1,3 \cdot 10^{15} \exp(-24\,000/RT)$	53b
$H_2O \rightarrow H + OH$	117,6	3000—7000	$5 \cdot 10^{14} \exp(-105\,000/RT)$	54a
		2570—3250	$9 \cdot 10^{15} \left(\frac{T}{3000}\right)^{-2,2} \exp(-D_0^\circ/RT)$	54b
$SO_2 \rightarrow SO + O$	131,3	4500—7500	$2,5 \cdot 10^{14} \exp(-110\,000/RT)$	55a
$F_2O \rightarrow OF + F$	~37	820—1240	$1,3 \cdot 10^{15} \exp(-34\,200/RT)$	56a
$NOCl \rightarrow NO + Cl$	36,9	473—684	$6,9 \cdot 10^{15} \exp(-35\,400/RT)$	57a

В статических условиях удалось определить эффективность различных партнеров в процессе диссоциации озона [53б]. Для молекул He,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_3$  отношения  $k(M)/k(Ar)$  соответственно равны 1,3, 1,5, 1,6, 3,9, 3,7. Эти значения согласуются с эффективностями столкновений в процессе рекомбинации [53в]. Для молекул He,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $SF_6$ ,  $H_2O$  отношения  $k_{рек}(M)/k_{рек}(Ar)$  равны 1,0, 1,4, 1,6, 3,7, 3,7, 8,5, 15. Между полученными данными не наблюдается сколько-нибудь существенного различия.

В опытах по фотолизу смесей  $NO_2 - O_2 - N_2$  при повышенных давлениях [53г] и в экспериментах по импульсному радиолизу [53д] удалось при комнатной температуре досчитать области высоких давлений для реакции рекомбинации  $O + O_2 \rightarrow O_3$ .



Как и в случае реакции  $O + NO \rightarrow NO_2$ , эти результаты по рекомбинации при высоком давлении приемлемо согласуются с данными по изотопному обмену атомов O с молекулой  $O_2$  [53e]. Измеренные константы скоростей рекомбинации  $O + O_2 \rightarrow O_3$  при высоких давлениях малы по сравнению с константами скоростей рекомбинации  $O + NO \rightarrow NO_2$  (табл. 1.5).

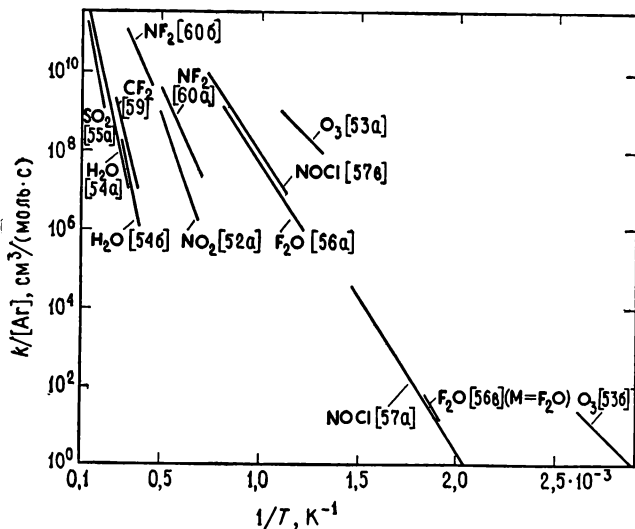


Рис. 1.8. Константы скоростей спиноворазрешенных реакций диссоциации трехатомных молекул в области низких давлений.

Это может быть обусловлено различиями в потенциальных поверхностях реакций, например в отношениях силовых постоянных к энергиям связи.

### в) другие реакции

Термический распад паров воды в ударных волнах при отношениях  $[H_2O]/[Ar] \leq 10^{-2}$  объяснялся [54а] мономолекулярной диссоциацией  $H_2O + Ar \rightarrow H + OH + Ar$ , сопровождаемой реакцией  $H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$ . При 3000 К эта вторичная реакция удваивает скорость расходования  $H_2O$ , при 6000 К ею можно пренебречь. Когда отношение  $[H_2O]/[Ar] > 10^{-2}$  и  $T \leq 3000$  К, среди бимолекулярных обменных реакций атомов H и O с  $H_2$ ,  $H_2O$ , OH и  $O_2$  довольно быстро устанавливается частичное равновесие, которое необходимо учитывать при анализе механизма диссоциации. Это важно, в частности, в тех случаях, когда

степень протекания реакции определяется по концентрации  $\text{OH}$  [546].

В настоящее время константы скорости диссоциации  $\text{H}_2\text{O}$  можно достаточно хорошо согласовать с константами скорости рекомбинации, измеренными при 1000—2000 К в пламенах [54в]. При этом нужно внести поправку на высокую эффективность в качестве партнера по столкновениям самой воды:  $k(\text{H}_2\text{O})/k(\text{Ar}) \approx 20$ . Количественные данные по реакции диссоциации  $\text{H}_2\text{O}$  приведены в табл. 1.6.

Мономолекулярную диссоциацию  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO} + \text{O}$  можно наблюдать в ударных волнах только при очень высоких температурах ( $T \geq 4500$  К) и отношении  $[\text{SO}_2]/[\text{Ar}] < 0,5 \cdot 10^{-2}$  [55а]. При меньших температурах и больших отношениях  $[\text{SO}_2]/[\text{Ar}]$  явно важны вторичные бимолекулярные реакции; очевидно, механизм распада сложен и до сих пор не установлен однозначно [55б]. Приводится исключительно высокое значение константы скорости обратной реакции  $\text{O} + \text{SO} \rightarrow \text{SO}_2$ :  $k_{\text{рек}} = [\text{Ar}] \cdot 3,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{с}) = [\text{Ar}] \cdot 8,7 \cdot 10^{-31} \text{ см}^6/(\text{молек}^2 \cdot \text{с})$  при 300 К.

Диссоциация  $\text{F}_2\text{O} \rightarrow \text{OF} + \text{F}$  долгое время рассматривалась в качестве «хорошего» примера мономолекулярного распада в области низких давлений. Результаты ранних низкотемпературных экспериментов и поздних исследований в ударных волнах дают вполне согласующуюся картину изменения константы скорости диссоциации на несколько порядков величины [56а]. Недавно были получены некоторые данные, свидетельствующие против простого механизма распада [56б], хотя влияние вторичных реакций до сих пор ясно не полностью. Центральной проблемой в понимании этой реакции является, очевидно, определение величины  $D_0$ : для  $D_0^\circ$  предлагались значения 37 и 43 ккал/моль (155 и 178 кДж/моль) [56].

По реакции диссоциации  $\text{NOCl}$  имеются данные, полученные в статических условиях и в ударных волнах [57а]. Изучалась также реакция рекомбинации  $\text{NO} + \text{Cl} \rightarrow \text{NOCl}$  [57б]. В ударных волнах исследовались реакции диссоциации  $\text{CF}_2$  [59] и  $\text{NF}_2$  [60], протекающие после распада  $\text{C}_2\text{F}_4$  и  $\text{N}_2\text{F}_4$ . Для оценки теплоты образования радикала  $\text{CN}$  были проделаны также эксперименты с  $\text{BrCN}$  [61] и  $\text{ClCN}$  [62].

Для систем  $\text{Cl} + \text{CO} \rightarrow \text{ClCO}$  [63],  $\text{H} + \text{NO} \rightarrow \text{HNO}$  [64] и  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$  [58] имеются данные только по реакциям рекомбинации. Последняя реакция широко изучалась в ударных волнах в системе  $\text{H}_2 - \text{O}_2$  при температурах 1000—1800 К. Молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  являются очень эффективными партнерами в этой реакции рекомбинации.

В табл. 1.6 сопоставляются данные по спиноворазрешенным реакциям диссоциации трехатомных молекул.

### 1.4.2. СПИНОВОЗАПРЕЩЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Согласно сказанному в начале разд. 1.4, давления газа-разбавителя, при которых происходит переход от области низкого к области высокого давления в случае спиновозапрещенных реакций диссоциации трехатомных молекул, ниже соответствующих давлений для спиновозапрещенных реакций диссоциации. Таким образом, здесь экспериментально легче достичь верхнего предела по давлению, и действительно для всех молекул этой группы удалось полностью проследить всю переходную кривую диссоциации.

#### а) диссоциация $N_2O$

Диссоциация  $N_2O \rightarrow N_2 + O(^3P)$  — классический пример мономолекулярной реакции. Она была относительно давно изучена в статических и струевых условиях при достаточно низких температурах [66а—в]. При низких температурах сравнительно легко учесть вторичные реакции. Диссоциация исследовалась главным образом при малых давлениях, однако были получены первые указания на переход в область высоких давлений [66б]. Использовалось множество разнообразных газов-разбавителей. Относительные эффективности передачи энергии для молекул  $N_2O$ , He, Ne, Ar, Kr, Xe,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  соответственно равны 1, 1, 0,44, 0,1—0,18, 0,25, 0,15, 0,21, 0,26, 1,2, 1,6. Подробный анализ ранних низкотемпературных данных приведен в работе [66г]. После того как стало возможным проводить эксперименты в ударных волнах, диссоциация  $N_2O$  вновь подробно исследовалась с помощью оптической регистрации реагентов [66д, е] и времяпролетных масс-спектрометров, соединенных с ударными трубами [66ж, з]. Поскольку реакции атомов O с  $N_2O$  имеют высокую энергию активации, они важны только при высоких температурах; при низких температурах атомы кислорода расходуются в реакции рекомбинации. До сих пор продолжается дискуссия [66и] по поводу абсолютных значений констант скоростей реакций  $O + N_2O \rightarrow 2NO$  и  $O + N_2O \rightarrow N_2 + O_2$ . Эти реакции влияют на правильность высокотемпературных измерений\*). Экспериментальные результаты, полученные в различных исследованиях, сопоставлены в работах [6, 66з]. С помощью метода адиабатического сжатия дополнительные эксперименты выполнены при температурах, промежуточных по сравнению с температурами в ударных волнах и статических условиях

\*) В последних работах [148, 149] получено отношение констант скоростей первой и второй реакций, равное примерно 0,3. В работе [148] это отношение определено на основе измерений теплоты реакции распада новым методом «лазерного калориметра». — *Прим. ред.*

[66к]. Различные исследования, проведенные при разных температурах, согласуются между собой достаточно хорошо\*), как видно из рис. 1.9.

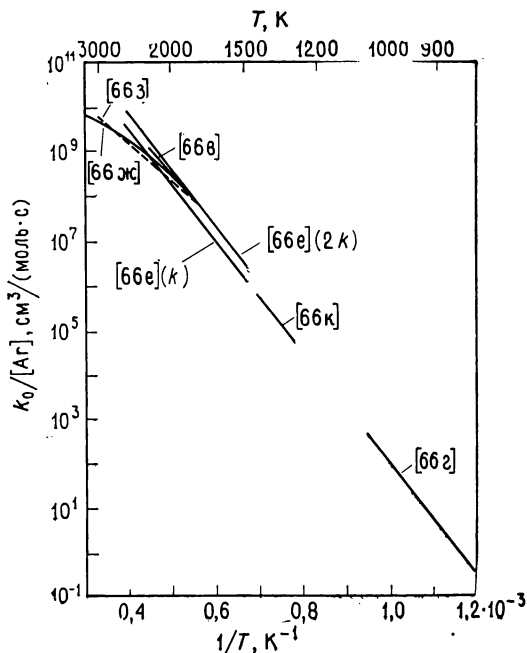


Рис. 1.9. Константы скоростей диссоциации  $N_2O$  в области низких давлений.

При низких температурах ( $840 \leq T \leq 1050$  K) в смесях, разбавленных аргоном [66г],

$$k = [Ar] \cdot 10^{14.7} \exp(-59\,200/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}) \quad (E_a \text{ в кал/моль})$$

$$\text{или } [Ar] \cdot 8,3 \cdot 10^{-10} \exp(-248\,000/RT) \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с}) \quad (E_a \text{ в Дж/моль}).$$

При высоких температурах ( $1500 \leq T \leq 2500$  K) [66е]

$$k = [Ar] \cdot 10^{14.7} \exp(-58\,000/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}) \quad (E_a \text{ в кал/моль})$$

$$\text{или } [Ar] \cdot 8,3 \cdot 10^{-10} \exp(-243\,000/RT) \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с}) \quad (E_a \text{ в Дж/моль}).$$

Уменьшение энергии активации при самых высоких температурах частично может быть обусловлено различием вкладов со стороны реакций с участием атомов кислорода. При сравнении

\*) Наиболее полное исследование распада  $N_2O$  в промежуточной области температур выполнено в работе [150] методом задержек воспламенения. Измерения константы скорости первичного акта диссоциации согласуются с результатами работ [6]. — Прим. ред.

низко- и высокотемпературных данных кажущиеся значения энергии активации, полученные с помощью методики масс-спектрометрического анализа, представляются несколько заниженными \*).

В экспериментах за ударными волнами, проведенных при повышенных давлениях, удалось достичь полного перехода в область высоких давлений и исследовать значения константы скорости распада на верхнем пределе по давлению при  $1400 \leq T \leq 2000$  К. Для  $k_\infty$  получено выражение

$$k_\infty = 10^{11.1} \exp(-59\,500/RT) \text{ с}^{-1} \quad \text{или} \quad 10^{11.1} \exp(-249\,000/RT) \text{ с}^{-1}$$

с  $E_a$  в кал/моль и Дж/моль соответственно [66e]. Низкое значение предэкспоненциального множителя указывает на то, что реакция идет по спиновозапрещенному пути. Такой же вывод непосредственно следует из измеренных значений наблюдаемой энергии активации в области низких и высоких давлений. Оба этих значения можно согласовать с энергией активации  $E_0$  [66e], равной приблизительно 63 ккал/моль (263 кДж/моль). Она оказывается значительно выше термохимически определенного при нормальных условиях значения теплоты реакции  $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}(^3\text{P})$  [ $\Delta H_0^\circ = 39$  ккал/моль (161 кДж/моль)], но ниже  $\Delta H_0^\circ$  в случае спиноворазрешенной реакции  $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}(^1\text{D})$  [ $\Delta H_0^\circ = 84$  ккал/моль (351 кДж/моль)] \*\*). Таким образом, сечение потенциальных поверхностей обоих участвующих в реакции электронных состояний должно выглядеть подобно схеме, представленной на рис. 1.10.

До сих пор невозможно определить, является ли молекула  $\text{N}_2\text{O}$  на первом возбужденном электронном уровне линейной (состояние  $^3\Pi$ ) или изогнутой (состояние  $^3A_1$ ). Корреляции между наблюдаемыми в области низких давлений значениями энергии активации и значением  $E_0$  можно достичь тем же способом, что и в спиноворазрешенных реакциях [это будет детально

\*) Столь же низкие значения наблюдаемой энергии активации получены в работах с использованием и других методик, например по анализу продуктов реакции в работе [148] или по ИК-излучению  $\text{N}_2\text{O}(v_3)$  в работе [151]. Поэтому необходим более полный анализ этой проблемы, тем более что в работе [152] с использованием лазерного ширен-метода получены результаты, которые, по мнению авторов, требуют существенного пересмотра данных, относящихся к распаду  $\text{N}_2\text{O}$ . Влияние вторичных реакций на значение наблюдаемой энергии активации обсуждается в работе [151]. — Прим. ред.

\*\*) В работе [153] на основании регистрации хемилюминесценции  $\text{O}_2$  в широком спектральном интервале в процессе теплового взрыва  $\text{N}_2\text{O}$  впервые получены надежные данные об образовании возбужденных атомов  $\text{O}(^1\text{D})$ . К сожалению, количественной информации об относительной роли адиабатического и неадиабатического каналов диссоциации  $\text{N}_2\text{O}$  получить не удалось. — Прим. ред.

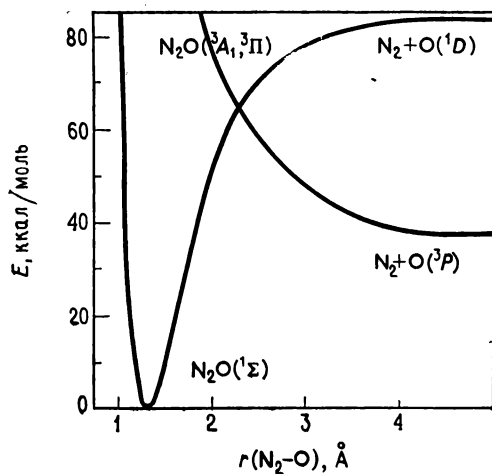


Рис. 1.10. Кривые потенциальной энергии электронных состояний, участвующих в диссоциации  $\text{N}_2\text{O}$ .

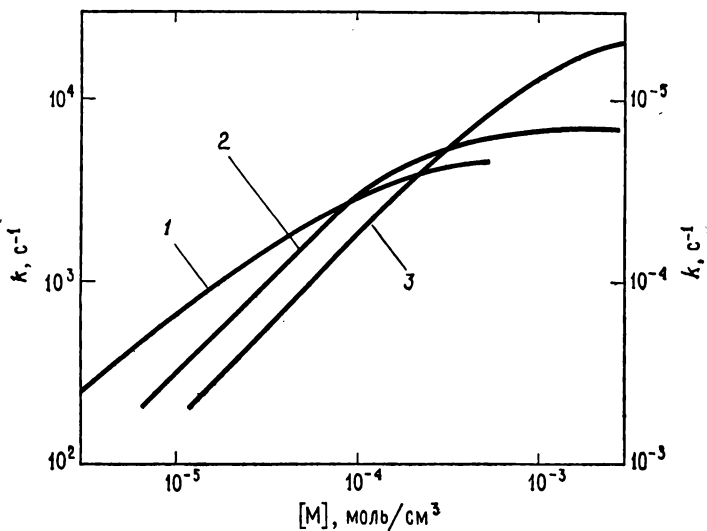


Рис. 1.11. Константы скоростей диссоциации  $\text{N}_2\text{O}$  (кривые 1 и 2) и  $\text{NO}_2$  (кривая 3) в переходной области давлений.  
 1 —  $T = 888 \text{ K}$ ,  $M = \text{N}_2\text{O}$  [666], правая ордината; 2 —  $T = 2000 \text{ K}$ ,  $M = \text{Ag}$  [66e], левая ордината; 3 —  $T = 1540 \text{ K}$ ,  $M = \text{Ag}$  [52a], левая ордината.

рассмотрено в разд. 1.7; см., например, уравнение (1.80)]. Однако связь энергии активации в области высоких давлений  $E_a$  с энергией диссоциации  $E_0$  имеет сложный характер, который можно понять, если знать свойства поверхности пересечения электронных состояний [66e].

На рис. 1.11 сравнивается переходная кривая диссоциации  $N_2O$  [66e] при 2000 К с переходной кривой спиноворазрешенной диссоциации  $NO_2$  при 1540 К [52a]. В случае диссоциации  $NO_2$  переход к константам скоростей первого порядка наблюдается при больших давлениях. На рис. 1.11 показана также измеренная в статических условиях при 888 К часть переходной кривой диссоциации  $N_2O$ , соответствующая области низких давлений [66b]; в противоположность диссоциации больших многоатомных молекул сдвиг переходной области реакции в сторону меньших давлений при уменьшении температуры оказывается исключительно слабым.

Существует важная связь между термической диссоциацией  $N_2O$  и дезактивацией электронно-возбужденных атомов  $O(^1D)$  при столкновениях с молекулами  $N_2$  [66л]. В обоих случаях в качестве промежуточных продуктов в реакции участвуют сильно колебательно-возбужденные молекулы  $N_2O$ , находящиеся в основном электронном состоянии \*). К тому же в этих реакциях исходная молекула испытывает синглет-триплетный переход. Однако этот переход происходит при различных энергиях возбуждения. Кроме того, в реакции синглетного атома кислорода  $O(^1D)$  с  $N_2$  при очень высоком давлении молекула  $N_2O$  стабилизируется в промежуточном состоянии [66м]. Подобная взаимосвязь между реакциями диссоциации и дезактивации  $O(^1D)$  и  $S(^1D)$  наблюдается для молекул  $CO_2$ ,  $CS_2$ ,  $COS$  и, вероятно, для других систем [66н].

## б) диссоциация $CO_2$ , $COS$ , $CS_2$

Если при диссоциации  $N_2O$  необходимо преодолеть заметный потенциальный барьер (рис. 1.10), то при распаде  $CO_2$ ,  $CS_2$  и  $COS$  положение иное. Исходя из температурной зависимости константы скорости диссоциации в области низких и высоких давлений и из того факта, что при этом может наблюдаться сопровождающаяся излучением рекомбинация  $O$  и  $CO$ , можно сделать вывод, что участвующие в реакции потенциальные поверхности имеют совершенно различные формы

---

\*) В последнее время появились работы [154, 155], в которых подробно рассматривается механизм перехода энергии электронного возбуждения  $O(^1D)$  в колебательную энергию  $N_2$ ; в частности, по данным [155], до 30% энергии  $O(^1D)$  переходит в колебания  $N_2$ . — *Прим. ред.*

(рис. 1.12)\*). Кривые потенциальной энергии триплетных состояний пересекают кривые основных состояний при энергиях, меньших или чуть больших значений теплот реакций при нормальных условиях  $\Delta H_0^\circ$ . Поэтому последняя стадия диссоциации, т. е. образование продуктов реакции в триплетном состоянии, будет протекать намного медленнее, чем при диссоциации  $N_2O$ , где эта стадия является простым движением вниз по довольно крутой кривой потенциальной энергии. В противоположность этому в случае пересечения термов при  $E \leq \Delta H_0^\circ$  для диссоциации может потребоваться дополнительная энергия. Ее можно получить в последующих межмолекулярных соударениях или взять из вращательных степеней свободы исходной молекулы, энергия которых практически не меняется в момент пересечения потенциальных поверхностей. В результате может реализоваться сложный механизм распада, включающий процессы первоначальной активации молекулы в синглетном состоянии, синглет-триплетные переходы и конечную стадию диссоциации из триплетного состояния. Это может привести к появлению неожиданных особенностей у констант скоростей диссоциации и рекомбинации.

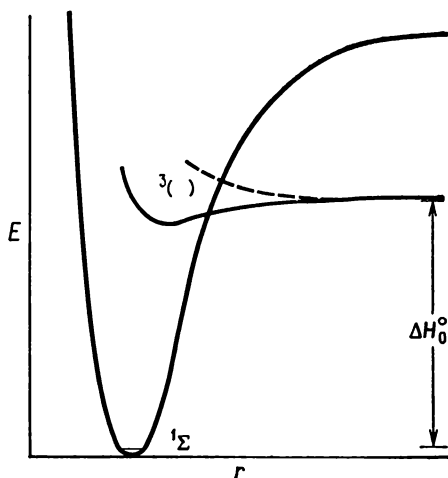


Рис. 1.12. Схематические кривые потенциальной энергии электронных состояний, участвующих в диссоциации  $CO_2$ ,  $CS_2$  и  $COS$ .

Реакции диссоциации  $CO_2$  [67],  $CS_2$  [68] и  $COS$  [69] исследовались несколькими авторами в области низких давлений в ударных волнах: изучение с помощью других экспериментальных методик в данном случае было невозможно. Абсолютные значения констант скоростей диссоциации этих молекул обычно достаточно хорошо согласуются друг с другом. Однако при диссоциации  $CO_2$  обнаружены значительные несоответствия между значениями наблюдаемой энергии активации. Частично это может быть обусловлено небольшим влиянием следов воды в системе [67a]. Оказалось, что значения наблюдаемой энергии

\*) Более подробная схема наиболее важных термов  $CO_2$  приводится в работе [156]. — *Прим. ред.*



Таблица 17

## Спинозапрещенные реакции диссоциации трехатомных молекул

Реакция	$E_0$ , ккал/моль	$T$ , К	$k_0/[A]_0$ , см <sup>3</sup> /((моль·с); $E_d$ , кал/моль	$k_{\infty}$ , с <sup>-1</sup>	Литера- тура
$N_2O(^1\Sigma) \rightarrow N_2 + O(^3P)$	~63	840—1050	$5,2 \cdot 10^{14} \text{ exp } (-59\,200/RT)$		66в, г
		1500—2500	$5 \cdot 10^{14} \text{ exp } (-58\,000/RT)$		66е
		1700—2200	$5 \cdot 10^{13} \text{ exp } (-49\,500/RT)$		66д
		1400—2000		$1,3 \cdot 10^{11} \text{ exp } (-59\,000/RT)$	66е
$CO_2(^1\Sigma^+) \rightarrow CO + O(^3P)$	~128	2800—4400	$5 \cdot 10^{14} \text{ exp } (-99\,000/RT)$		67в
		6000—11000	$1,8 \cdot 10^{13} \text{ exp } (-77\,000/RT)$		67г
		3500—6000	$3,6 \cdot 10^{13} \text{ exp } (-80\,000/RT)$		67г
		2800—3700		$2 \cdot 10^{11} \text{ exp } (-110\,000/RT)$	67б
$CS_2(^1\Sigma^+) \rightarrow CS + S(^3P)$	~100	2250—3350	$4 \cdot 10^{15} \text{ exp } (-81\,800/RT)$		68б
		1950—2800		$8 \cdot 10^{12} \text{ exp } (-89\,000/RT)$	68а
$COS(^1\Sigma) \rightarrow CO + S(^3P)$	~71	1600—3100	$1,5 \cdot 10^{14} \text{ exp } (-60\,700/RT)$		69а
				$3,7 \cdot 10^{11} \text{ exp } (-68\,300/RT)$	69а

активации уменьшаются с ростом температуры; это уменьшение выражено слишком явно, чтобы его можно было объяснить с помощью аргументов, приведенных в разд. 1.7 [уравнение (1.80)]. По-видимому, необходимо дополнительно проверить низкие значения энергии активации\*). В табл. 1.7 сравниваются константы скоростей спиновозапрещенных реакций диссоциации, измеренные в области низких и высоких давлений.

В ходе исследования диссоциации  $\text{CO}_2$  [676],  $\text{CS}_2$  [68a] и  $\text{COS}$  [69a] в ударных волнах при повышенных давлениях удалось достичь областей высокого давления этих реакций. Низкие предэкспоненциальные множители констант скоростей (табл. 1.7) указывают, что реакции протекают по спиновозапрещенному пути. Анализ этих данных, подобный проведенному в работах [66e], приводит к выводу, что для реакций с отрывом атомов кислорода матричные элементы электронных переходов по порядку величины равны приблизительно 0,1 ккал/моль (0,4 кДж/моль), а в случае отрыва атомов серы они больше. Эти значения согласуются с измеренными величинами спин-орбитального взаимодействия атомов O и S. Вероятности синглет-триплетных переходов для реакций с отрывом атомов O и S, определенные из табл. 1.7 и усредненные по температуре, также различны:  $10^{-3}$  —  $10^{-2}$  для атомов O и  $10^{-2}$  —  $10^{-1}$  для атомов S.

Реакция, обратная диссоциации  $\text{CO}_2$ , т. е. рекомбинация атомов O с CO, лишь недавно была исследована настолько подробно, что удалось получить четкую картину происходящего. Оказалось, что совокупность измерений в ударных волнах при высоких [70a] и промежуточных [70б] температурах и низкотемпературных измерений, выполненных в струевых условиях [70в], указывает на изменение температурных коэффициентов константы скорости реакции от малых положительных значений наблюдаемой энергии активации при низких температурах до малых отрицательных значений энергий активации при высоких температурах\*\*). Установлено, что порядок реак-

---

\*) Измерения константы скорости диссоциации в чистом  $\text{CO}_2$  проделаны в работе [157]. Абсолютные значения констант находятся в хорошем согласии с данными работ [67]. Температурная зависимость констант, измеренных в работе [157], подробно проанализирована в работе [158], где уменьшение наблюдаемой энергии активации с увеличением температуры объясняется неравновесным характером высокотемпературного распада, в ходе которого колебательная температура вследствие потерь колебательной энергии в актах диссоциации оказывается ниже поступательной. Влияние примесей воды на значение наблюдаемой энергии активации распада  $\text{CO}_2$  более тщательно, чем в работе [67a], изучено в работах [159, 160]. — *Прим. ред.*

\*\*) Подробнейший анализ всех имеющихся в литературе данных по константе скорости рекомбинации  $\text{O} + \text{CO}$  сделан в работах [160, 161]. Наблюдаемая в низкотемпературных опытах небольшая положительная энергия активации константы скорости рекомбинации [162] объясняется в рамках слож-

ции рекомбинации при  $T = 300$  К и  $p < 1$  атм равен трем и переходит во второй при  $p > 1$  атм [70г]. Примеси воды, вероятно, внесли искажения во многие эксперименты. Некоторая сложность механизма реакции может быть обусловлена характером потенциальных поверхностей. Результаты экспериментов по изучению люминесценции в реакции  $O + CO$  [70г] также необходимо объяснять с учетом сложности потенциальной поверхности. Важную дополнительную информацию по этому вопросу дают исследования реакции изотопного обмена  $O + CO$  [70в, 53е<sub>3</sub>].

Термическое излучение при распаде  $CS_2$ , как и при диссоциации  $NO_2$ , весьма специфично [71]. Это указывает на то, что заселенность электронно-возбужденных уровней молекулы  $CS_2$  должна быть крайне неравновесной. Поскольку у  $CS_2$  эти уровни весьма хорошо связаны с высокими колебательными уровнями основного электронного состояния, заселенности последних должны значительно отличаться от равновесных.

## 1.5. ЧЕТЫРЕХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

При экспериментальных исследованиях мономолекулярного распада четырехатомных молекул проблемы подавления вторичных реакций и влияния примесей становятся все более и более важными. Краткая сводка экспериментальных данных по распаду нескольких четырехатомных молекул дана в табл. 1.8.

Таблица 1.8

Реакции диссоциации четырехатомных молекул

Реакция	$D_0^\circ$ , ккал/моль	$T$ , К	$k_n/[A]_t$ , см <sup>3</sup> /(моль·с); $E_a$ , ккал/моль	Литература
$H_2O_2 \rightarrow 2OH$	49,6	720—960	$5,7 \cdot 10^{16} \exp(-46\,300/RT)$	72а
		950—1450	$2 \cdot 10^{16} \exp(-43\,000/RT)$	72б
$NH_3 \rightarrow NH_2 + H$	102 (108?)	3000	$8,5 \cdot 10^9$	74а
$NO_2Cl \rightarrow NO_2 + Cl$	29,5	453—523	$6,4 \cdot 10^{15} \exp(-27\,500/RT)$	75б
		400—1000	$1,3 \cdot 10^{15} \exp(-26\,700/RT)$	75в
$CH_2O \rightarrow CHO + H$	~82	1400—2200	$5 \cdot 10^{16} \exp(-72\,000/RT)$	73а

ного кинетического механизма с участием  $O_3$ . Измерения константы скорости распада  $CO_2$  лазерным шлирен-методом [161] дали значения, согласующиеся с данными работы [160]. ← Прим. ред.

Диссоциация  $\text{H}_2\text{O}_2$ , приводящая к образованию двух радикалов  $\text{OH}$  на первой стадии реакции, исследовалась в струевых условиях [72а] и в ударных волнах [72б]. Обе серии экспериментов вполне согласуются друг с другом; константа скорости диссоциации была измерена в диапазоне ее изменения на семь порядков. Вторичные реакции радикала  $\text{OH}$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  удается подавить только при  $T \geq 1400$  К. При  $T \leq 1000$  К выход концентраций  $\text{OH}$  и  $\text{HO}_2$  на квазистационарный уровень упрощает процедуру нахождения величины  $k$ . При  $1000 \leq T \leq 1400$  К условие достижения квазистационарности для концентраций  $\text{HO}_2$  и  $\text{OH}$  выполняется не полностью, поэтому требуется подробный анализ сложного механизма [72б]. В экспериментах, проводившихся в струевых условиях, исследовано влияние различных газов-разбавителей на скорость реакции. Установлено, что при давлениях газа-разбавителя около 1 атм реакция всегда протекала в области низких давлений. Переход в область высоких давлений наблюдался в опытах за ударными волнами при  $p \approx 20$  атм [72б].

Экстраполяция высокотемпературных экспериментальных данных, относящихся к области низких давлений, к комнатной температуре и расчет на их основе констант скоростей рекомбинации позволяют получить хорошее соответствие с прямыми измерениями константы скорости рекомбинации радикалов  $\text{OH}$  [72в].

Диссоциация формальдегида ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) при сравнительно низких температурах, очевидно, характеризуется сложным механизмом. Выводы, касающиеся мономолекулярной реакции диссоциации формальдегида, можно сделать, исходя только из высокотемпературных измерений в ударных волнах [73а]. В этой системе первичная стадия диссоциации, приводящая к образованию формильного радикала, сопровождается распадом  $\text{CHO}$  и последующими реакциями атомов  $\text{H}$  с  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{CHO}$ . После анализа цепного механизма была определена константа скорости мономолекулярной реакции диссоциации [73а].

Показано [74], что диссоциация аммиака, как и диссоциация  $\text{CH}_2\text{O}$ , чувствительна и к вторичным реакциям, и к примесям. Мономолекулярную диссоциацию  $\text{NH}_3$  в широком температурном интервале удается, видимо, наблюдать, только снизив, насколько возможно, концентрацию исходного вещества и очистив реакционную смесь в ударной трубе от следов воды [74а \*]. В более ранних экспериментах за ударными волнами об истин-

---

\*) В работе [163] измерена константа скорости распада аммиака в широком температурном интервале в области как низких, так и высоких давлений. Результаты измерений удовлетворительно объясняются в рамках теории Райса — Рамспергера — Касселя — Маркуса. — *Прим. ред.*

ной скорости мономолекулярной диссоциации можно, вероятно, судить лишь по самым высокотемпературным опытам. При давлениях газа-разбавителя от 10 до 300 атм, помимо нижнего предела реакции по давлению, удалось наблюдать ее переход в область высокого давления. В этом смысле весьма интересно сравнить эти данные с константой скорости диссоциации, которая рассчитана по константе скорости рекомбинации, измеренной при комнатной температуре [74б]. Как и ожидалось, для многоатомных молекул область изменения порядка реакции, соответствующая переходу между областями низкого и высокого давлений, при более низких температурах сдвигается в сторону гораздо меньших давлений.

Диссоциация  $\text{NO}_2\text{Cl}$  исследовалась в области низких давлений и в переходной области вплоть до верхнего предела по давлению [75], а также в жидкой фазе [75а]. Результаты сопоставлены с теорией, изложенной в книге Слэтера (разд. 1.7 и 1.8). Изучено большое число партнеров по столкновениям [75б]. Как и в случае диссоциации иода, существует корреляция между температурой кипения газов — партнеров по столкновениям и их эффективностью в процессе передачи энергии при диссоциации (рис. 1.5). Константы скорости диссоциации на верхнем пределе реакции по давлению и константы скорости жидкофазной диссоциации различаются более чем в 10 раз. Это можно понять с учетом клеточных эффектов в жидкости.

Диссоциация  $(\text{CN})_2$  исследована [76а] в связи с проблемой определения энергии связи  $\text{NC-CN}$ . Изучена также рекомбинация радикалов  $\text{CN}$  [76б]. В литературе имеются данные по исследованию реакций диссоциации  $\text{ClF}_3$  [77],  $\text{F}_2\text{O}_2$  [78] и  $\text{FClO}_2$  [79]\*). Данные, касающиеся констант скоростей соответствующих реакций рекомбинации, можно получить только в струевых условиях. Реакция рекомбинации  $\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3$  исследована в области низких давлений, где она протекает по третьему порядку [80а] и во всей переходной области вплоть до верхнего предела по давлению [80б]. Как и в случае реакции  $\text{O} + \text{NO}$  (разд. 1.4.1а), имеются данные в отношении изотопного обмена в реакции  $\text{O} + \text{NO}_2$  [80в]. Используя аргументы, подобные тем, что высказывались относительно реакций с участием молекул  $\text{NO}_2$  и  $\text{O}_3$  (разд. 1.4), можно сопоставить данные по реакции образования  $\text{NO}_3$  при высоких давлениях  $\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3$  и по реакции изотопного обмена  $\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$ . Сравнение констант скоростей этих двух реакций и зависимость константы скорости второй реакции от давления газа-разбавителя [80б] указывают, что в последней реакции участвуют промежуточные

\*) Экспериментальные данные и теоретический анализ для молекул  $\text{COF}_2$  и  $\text{HN}_3$  можно найти в работах [164] и [165] соответственно. — *Прим. ред.*

частицы со временем жизни, много меньшим времени жизни промежуточных продуктов первой реакции.

Проводились исследования реакций рекомбинации  $O + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$  [81],  $H + \text{SO}_2 \rightarrow \text{HSO}_2$  [82] и  $\text{NO} + \text{CN} \rightarrow \text{NOCN}$  [83].

## 1.6. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РЕАКЦИЯХ ДИССОЦИАЦИИ И РЕКОМБИНАЦИИ

### 1.6.1. ОТДЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ СТАДИИ РЕАКЦИИ

Простой трехстадийный механизм диссоциации и рекомбинации (разд. 1.2.2 и 1.2.3) нуждается в обобщении для количественного описания констант скоростей диссоциации и рекомбинации. Процессы активации и дезактивации молекулы в соударениях [реакции (1.4) и (1.5)] и процесс диссоциации сильно возбужденных молекул [реакция (1.6)] никогда не протекают в одну стадию. Существует множество различных элементарных физических процессов, каждый из которых вносит свой вклад в реакцию. Этот факт будет кратко проиллюстрирован в дальнейшем на примере поведения в реакции отдельной молекулы.

Энергия, требующаяся для диссоциации молекулы, передается ей в большом числе соударений. В этих столкновениях происходит или перераспределение внутренней, т. е. колебательной или вращательной, энергии между партнерами, или переход поступательной энергии относительного движения молекул во внутреннюю энергию, или обратный процесс. Очень часто молекула при одном соударении незначительно увеличивает свою внутреннюю энергию. Обычно, прежде чем ее достигается энергетический порог реакции, внутренняя энергия молекулы меняется много раз. Это обстоятельство иллюстрируется рис. 1.13. На нем изображено изменение внутренней энергии  $E$  одной молекулы в зависимости от времени  $t$ . Вертикальные отрезки соответствуют порциям энергии, передаваемым в столк-

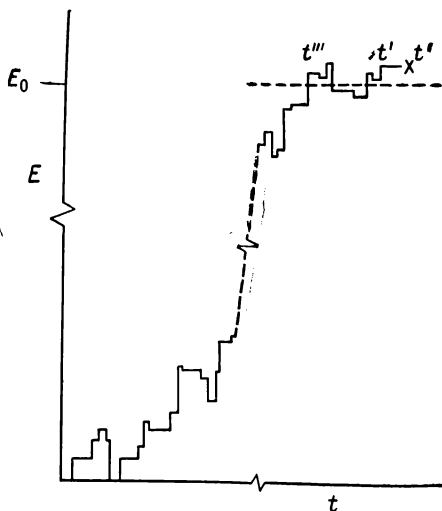


Рис. 1.13. Изменение внутренней энергии диссоциирующей молекулы в зависимости от времени.

новениях, горизонтальные — времени между столкновениями. Указанная ситуация будет наблюдаться при относительно высоких давлениях, когда становится существенным процесс дезактивации молекул с  $E > E_0$ . Таким образом, энергия молекулы  $E$  может превышать пороговую энергию  $E_0$ , но молекула не диссоциирует просто потому, что она дезактивируется в последующих соударениях. Период времени между последним

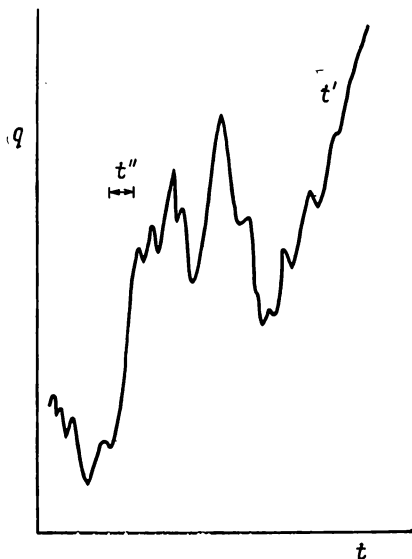


Рис. 1.14. Схема разрыва связи в диссоциирующей молекуле.

столкновением и окончательной диссоциацией молекулы изображен на рис. 1.13 отрезком  $t'' - t'$ . Предполагается, что столкновения при  $t > t'$  не в состоянии больше дезактивировать молекулу.

При низких давлениях горизонтальные отрезки представленной на рис. 1.13 ломаной прямой становятся настолько длинными, что окончательная диссоциация происходит в момент времени  $t'''$ : любая молекула, достигшая энергии диссоциации  $E_0$ , распадается прежде, чем дезактивируется в последующих соударениях. Поэтому при низких давлениях мерой скорости диссоциации молекулы является среднее время, за которое она впервые приобретает энергию от  $E = 0$  до  $E = E_0$  [84, 85].

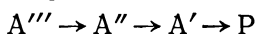
При высоких давлениях представляют интерес внутримолекулярные динамические процессы, происходящие за время  $t'' - t'$ . Они схематически изображены на рис. 1.14. На нем показано в зависимости от времени удлинение координаты  $q$  той связи многоатомной молекулы, которая в конце концов разрывается в процессе диссоциации. В момент времени  $t''$  молекула деформируется в результате последнего перед диссоциацией столкновения: конечная продолжительность процесса деформации отмечена на рис. 1.14. При  $t > t''$  степень растяжения разрывающейся связи определяется только тем, насколько прочно отрывающаяся часть молекулы связана с другими ее частями. Поскольку данной связи не соответствует какое-либо нормальное колебание молекулы, даже без учета ангармоничности колебаний следует ожидать сложной зависимости степени ее растяжения от времени. Эта сложность еще более заметна, если

принять во внимание ангармоничность колебаний при значительных удлинениях связи. Ко времени  $t'$  удлинение становится настолько большим, что ни взаимодействие разрываемой связи с другими связями внутри молекулы, ни последующее столкновение не могут предотвратить диссоциацию. Однако с помощью рис. 1.14 невозможно определить величину критического удлинения разрываемой внутримолекулярной связи. За время  $t'' - t'$  может происходить показанное на рис. 1.14 сокращение связи.

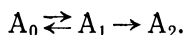
Действительно, множество отдельных элементарных физических процессов типа иллюстрируемых на рис. 1.13 и 1.14 происходит одновременно. Их нельзя разделить, так как поведение в реакции отдельных молекул пока еще невозможно проследить экспериментально. Важную роль в понимании этих процессов играют статистические законы, определяющие вероятности протекания различных элементарных стадий. Прежде чем обсуждать эти законы (разд. 1.6.3), весьма полезно представить диссоциацию в рамках модели реакции с так называемым «узким горлом», протекающей всего лишь в несколько стадий (разд. 1.6.2).

### 1.6.2. ОПИСАНИЕ ДИССОЦИАЦИИ С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛИ РЕАКЦИИ С УЗКИМ ГОРЛОМ

В дальнейшем будет использоваться очень простой набор квантовых состояний молекулы; рассматриваются только три уровня внутренней энергии молекулы и три области удлинения разрываемой связи. Возможные переходы между этими уровнями показаны на рис. 1.15: учитываются переходы лишь между соседними энергетическими уровнями. Часто один из этих переходов бывает наиболее медленным и именно он становится лимитирующей стадией реакции. Если эта стадия известна, то описать скорость реакции чрезвычайно просто. Например, в области низких давлений переходы



протекают быстрее процессов столкновения; поэтому скорость диссоциации зависит только от скорости переходов



Число переходов из состояния  $A_0$  в состояние  $A_1$  в единицу времени обозначается произведением

$$k_{10} [A_0]. \quad (1.31)$$

Для других констант скоростей  $k_{01}$  и  $k_{21}$  используются аналогичные определения. Можно выделить два характерных случая. Если  $k_{21} \geq k_{01} \geq k_{10}$ , то узким горлом реакции будет переход



$A_0 \rightarrow A_1$  и суммарная константа скорости диссоциации  $k$  будет равна  $k_{10}$ . Если, напротив,  $k_{21} < k_{01}$  и  $k_{01} > k_{10}$ , то узким горлом будет переход  $A_1 \rightarrow A_2$  и  $k$  будет равна  $k_{10}k_{21}/k_{01}$ . Если предположить, что отношение  $k_{10}/k_{01}$ , несмотря на протекание диссоциации, равно отношению  $([A_1]/[A_0])_{\text{равн}}$ , то получается

$$k = ([A_1]/[A_0])_{\text{равн}} \cdot k_{21}. \quad (1.32)$$

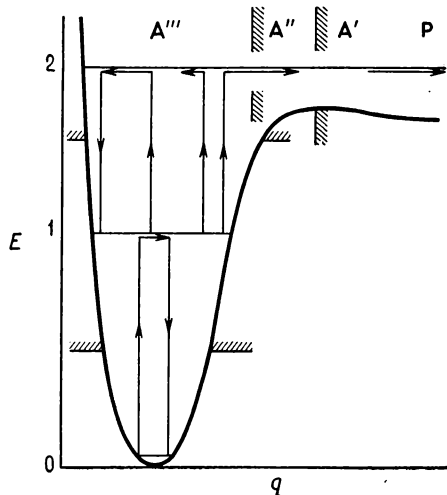


Рис. 1.15. Представление диссоциации с помощью модели реакции с узким горлом.

Детали быстрых процессов, происходящих ниже узкого горла, несущественны. Эти процессы лишь обеспечивают поддержание равновесной заселенности вплоть до этого места. Особенности быстрых процессов, протекающих выше узкого горла, также не сказываются на полной скорости диссоциации. Вообще говоря, эта скорость зависит от равновесной заселенности состояний, поддерживающейся до узкого горла, и регулирует скорость потока через него. При

высоких давлениях, если скорость процесса определяется внутри-молекулярным обменом энергией, лимитирующей стадией реакции может быть переход  $A''' \rightarrow A''$  (примером такого рода служит безызлучательный переход между электронными состояниями). Часто узким горлом является процесс пересечения «критической поверхности» ( $A'' \rightarrow A'$ ), которая может совпадать с вершиной энергетического барьера, или, если такового нет, узкому горлу может соответствовать конфигурация с минимумом локальной энтропии [117], как показано на рис. 1.15. При очень высоких плотностях лимитирующей стадией может оказаться процесс образования продуктов  $A' \rightarrow P$ .

Приведенные выше выражения для константы скорости применимы к квазистационарному периоду реакции. В течение этого периода концентрации всех состояний  $A$ , т. е.  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A'''$  и  $A''$ , уменьшаются с одной и той же константой скорости  $k$ . В начальный период реакции, когда квазистационарные концентрации только устанавливаются, возникает иное положение: «константа скорости» обычно меняется со временем. Это легко можно видеть из полного кинетического описания трехстадийного механизма [86].

Сопоставление экспериментальных результатов с различными возможными выражениями для константы скорости диссоциации, полученными с помощью простой модели, позволяет сделать несколько фундаментальных выводов. Квазистационарный режим реакции, как правило, достигается за время, меньшее времени разрешения экспериментальной установки. Предквазистационарный режим наблюдается только при очень высоких температурах для нескольких двухатомных молекул. Во всех других случаях распад происходит с не зависящей от времени константой скорости: ее не следует путать с константой, характерной для окончательного приближения к химическому равновесию, когда с диссоциацией начинает конкурировать рекомбинация. В области малых давлений переходы между низкими колебательными уровнями несут существенны и скорость реакции определяется переходами между уровнями, лежащими вблизи энергетического порога реакции. В противном случае надо было бы ожидать совершенно иных температурных зависимостей констант скоростей по сравнению с теми, которые фактически наблюдались в эксперименте. Эффективное узкое горло диссоциации может смещаться в пределах нескольких колебательных уровней, лежащих неподалеку от энергетического порога реакции, но должно располагаться вблизи энергии диссоциации  $E_0$ . Установлено, что в области высоких давлений иногда лимитирующими являются медленные внутримолекулярные процессы, например запрещенные электронные переходы. Однако чаще всего скорость реакции определяется процессом перехода через конфигурацию активированного комплекса при значительных удлинениях разрываемой связи. Более полное рассмотрение этого вопроса дано в разд. 1.8.

### 1.6.3. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Эффективные скорости диссоциации и рекомбинации ниже выражены с помощью величин, характеризующих «микроскопические» физические процессы, рассмотренные в разд. 1.6.1. Сначала ограничимся только областью низких давлений. В этом случае, как показано в разд. 1.6.1 и 1.6.2, условие протекания реакции заключается в достижении энергетического порога  $E_0$ .

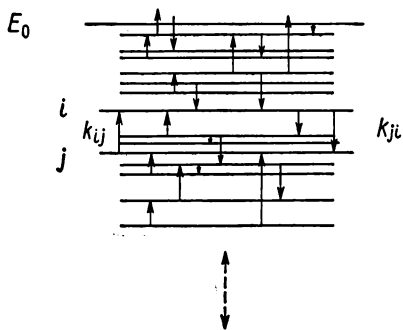
Уровни колебательной энергии  $E_i$  диссоциирующих молекул с  $E_i < E_0$  обозначаются индексами  $i$  и  $j$  (рис. 1.16). Число переходов в единицу времени с уровня  $i$  на уровень  $j$ , вызываемых перераспределением энергии при столкновениях молекул  $A$  с атомами или молекулами  $M$ , обозначается как

$$k_{ji}[A_i]. \quad (1.33)$$

Таким образом, заселенность  $i$ -го состояния,  $[A_i]$ , определяется разностью скоростей процессов перехода с уровня  $i$  на все остальные уровни  $j$  и наоборот:

$$\frac{\partial [A_i]}{\partial t} = + \sum_{\substack{j \\ E_j < E_0}}^* k_{ij} [A_j] - \sum_j k_{ji} [A_i]. \quad (1.34)$$

Первая сумма  $\Sigma^*$ , описывающая увеличение заселенности, ограничивается набором дискретных уровней, лежащих ниже  $E_0$ . Пороговая энергия  $E_0$  определяется из тех соображений, что все состояния с  $E_i > E_0$  в области низких давлений заселены пренебрежимо мало, поскольку их диссоциативные времена меньше времени между столкновениями. Вторая сумма включает также переходы с дискретных уровней с  $E_i < E_0$  на уровни, лежащие выше энергетического порога реакции.



Константы скоростей переходов при столкновениях  $k_{ij}$  и  $k_{ji}$  можно выразить через сечения отдельных процессов столкновения. Конечно,  $k_{ij}$  и  $k_{ji}$  являются величинами, усредненными по многим параметрам, например по относительным скоростям партнеров по столкновениям и их взаимной ориентации, фазам и амплитудам колебаний молекул А и М, по внутренним состояниям М

Рис. 1.16. Переходы между дискретными состояниями диссоциирующей молекулы.

и т. д. Однако в отдельных случаях эти средние величины легко определить, если предположить, что распределение молекул по поступательным степеням свободы — максвелловское, а распределение фаз осцилляторов и т. п. перед столкновением — равновесное. Эти предположения оказываются справедливыми для большинства экспериментальных условий. Следовательно, если рассматривается диссоциация двухатомной молекулы А в большом избытке одноатомного газа-разбавителя М, константа  $k_{ji}$  определяется выражением

$$k_{ji} = [M] \left\langle \iint \sigma_E(j|i; v) f_A(v_A) f_M(v_M) |v_A - v_M| dv_A dv_M \right\rangle$$

(ориентация, фаза), (1.35)

где  $\sigma_E$  — полное сечение передачи энергии с колебательного уровня  $i$  на колебательный уровень  $j$  в результате столкновения  $A$  и  $M$  с относительной скоростью  $v$ ;  $f_A$  и  $f_M$  — функции равновесного распределения скоростей  $A$  и  $M$ . Правая сторона данного уравнения усреднена по всем начальным фазам колебаний и ориентациям партнеров до их столкновения. Символы, используемые в уравнении (1.35), подобны тем, которые приведены в работе [87]. Если партнерами по столкновениям являются многоатомные молекулы  $M$ , то необходимо произвести усреднение по фазам колебаний и распределениям энергии по внутренним степеням свободы  $M$ , которые предполагаются равновесными.

До сих пор считалось, что диссоциация молекул происходит тогда, когда их колебательная энергия превышает величину  $E_0$ : при этом вращение молекул  $A$  не учитывалось. Вращательная энергия молекул может ускорять диссоциацию за счет центробежных сил, и ее необходимо принимать во внимание. Полный анализ, описывающий совместную передачу колебательной и вращательной энергий, очень сложен: эффективный энергетический порог реакции будет зависеть от отдельных уровней вращательной энергии. Вклад в реакцию со стороны вращательных степеней свободы будет простейшим образом учтен ниже.

Учитывая дискуссию по поводу микроскопической обратимости применительно к сечениям отдельных элементарных процессов и выполнимости принципа детального равновесия для констант скоростей [87], можно отметить основное соотношение для усредненной по тепловому движению частиц константы  $k_{ji}$ :

$$k_{ji}[A_i]_{\text{равн}} = k_{ij}[A_j]_{\text{равн}}. \quad (1.36)$$

Вследствие усреднения по тепловому движению молекул [уравнение (1.35)] и выполнения принципа детального равновесия [уравнение (1.36)] реагирующие молекулы  $A$  оказываются связанными с тепловым резервуаром  $M$ ; несмотря на протекание реакции, уводящей наиболее богатые энергией молекулы, их распределение по колебательным уровням можно описать некоторой «температурой».

Для теоретической интерпретации процессов диссоциации вполне логичным мог бы показаться путь, связанный с вычислением усредненных констант скоростей обмена энергией  $k_{ji}$  и решением полной системы дифференциальных уравнений (1.34). Однако теория процессов передачи энергии между невозбужденными и слабо возбужденными осцилляторами [88], используемая для описания явлений колебательной релаксации, вероятно, не применима к столкновениям, определяющим скорость диссоциации. Во-первых, для этих столкновений надо принимать во внимание начальное возбуждение осцилляторов; во-вторых, адиабатическое приближение в данном случае может оказаться не-

справедливым. Традиционная классическая теория передачи энергии не применима даже для относительно слабого возбуждения, возникающего, например, при флуоресценции  $I_2$  [89]. Предпринимаются новые попытки описать передачу энергии между сильно возбужденными осцилляторами [90]. Кроме того, число состояний  $i$ , важных в случае диссоциации, чрезмерно сильно возрастает с увеличением сложности молекул: вычисление всех констант  $k_{ji}$  было бы исключительно трудоемким и из-за последующего усреднения не очень полезно. Таким образом, целесообразнее формально решить уравнение (1.34) и затем определить константу  $k_{ji}$ . Это решение вместе с соответствующими результатами для рекомбинации в области низких давлений рассматривается в разд. 1.7.

#### 1.6.4. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Как отмечалось в разд. 1.6.1 и 1.6.2, скорости диссоциации и рекомбинации в области высокого давления зависят не только от запаса энергии диссоциирующей молекулы. Лимитирующую стадию реакции определяют динамика внутренних колебаний и наличие некоторого критического растяжения разрываемой связи.

При низких давлениях среднее время, за которое молекула в первый раз приобретает энергию  $E_0$  с хорошей точностью, зависит только от особенностей столкновений. Однако при высоких давлениях процессы столкновения определяют также место, где находится узкое горло реакции, и их необходимо рассматривать наряду с внутримолекулярными процессами: таким образом, полное описание еще более усложняется. Удобной отправной точкой для этой области, по-видимому, может быть обобщенное уравнение Лиувилля, включающее процессы столкновения [91]:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial [A(q, p, t)]}{\partial t} + \{[A(q, p, t)], H\} = \\ & = \iint \{k(q, p; q', p') [A(q', p', t)] - k(q', p'; q, p) [A(q, p, t)]\} dq' dp'. \end{aligned} \quad (1.37)$$

Здесь  $q$  и  $p$  обозначают полный набор внутренних координат и импульсов молекул  $A$  в классическом фазовом пространстве;  $[A(q, p, t)]$  определяет плотность молекул  $A$  в некоторой точке фазового пространства. Интегралы столкновений в правой части уравнения учитывают переходы в данную точку и из нее:  $k(q, p; q', p')$  — скорость перехода при столкновениях из точки  $(q', p')$  в точку  $(q, p)$ . Скобки Пуассона  $\{[A], H\}$  определяют поток, вызываемый внутримолекулярным движением, независимо

от столкновений;  $H(q, p)$  — внутримолекулярный гамильтониан. Константы скоростей переходов при столкновениях вновь, как в уравнении (1.35), усредняются в соответствии с распределением по скоростям поступательного движения в расчете на одно столкновение. Однако усреднение по фазам колебаний на этой стадии не проводится. Уравнение (1.37) не ограничивается областью очень высоких давлений и является общим. При интегрировании уравнения (1.37) по поверхностям постоянной энергии  $E$  в рамках обычных допущений [92] можно вывести уравнение (1.34).

Решение уравнения (1.37) для области, соответствующей верхнему пределу по давлению, дается в разд. 1.8. Ниже приводится другое менее общее уравнение перераспределения энергии. Это уравнение исключительно полезно, в особенности для переходной области давлений и для сопоставления данных, полученных для разных молекул (разд. 1.1). Предполагается, что важнейшим параметром для описания диссоциации является энергия, которая определяет величину константы скорости  $k(E_i)$ . С учетом этих замечаний для обычных давлений получим следующее выражение:

$$\frac{\partial [A_i]}{\partial t} = \sum_j k_{ij} [A_j] - \sum_l k_{il} [A_l] - k(E_i) [A_i]. \quad (1.38)$$

Конечно, если пользоваться таким уравнением для заселенности, то нужно установить границу, разделяющую исходные молекулы и продукты диссоциации. Она определяет характер зависимости констант скоростей диссоциации  $k(E_i)$  от энергии. Границей такого рода является узкое горло реакции, и ее можно в конечном счете найти из более общего уравнения (1.37). Использование уравнения (1.38) требует выполнения дополнительных предположений, которые бывает трудно обосновать. В частности, если константа скорости  $k(E_i)$  используется для сопоставления процессов диссоциации с различными способами активации, то вследствие различия в заселенностях фазового пространства можно получить разные значения  $k(E_i)$ .

## 1.7. КОНСТАНТЫ СКОРОСТЕЙ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

### 1.7.1. ЗАСЕЛЕННОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ В ПРОЦЕССЕ ВЫХОДА НА КВАЗИСТАЦИОНАРНЫЙ РЕЖИМ РЕАКЦИИ

Уравнение (1.34) численно решено [93] для 14 уровней колебательной энергии молекулы  $H_2$  с учетом предложенного ранее набора констант скоростей переходов при столкновениях  $k_{ji}$ . За-

селенности, полученные в различные моменты времени после резкого подъема температуры от «нуля» до 2000 К, показаны на рис. 1.17. Поскольку при выбранных условиях время полураспада водорода больше  $10^{-5}$  с, можно видеть, как быстро устанавливается почти равновесная заселенность уровней. Аналогично за время, намного меньшее времени полураспада водо-

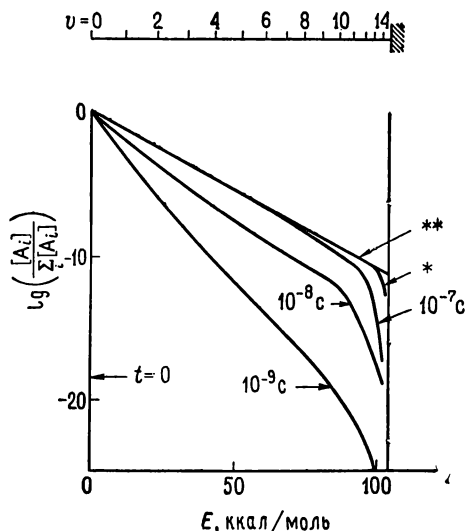


Рис. 1.17. Относительные заселенности колебательных уровней  $H_2$  в начальный период диссоциации [93].

$$* g(E_i) = f(E_i) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{E_0 - E_i}{kT}\right) \right];$$

$$** g(E_i) = f(E_i), T = 2000 \text{ К.}$$

рода от нуля до квазистационарной величины, возрастает суммарная константа скорости диссоциации. Можно предположить, что продолжительность предквазистационарного периода порядка времени колебательной релаксации. Ниже будет рассмотрен только квазистационарный период; за исключением очень высоких температур [5], он всегда соответствует относительно небольшой части полного времени реакции.

### 1.7.2. ЗАСЕЛЕННОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ И КОНСТАНТЫ СКОРОСТЕЙ В КВАЗИСТАЦИОНАРНОЙ СТАДИИ

В течение основного периода диссоциации, т. е. в квазистационарной стадии, изменения в системе со временем определяются наименьшим нетривиальным собственным значением

уравнения (1.34). Поэтому в этот период заселенности уровней с энергией  $E_i < E_0$  уменьшаются с одинаковой константой скорости и относительные заселенности  $g(E_i)$  становятся приблизительно постоянными:

$$\frac{\partial g(E_i)}{\partial t} \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad g(E_i) = \frac{[A_i]}{\sum_i [A_i]}. \quad (1.39)$$

В ходе реакции относительные заселенности  $g(E_i)$  будут в основном неравновесными. Поскольку суммарная константа скорости диссоциации  $k$  непосредственно связана с  $g(E_i)$ , можно сначала определить распределение  $g(E_i)$  и затем вывести зависимость  $k$  от  $g(E_i)$ . Подставляя уравнение (1.39) в уравнение (1.34), получим

$$g(E_i) \simeq \frac{1}{Z(E_i)} \sum_{E_j < E_0}^* k_{ij} g(E_j), \quad (1.40)$$

где

$$Z(E_i) = \sum_j k_{ji}. \quad (1.41)$$

Как будет показано в разд. 1.7.4, колебательные уровни с энергиями порядка  $E_0$  образуют квазиконтинуум. Это обусловлено разнообразием способов распределения больших порций колебательной энергии среди осцилляторов многоатомных молекул. До некоторой степени это справедливо также по отношению к уровням вблизи предела диссоциации двухатомных молекул. Таким образом, в первом приближении можно заменить систему линейных уравнений (1.40) одним интегральным уравнением

$$g(E_i) = \frac{1}{Z(E_i)} \int_0^{E_0} k(E_i | E_j) g(E_j) dE_j, \quad (1.42)$$

где

$$Z(E_i) = \int_0^{\infty} k(E_i | E_j) dE_j. \quad (1.43)$$

Из принципа детального равновесия для  $k_{ij}$  получим соотношение

$$k(E_i | E_j) f(E_j) = k(E_j | E_i) f(E_i), \quad (1.44)$$

где  $f(E_i)$  — равновесное значение относительной заселенности  $g(E_i)$  колебательных уровней.

Решение интегрального уравнения (1.42) было получено [6] для некоторых частных случаев зависимости констант скоростей переходов при столкновениях  $k(E_j | E_i)$  от энергии: они должны



подчиняться уравнению (1.44). Если, например, зависимость  $k(E_j|E_i)$  имеет экспоненциальную форму с резким максимумом в точке  $E_i$  (рис. 1.18) и при этом, во-первых, соответствующая ей область энергий не слишком велика по сравнению с изменением плотности колебательных уровней и, во-вторых, характер

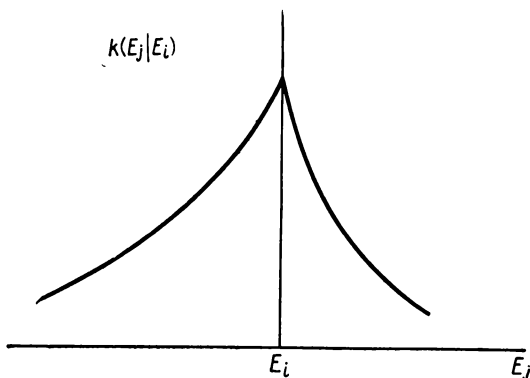


Рис. 1.18. «Экспоненциальная модель» констант скоростей переходов при столкновениях.

зависимости  $k$  не меняется в диапазоне энергий от  $E_i \approx E_0 - kT$  до  $E_0$ , то решение уравнения (1.42) имеет вид

$$g(E_i) \approx f(E_i) \left[ 1 - \frac{\exp\left(-\frac{E_0 - E_i}{kT}\right)}{1 + \sqrt{\langle \Delta E^2(E_0) \rangle} / \sqrt{2} kT} \right], \quad (1.45)$$

где

$$\langle \Delta E^2(E_0) \rangle = \frac{1}{Z(E_0)} \int_0^\infty (E_j - E_0)^2 k(E_j|E_0) dE_j, \quad (1.46)$$

а  $Z(E_0)$  определяется уравнением (1.43). Тогда

$$g(E_i) \approx f(E_i) \quad \text{при} \quad \sqrt{\langle \Delta E^2(E_0) \rangle} \gg kT. \quad (1.47)$$

Это — условие применимости модели «сильных столкновений». При  $\sqrt{\langle \Delta E^2(E_0) \rangle} \ll kT$  получим

$$g(E_i) \approx f(E_i) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{E_0 - E_i}{kT}\right) \right]. \quad (1.48)$$

Характер зависимостей  $g(E_i)/f(E_i)$  для разных случаев показан на рис. 1.19. В модели «слабых столкновений» узкое горло реакции, употребляемое в том смысле, что и в разд. 1.6.2, смещается на несколько колебательных уровней вблизи энергии  $E_0 - kT$ ; для модели сильных столкновений оно располагается точно у  $E_0$ .

Если известно распределение заселенности в ходе реакции, то с помощью простого интегрирования можно определить суммарную константу скорости  $k$ , которая определяет вызываемый

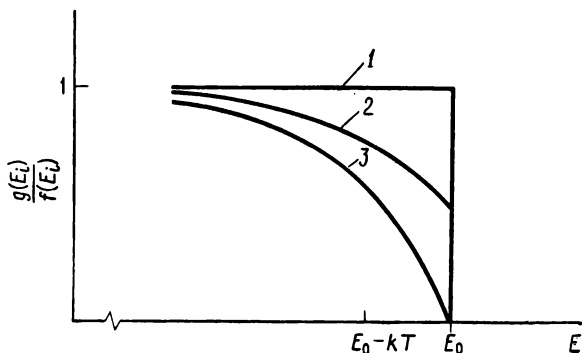


Рис. 1.19. Заселенности колебательных уровней при диссоциации в области низких давлений.

Форма зависимости  $k(E_f | E_i)$  представлена на рис. 1.18; 1 — модель сильных столкновений; 2 — промежуточный случай; 3 — модель слабых столкновений.

столкновениями поток, идущий с уровней ниже  $E_0$  на уровни выше  $E_0$ :

$$k = \int_{E_0}^{\infty} \left\{ \int_0^{E_0} k(E_f | E_i) g(E_i) dE_i \right\} dE_f. \quad (1.49)$$

Равновесное распределение  $f(E_i)$  описывается функцией

$$f(E_i) = \frac{\rho(E_i) \exp(-E_i/kT)}{Q_v(T)}, \quad (1.50)$$

где  $Q_v(T)$  — колебательная статистическая сумма,  $\rho(E_i)$  — плотность колебательных уровней, т. е. число колебательных состояний на единичный интервал энергии. Если  $\rho(E_i)$  слабо меняется по сравнению с экспоненциальной функцией, то

$$k \approx Z_0 \cdot P_{\sigma} \cdot P_{\Delta E^2} \frac{\rho(E_0) kT}{Q_v(T)} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right). \quad (1.51)$$

В это выражение в качестве исходного значения для числа соударений введена частота соударений твердых сфер  $Z_0$ :

$$Z_0 \equiv [M] \sigma_0 N_L \sqrt{\frac{8RT(M_A + M_M)}{\pi M_A M_M}}. \quad (1.52)$$

Здесь  $\sigma_0$  — сечение соударений твердых сфер,  $N_L$  — число Лошмидта,  $M_A$  и  $M_M$  — молекулярные веса А и М. Эффективность

столкновения определяется произведением двух сомножителей  $P_\sigma \cdot P_{\Delta E^2}$ , где  $P_\sigma$  задается как

$$P_\sigma = \frac{\sigma_{\text{общ}}(E_0)}{\sigma_0} \quad (1.53)$$

с «общим сечением передачи энергии»

$$\sigma_{\text{общ}}(E_0) \equiv \frac{1}{Z_0} \int_0^\infty k(E_f | E_0) dE_f, \quad (1.54)$$

которое можно непосредственно найти из уравнений (1.43) и (1.35) усреднением сечений  $\sigma_E(j|i; v)$  отдельных переходов между колебательными состояниями.  $P_{\Delta E^2}$  определяется как

$$P_{\Delta E^2} = \left( 1 + \frac{\sqrt{2} kT}{\sqrt{\langle \Delta E^2(E_0) \rangle}} \right)^{-2} \quad (1.55)$$

с величиной  $\langle \Delta E^2(E_0) \rangle$ , задаваемой уравнением (1.46). Первый сомножитель ( $P_\sigma$ ) выражения для эффективности столкновения есть лишь мера общего числа процессов переноса энергии, тогда как второй сомножитель ( $P_{\Delta E^2}$ ) показывает зависимость от диапазона энергии, в котором определена функция  $k_{ji}$ , представленная на рис. 1.18. В условиях применимости модели сильных столкновений второй сомножитель равен приблизительно единице, в то время как в условиях применимости модели слабых столкновений он выражается следующим образом:

$$P_{\Delta E^2} \rightarrow \langle \Delta E^2(E_0) \rangle / 2 (kT)^2. \quad (1.56)$$

Из выражения (1.51), выведенного для суммарной константы скорости  $k$ , видно, что многие детали отдельных процессов столкновения утрачиваются при усреднении по тепловому движению молекул. Однако две усредненные величины, характерные для переходов при столкновениях в узком горле реакции вблизи  $E_0$ , т. е.  $\sigma_{\text{общ}}(E_0)$  и  $\langle \Delta E^2(E_0) \rangle$ , входят в выражение для константы скорости диссоциации. Таким образом, из экспериментальных данных по диссоциации в области низких давлений в условиях применимости модели слабых столкновений можно получить информацию о величине произведения  $\sigma_{\text{общ}}(E_0) \langle \Delta E^2(E_0) \rangle$ , а в случае использования модели сильных столкновений — о величине  $\sigma_{\text{общ}}(E_0)$ . Между тем до настоящего времени этот источник информации о процессах столкновения использовался очень мало.

Применявшаяся до сих пор экспоненциальная модель усредненных вероятностей переходов при столкновениях является, по-видимому, весьма разумным исходным приближением. Эта модель подчиняется принципу детального равновесия, а вероятность переходов уменьшается с увеличением расстояния между

уровнями. Если выбраны другие формы функциональной зависимости, скажем модель ступенчатого возбуждения, то решение уравнения (1.42) можно искать, например, с помощью метода преобразований Фурье [6]. Иное выражение для  $k$ , полученное с помощью модели ступенчатого возбуждения с дискретными уровнями, приведено в разд. 1.7.4. Вместо обсуждения других гипотез ограничимся моделями слабых и сильных столкновений, для которых возможны решения, не зависящие от  $\sqrt{\langle \Delta E^2(E_0) \rangle}$ . Более общее уравнение (1.45) иллюстрирует взаимосвязь выражений, полученных в обоих предельных случаях.

Поскольку уравнение (1.47) справедливо в области применимости модели сильных столкновений для всех возможных значений  $k_{ji}$ , можно просто расширить эту область. Интегральное уравнение (1.42) можно решить с помощью итерационного метода [96, 97]: итерационный процесс быстро сходится вблизи границы области сильных столкновений. В качестве нулевого приближения используется значение  $g^{(0)}(E_i) = f(E_i)$ . Первое приближение получают из уравнения (1.42):

$$g^{(1)}(E_i) = f(E_i) \left( 1 - \frac{\int_{E_i}^{\infty} k(E_f | E_i) dE_f}{Z(E_i)} \right). \quad (1.57)$$

Вычисление  $k$  с помощью уравнения (1.57) показывает, что для обычных значений  $k(E_j | E_i)$  полученный в первом приближении результат согласуется с уравнением (1.55) вплоть до величин первого порядка по отношению к  $\sqrt{2kT}/\sqrt{\langle \Delta E^2(E_0) \rangle}$ . Чем меньше величина  $\sqrt{\langle \Delta E^2(E_0) \rangle}/\sqrt{2kT}$ , тем медленнее сходится итерационный процесс. Поэтому вблизи границы области слабых столкновений необходимо использовать другую теорию. Она описывается в следующем разделе.

### 1.7.3. ДИФФУЗИОННАЯ ТЕОРИЯ ДИССОЦИАЦИИ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Вычисление констант скоростей диссоциации в области применимости модели слабых столкновений, т. е. при  $\sqrt{\langle \Delta E^2(E_0) \rangle} \ll kT$ , можно провести более общим способом [6, 94, 98—100], не предполагая особой функциональной зависимости  $k(E_j | E_i)$  от  $E_j$  и  $E_i$ . В этом случае записанное в классическом виде уравнение (1.34) можно превратить в более простое выражение в форме диффузионного уравнения. Поэтому область диссоциации, соответствующую слабым столкновениям, можно также описывать как «диффузионный предел диссоциации».

В работе [98] показано, что, разложив в ряд интегралы, относящиеся к процессам обмена энергией и соответствующие правой части уравнения (1.34) около точки  $E_j = E_i$ , можно из интеграла, эквивалентного уравнению (1.34), вывести уравнение

$$\frac{\partial [A(E_i)]}{\partial t} \approx \frac{\partial}{\partial E_i} \left\{ \frac{1}{2} D(E_i) \frac{\partial [A(E_i)]}{\partial E_i} \right\}, \quad (1.58)$$

где

$$D(E_i) = \int_{-\infty}^{\infty} k \left[ \left( E_i + \frac{3}{2} \Delta E \right) \middle| \left( E_i + \frac{1}{2} \Delta E \right) \right] \Delta E^2 d\Delta E \quad (1.59)$$

или, если  $D$  не сильно меняется с изменением  $E_i$ ,

$$D(E_i) \approx \langle \Delta E^2(E_i) \rangle Z(E_i), \quad (1.60)$$

причем

$$\langle \Delta E^2(E_i) \rangle \approx \frac{1}{Z(E_i)} \int_{-\infty}^{\infty} k(E_j | E_i) (E_j - E_i)^2 dE_j \quad (1.61)$$

и

$$Z(E_i) = \int_{-\infty}^{\infty} k(E_j | E_i) dE_j. \quad (1.62)$$

Выражения (1.59) и (1.60) можно интерпретировать как «коэффициенты диффузии» для «диффузионного процесса», происходящего на «энергетической лестнице» (рис. 1.13). Коэффициенты диффузии в основном зависят от  $E_i$ . Другие способы преобразования основного уравнения (1.34) к более простым формам описываются в работе [98] для  $k(E_j | E_i) = F_1(E_j) F_2(E_i)$  и в работе [100], где это уравнение приводится к диффузионному уравнению Фоккера — Планка.

Общее решение [98] диффузионного уравнения (1.58) для квазистационарной стадии реакции дается выражением

$$g(E_i) \approx f(E_i) \left[ 1 - \frac{\int_0^{E_i} \frac{dE_j}{f(E_j) D(E_j)}}{\int_0^{E_0} \frac{dE_j}{f(E_j) D(E_j)} + \frac{1}{2f(E_0) C(E_0)}} \right], \quad (1.63)$$

где

$$\begin{aligned} C(E_0) &= \int_{-\infty}^{\infty} k \left[ \left( E_0 + \frac{3}{2} \Delta E \right) \middle| \left( E_0 + \frac{1}{2} \Delta E \right) \right] \Delta E d\Delta E \approx \\ &\approx \langle |\Delta E(E_0)| \rangle Z(E_0) \end{aligned} \quad (1.64)$$

и

$$\langle |\Delta E(E_0)| \rangle = \frac{1}{Z(E_0)} \int_{-\infty}^{\infty} k(E_f|E_0) |E_f - E_0| dE_f. \quad (1.65)$$

В области диссоциации, соответствующей нижнему пределу по давлению, в качестве граничного условия используется поглощающий барьер вблизи  $E_0$ .

Суммарная константа скорости диссоциации  $k$  определяется с помощью уравнения (1.49) с учетом уравнения (1.63), описывающего заселенности колебательных уровней:

$$k \approx \left\{ 2 \int_0^{E_0} \frac{dE_i}{\bar{f}(E_i) D(E_i)} + \frac{1}{\bar{f}(E_0) C(E_0)} \right\}^{-1}. \quad (1.66)$$

Сразу можно видеть связь этого общего уравнения с уравнением (1.51). Поскольку  $D(E_i)$ , приблизительно равная  $Z(E_i) \langle \Delta E^2(E_i) \rangle$  вблизи  $E_i \approx E_0$ , меняется с изменением  $E_i$  значительно медленнее, чем  $\bar{f}(E_i)$ , и поскольку в соответствии с предположениями диффузионной теории выполняется соотношение  $\langle \Delta E^2(E_0) \rangle \ll \langle |\Delta E(E_0)| \rangle 2kT$ , из уравнения (1.66) получается

$$k \approx Z(E_0) \frac{\langle \Delta E^2(E_0) \rangle \rho(E_0) kT}{2(kT)^2 Q_0(T)} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right). \quad (1.67)$$

Это выражение согласуется с диффузионным пределом слабых столкновений [уравнение (1.51)].

#### 1.7.4. МОДЕЛЬ СТУПЕНЧАТОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

До тех пор пока интегральное описание процессов диссоциации, использующее в уравнении (1.34) представление о непрерывном распределении энергии, является достаточно правильным, уравнение (1.66) описывает диссоциацию в условиях, к которым применима модель слабых столкновений, а уравнение (1.51) с  $P_{\Delta E} = 1$  — диссоциацию, к которой применима модель сильных столкновений. Для специальной функциональной зависимости  $k(E_j|E_i)$ , т. е. для экспоненциальной модели, общая формула, охватывающая оба случая, выводится из уравнений (1.51) и (1.55). Поэтому для большинства произвольных зависимостей  $k(E_j|E_i)$  можно получить вполне подходящие соотношения. Однако случаи, в которых важны переходы только между ближайшими дискретными уровнями или явно выраженные дискретные переходы, накладывающиеся на квазинепрерывную зависимость  $k(E_j|E_i)$ , необходимо рассматривать отдельно. В этом случае [94, 98, 101, 102] применимы решения уравнения

(1.34) для моделей ступенчатого возбуждения с переходами только между ближайшими уровнями:

$$k \approx \left\{ \sum_{i=1}^{P^*} [k_{i(i-1)} f_i]^{-1} \right\}^{-1}. \quad (1.68)$$

Здесь  $P^*$  — общее число уровней ниже  $E_0$ .

### 1.7.5. ПЛОТНОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ

Основной вопрос теоретического описания диссоциации молекул — определение плотности колебательных уровней  $\rho(E)$ ; она важна при нахождении равновесной заселенности различных состояний. Величина  $\rho$  при энергиях, близких к  $E_0$ , необходима для расчета константы скорости диссоциации [уравнение (1.51)]. Первым приближением является выражение, приведенное в работе [103], в котором определяется число колебательных уровней в интервале  $[E + dE, E]$  для молекул, состоящих из классических осцилляторов. В работах [104] рассмотрены модели с квантовыми осцилляторами, имеющими одинаковые или близкие частоты. Наиболее удобными для практического использования оказываются приведенные ниже выражения.

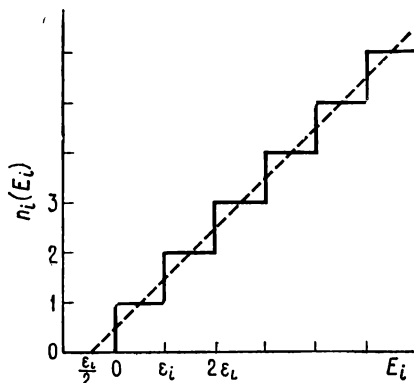


Рис. 1.20. Зависимость числа колебательных уровней осциллятора от его энергии.

Плотность колебательных уровней осциллятора с собственным значением энергии, равным  $\epsilon_i$ , можно представить как

$$\rho_i(E_i) = \frac{1}{\epsilon_i}. \quad (1.69)$$

Соответственно число уровней  $n_i(E_i)$  в интервале энергий  $[E_i, -\epsilon_i/2]$  приблизительно равно

$$n_i(E_i) \approx \int_{-\epsilon_i/2}^{E_i} \rho_i(E) dE = \left( E_i + \frac{\epsilon_i}{2} \right) / \epsilon_i. \quad (1.70)$$

Здесь для самого низкого колебательного уровня взята энергия  $E_i$ , равная нулю. Выбор величины  $-\epsilon_i/2$  в качестве нижнего предела интегрирования уравнения (1.70) соответствует пред-

ставлению ступенчатой функции  $n_i(E_i)$  в квантовом осцилляторе в виде непрерывной функции. Эта функция определяет плавное увеличение  $n_i(E_i)$  с ростом  $m\epsilon_i$  в интервале энергий  $[m\epsilon_i + \epsilon_i/2, m\epsilon_i - \epsilon_i/2]$ , где  $m$  — переменная интегрирования (рис. 1.20).

Плотности  $\rho(E)$  и число уровней  $n(E)$  для систем из  $s$  слабо-связанных гармонических осцилляторов определяются интегрированием уравнения (1.69):

$$\rho(E) \approx \frac{d}{dE} \int \dots \int_{\sum E_i \leq E} \rho_1(E_1) \dots \rho_s(E_s) dE_1 \dots dE_s. \quad (1.71)$$

Необходимо снова решить вопрос, какой из двух нижних пределов интегрирования уравнения (1.71) больше всего подходит для представления плотности колебательных уровней в виде гладкой функции. Верхнее значение  $\rho(E)$  определяется преде-

лами интегрирования  $-\sum_{i=1}^s \epsilon_i/2 \leq \sum_{i=1}^s E_i \leq E$ . После решения уравнения (1.71) совместно с уравнением (1.69), записываемым для различных значений  $\rho_i(E_i)$ , получим выражение

$$\rho(E) \approx \frac{[E + a(E)E_z]^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^s \epsilon_i}, \quad (1.72)$$

где  $E_z \left( = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s \epsilon_i \right)$  — нулевая энергия колебаний, а  $a(E) = 1$ .

Для получения более точного соотношения следует использовать более эффективное сглаживание функции  $\rho(E)$ , как показано на рис. 1.20: для каждого осциллятора в качестве нижнего предела интегрирования уравнения (1.71) нужно выбрать величину  $-\epsilon_i/2$ . При интегрировании этим способом уравнения (1.71) поправочный коэффициент  $a(E)$  в уравнении (1.72) оказывается меньшим единицы. Он был определен, например, в работах [106, 107]. Величина этого коэффициента важна при  $E/E_z < 1$ , а при  $E/E_z \geq 1$  он изменяет  $\rho(E)$  меньше чем на 1%. Поэтому для больших многоатомных молекул, в которых из-за большого числа осцилляторов  $E_0$  может стать меньшей или равной  $E_z$ , несомненно, надо знать величину  $a(E)$ . Для небольших молекул, энергия которых достаточно велика, хорошим приближением является коэффициент  $a(E)$ , равный единице.

На рис. 1.21 сопоставляется число колебательных уровней  $n(E)$ , определяемое сглаженной функциональной зависимостью  $n(E)$  от  $E$  и непосредственно подсчитанное для дискретных уровней колебательной энергии. Можно видеть, что ступенчатая функция  $n(E)$ , справедливая для дискретных уровней  $E$ , при высоких значениях энергии практически сливается с гладкой кри-



вой. Тем самым блестяще подтверждается предположение о квазинепрерывном распределении колебательных уровней молекул, содержащих несколько осцилляторов, при высоких энергиях.

Выраженные сглаженной функциональной зависимостью плотности колебательных уровней  $\rho(E)$  для осцилляторов Морзе,

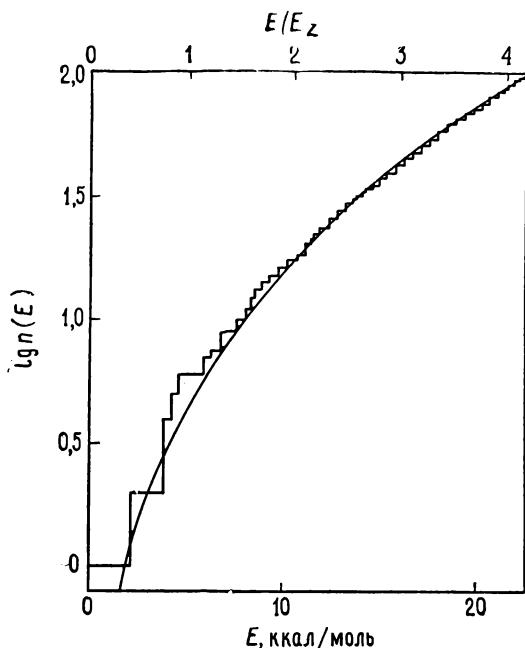


Рис. 1.21. Число колебательных уровней  $n(E)$  молекулы  $\text{NO}_2$ , лежащих ниже энергии  $E$ .

Ступенчатая функция подсчитана точно, гладкая функция определена по уравнению (1.72) с  $a(E)=1$ .

связанных с гармоническими осцилляторами и т. д., приводятся в работах [6, 108]. Из этих выражений можно легко определить поправки к  $\rho(E_0)$ , вносимые агармоничностью колебаний молекулы. Другое важное соотношение, позволяющее оценить вклад в  $\rho(E)$  со стороны вращательной энергии молекулы, выводится следующим образом. Если предположить, что 1) никакие центробежные барьеры (разд. 1.8) не препятствуют участию вращательной энергии в процессе диссоциации, так что «активными» могут стать все вращательные степени свободы, и 2) обмен энергией при столкновениях можно описать функцией  $k(E_j|E_i)$ , не учитывающей конкретные особенности передачи колебательной и вращательной энергий молекул, то вращательные степени свободы можно включить в величину  $\rho(E_0)$  в урав-

нении (1.51). В этом случае значения  $s$  в  $s-1$  и  $(s-1)!$  [уравнение (1.72)] возрастут на  $r/2$ , где  $r$  равно числу вращательных степеней свободы молекулы [106]. Для двухатомных молекул наиболее подходящей моделью, по-видимому, является модель осциллятора Морзе, связанного с жестким ротатором [6]. Значительный вклад в определение свойств плотности колебательных уровней  $\rho(E)$  внесла статистическая теория масс-спектров [109].

### 1.7.6. МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ СТОЛКНОВЕНИЯ

Плотности колебательных уровней вблизи предела диссоциации  $E_0$  двухатомных молекул составляют обычно 1—10 моль/ккал (0,24—2,4 моль/кДж), в то время как плотности колебательных уровней многоатомных молекул  $\rho(E_0)$  намного выше (табл. 1.9). Даже для трехатомных молекул  $\rho(E_0)$  уже достигает величин порядка  $10^3$  моль/ккал (240 моль/кДж).

Таблица 1.9

Плотность колебательных уровней  $\rho(E_0)$   
вблизи предела диссоциации  $E_0$  различных молекул  
(для  $N_2$  и  $I_2$  приведено число колебательных уровней в интервале  
[ $E_0 - 1$  ккал/моль,  $E_0$ ])

	$N_2$	$I_2$	$O_3$	$H_2O$	$NO_2$	$N_2O$	$NO_2Cl$	$N_2H_4$
моль/ккал	$\sim 1$	28	13	16	79	880	$3 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^6$
моль/кДж			3,1	3,8	19	210	720	$2,9 \cdot 10^5$

Вообще говоря, существует множество различных путей передачи энергии, которые важны для процессов диссоциации. В частности, из-за сближения колебательных уровней всех осцилляторов сильно возбужденных многоатомных молекул главную роль в процессе диссоциации будут играть «сложные столкновения», т. е. столкновения, в которых несколько осцилляторов меняют свое состояние. Порции энергий, которыми обмениваются молекулы при таких соударениях, могут быть меньше энергий  $\epsilon_i$  из-за сложного характера комбинированного возбуждения и дезактивации осцилляторов в одном столкновении. Соответствующая модель «непрерывных» столкновений использовалась при описании непрерывного распределения энергии в молекулах вблизи предела диссоциации (разд. 1.7.2 и 1.7.3).

В разд. 1.7.2 и 1.7.3 показано, что из всех характеристик отдельных процессов столкновений в выражение для константы скорости диссоциации  $k$  входят только общее сечение передачи энергии  $\sigma_{\text{общ}}(E_0)$  и среднеквадратичная энергия  $\langle \Delta E^2(E_0) \rangle$ , которой молекулы обмениваются за время одного столкновения.

Следовательно, главный интерес представляет определение этих величин, а не попытка описать отдельные процессы.

Общее сечение обмена энергией  $\sigma_{\text{общ}}(E_0)$  должно быть чувствительно к величине межмолекулярного потенциала, определяющего взаимодействие молекул при их различных ориентациях. Исходя из порядка величин экспериментально найденных констант скоростей, можно заключить, что  $\sigma_{\text{общ}}(E_0)$  порядка сечения газокинетических столкновений. Заметные различия в эффективностях столкновений, например, воды или некоторых атомов можно приписать влиянию дальнедействующих сил притяжения, увеличивающих  $\sigma_{\text{общ}}(E_0)$ . Данные об области действия межмолекулярных сил, полученные при исследованиях колебательной релаксации [88], можно, по-видимому, использовать при изучении процессов диссоциации. Однако влияния этих сил на продолжительность периода колебательной релаксации и скорость диссоциации совершенно различны вследствие различия между сложными столкновениями во втором случае и простыми переходами между далеко отстоящими друг от друга уровнями колебательной энергии — в первом.

Значения среднеквадратичной энергии  $\langle \Delta E^2(E_0) \rangle$  также определяются величинами межмолекулярных потенциалов. Первостепенное значение имеет продолжительность столкновения или время жизни образующегося в результате столкновения комплекса. Статистическая модель столкновений предполагает наличие статистического распределения энергий всех осцилляторов молекул А и М в период соударения. Если перед столкновением молекула А сильно возбуждена, а молекула М остается невозбужденной, то происходит очень эффективный обмен энергией. Как показано в разд. 1.8, в рамках статистической теории скоростей реакции по этой модели можно легко рассчитать значения  $\langle \Delta E^2(E_0) \rangle$  [97]. Оказывается, что всегда  $\sqrt{\langle \Delta E^2(E_0) \rangle} > kT$ , поэтому значение  $P_{\Delta E^2}$  в уравнении (1.55) равно единице. Подробности, относящиеся в рамках этой модели к величине  $\langle \Delta E^2(E_0) \rangle$ , не представляют интереса для реакций диссоциации. Однако эта модель, вероятно, очень важна для процессов химической активации и фотохимических исследований.

Статистическую модель передачи энергии можно применять для реакций с участием долгоживущих комплексов многоатомных молекул. Для реакций небольших молекул, характеризующихся коротким временем столкновений, были рассмотрены два предельных случая: адиабатический предел при низких скоростях столкновений и неадиабатический «импульсный» предел при высоких скоростях столкновений. Импульсный предел подробно исследован [92, 100] для столкновений между гомоядерной двухатомной молекулой  $A_2$  и атомом М. Надо различать несколько случаев таких столкновений. Если отношение масс  $\gamma^* =$

$= m(M)/m(A)$  много меньше или много больше 1, то процесс передачи энергии не очень эффективен и  $P_{\Delta E^2} \ll 1$ . Максимальное значение  $P_{\Delta E^2}$  достигается при  $\gamma^* \approx 1$ . В рамках модели импульсных столкновений можно рассчитать значение  $P_{\Delta E^2}$  для  $\gamma \ll 1$ : оно приблизительно равно  $\gamma^* E_0/2kT$ . В любом случае для высоких скоростей соударений необходимо принимать во внимание наличие неравновесного распределения по колебательным уровням при  $E < E_0$ , исключая условия, удовлетворяющие  $\gamma^* \approx 1$ . Неравновесность связана с тем, что значения  $P_{\Delta E^2}$  меньше единицы.

Результаты, полученные с помощью теорий обмена энергией, обычно нельзя непосредственно применять в условиях адиабатических столкновений, поскольку необходимо учитывать предварительное возбуждение осцилляторов. В общем виде эта проблема обсуждается в работах [88]. Кроме того, показано [90], что на процесс обмена энергией влияет связь осциллятора, на который передается энергия, с другими частями многоатомных молекул; здесь остается еще много нерешенных вопросов. Если рассматривается случай, промежуточный между адиабатическим и неадиабатическим пределами [94], то величину  $\langle \Delta E^2 \rangle$  можно оценить по уравнению

$$\sqrt{\langle \Delta E^2 \rangle} \approx \frac{\hbar \langle v \rangle}{a^*}, \quad (1.73)$$

где  $\langle v \rangle$  — средняя скорость столкновений и  $a^*$  — характерный размер проявления потенциала взаимодействия. Действительно, эта оценка в некоторых случаях дает значения, согласующиеся по порядку величины с экспериментальными значениями  $k$  [6, 94]. Обнаружено, что температурная зависимость  $\sqrt{\langle \Delta E^2 \rangle} \sim \sqrt{T}$ , следующая из уравнения (1.73), достаточно хорошо совпадает с наблюдаемыми значениями энергии активации (по крайней мере тогда, когда можно пренебречь влиянием вращательной энергии молекулы) [6]. В настоящий момент, по-видимому, наиболее перспективны расчеты классических траекторий молекулярных столкновений [98, 110]. В частности, в работе [98] для модели вращающихся осцилляторов Морзе дано эмпирическое представление результатов численных расчетов, позволяющее записать зависимость  $k(E_j|E_i)$  от энергии. Важным результатом является то, что вблизи  $E_i \approx E_0$  величина  $k(E_j|E_i)$  зависит не только от  $\Delta E = E_j - E_i$ , но и от  $E_i$ . В соответствии с уравнением (1.63) это выражается в смещении узкого горла реакции к энергиям, которые меньше тех, что показаны на рис. 1.19. Величина относительной заселенности колебательных уровней  $g(E_i)$  оказывается равной  $\frac{1}{2} f(E_i)$  при  $E_0 - E_i \approx 0,5 kT$  и  $\gamma = 0$ , при  $E_0 - E_i \approx kT$  и  $\gamma = 1$ , при  $E_0 - E_i \approx 2 kT$  и  $\gamma = 2$ . Здесь  $\gamma$

представляет собой меру адиабатичности столкновения и равна

$$\gamma = \left( \frac{\pi}{3} \beta a^* \right)^2 \mu_3 / \mu_{12}, \quad (1.74)$$

где  $\beta$  — параметр потенциала Морзе,  $a^*$  — характерный размер проявления потенциала взаимодействия,  $\mu_3$  — приведенная масса партнеров по столкновениям и  $\mu_{12}$  — приведенная масса молекулы А. Для вычислений значений констант скоростей диссоциации  $k$  можно использовать зависимость  $k(E_j|E_i)$ , установленную в работе [98], в которой получены правильные по порядку величины значения констант скоростей диссоциации гомоядерных двухатомных молекул в смесях с инертными газами.

### 1.7.7. РАННИЕ ТЕОРИИ ДИССОЦИАЦИИ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ, ОСНОВАННЫЕ НА МОДЕЛИ СИЛЬНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ

Если неравновесные эффекты, проявляющиеся в области слабых столкновений или в промежуточных случаях, рассмотрены лишь недавно, то модель реакции, идущей через сильные столкновения, обсуждалась гораздо раньше. Взаимосвязь современных представлений с этими ранними теориями сильных столкновений рассматривается кратко. В области применения модели сильных столкновений величина  $k$  определяется следующим образом:

$$k \approx Z_0 \cdot P_\sigma \frac{\rho(E_0) kT}{Q(T)} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right). \quad (1.75)$$

Если для расчета плотности колебательных уровней  $\rho$  используется выражение (1.72), а для колебательной статистической суммы  $Q$  — уравнение

$$Q_v(T) = \prod_{i=1}^s [1 - \exp(-\epsilon_i/kT)]^{-1}, \quad (1.76)$$

то константы скоростей диссоциации в рамках модели сильных столкновений определяются как

$$k \approx Z_0 \cdot P_\sigma \frac{(E_0 + E_z)^{s-1} kT}{(s-1)! \prod_{i=1}^s \epsilon_i \prod_{i=1}^s [1 - \exp(-\epsilon_i/kT)]^{-1}} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right). \quad (1.77)$$

В такой форме константа  $k$  дается теориями мономолекулярных реакций Хиншельвуда — Райса — Рамспергера — Касселя — Маркуса [103—105, 111, 112]. Выражение для высокотемпературного предела уравнения (1.77) при  $T \gg \max\{\epsilon_i/k\}$ , т. е.

$$k \approx \frac{Z_0 \cdot P_\sigma}{(s-1)!} \left( \frac{E_0}{kT} \right)^{s-1} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right). \quad (1.78)$$

выведено в работах [103]. Выражения для констант скоростей диссоциации при постоянных значениях  $\epsilon_i$  для всех осцилляторов даны в работах [104]. Решение уравнения (1.77), приведенное в предыдущих разделах, раскрывает смысл величин эмпирических эффективностей столкновений молекулы А с различными партнерами М при определении  $k$  на основе модели сильных столкновений. Максимальное увеличение константы скорости диссоциации с учетом вращения молекулы можно определить, умножив уравнение (1.77) на коэффициент  $P_r$ :

$$P_r = \frac{(s-1)!}{\left(s + \frac{r}{2} - 1\right)!} \left(\frac{E_0}{kT}\right)^{r/2} \quad (1.79)$$

( $r$  — число вращательных степеней свободы диссоциирующей молекулы).

В большинстве случаев это будет противоречить правилу сохранения углового момента. Если правило сохранения углового момента учитывается путем использования отдельных центробежных вращательных барьеров [113], то значение  $P_r$  будет лежать между единицей и величиной, определяемой выражением (1.79). Значение  $P_r$  в некоторых случаях может быть значительно больше 1, и им нельзя пренебрегать. Этот вопрос недавно обсуждался в работе [104а]. Поправки к уравнению (1.77), обусловленные ангармоничностью колебаний молекулы, которая состоит из осциллятора Морзе, связанного с  $s-1$  гармоническими осцилляторами, определяются коэффициентом ангармоничности  $P_{\text{анг}} \approx (s-1)/(s-1.5)$ . Существенные поправки на ангармоничность ожидаются только в отношении двухатомных молекул. В многоатомных молекулах средняя энергия осциллятора мала, даже если общая энергия молекулы превосходит величину  $E_0$ , и уменьшается с ростом  $s$ . Следовательно, в этих случаях поправки на ангармоничность меньше.

### 1.7.8. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Для молекул с числом атомов более двух уравнение (1.51) представляет собой подходящую отправную точку для сравнения теоретических выводов с экспериментальными данными по диссоциации при низких давлениях. Поскольку значения статистических множителей  $\rho(E_0)$ ,  $Q(T)$  и  $\exp(-E_0/RT)$  найти достаточно легко, из экспериментальных данных можно определить значение произведения  $P_\sigma \cdot P_{\Delta E'} \cdot P_r \cdot P_{\text{анг}}$ . По порядку величины оно обычно составляет  $10^{-2} - 10$  [6], а в том случае, когда партнерами по столкновениям являются молекулы инертных газов, приблизительно равно 0,1—0,3. При столкновениях с некоторыми молекулами наблюдаются высокие значения этого произведения,

указывающие на большую величину коэффициента эффективности столкновений  $P_\sigma$ , возрастающую в результате «химического взаимодействия». При столкновениях с «нормальными» партнерами наблюдаются соответствующие значения произведения  $P_\sigma \cdot P_{\Delta E^2}$ , различающиеся во многих случаях не более чем на порядок. Однако эти различия, по-видимому, больше тех, которые можно было ожидать, исходя только из разницы в величинах  $P_\sigma$ . Поэтому можно предположить, что в случае соударения простых молекул в области слабых столкновений  $P_{\Delta E^2} < 1$ , в то время как для сложных молекул  $P_{\Delta E^2} \rightarrow 1$  в соответствии с моделью сильных столкновений. Поскольку  $P_r \cdot P_{\text{анг}} \geq 1$ , судя по относительно небольшому абсолютным значениям всего произведения  $P_\sigma \cdot P_{\Delta E^2} \cdot P_r \cdot P_{\text{анг}}$ , можно также предположить, что в области применения модели слабых столкновений  $P_{\Delta E^2} < 1$ ; здесь значения  $P_\sigma$  оказываются меньше единицы, что не является невероятным, если принять во внимание абсолютные измерения числа столкновений, необходимых для обмена колебательной энергией между многоатомными молекулами, активированными в результате поглощения света [114]. Поскольку в отдельных случаях можно определить значение произведения  $P_r \cdot P_{\text{анг}}$ , константы скоростей диссоциации при низких давлениях станут важным источником информации о величине произведения  $P_\sigma \times \times P_{\Delta E^2}$ .

Абсолютные значения констант скоростей диссоциации существенно зависят от величин  $P_\sigma \cdot P_{\Delta E^2}$ , в то время как на температурную зависимость  $k$  многоатомных молекул эти величины влияют очень слабо. Для наблюдаемой энергии активации  $E_a$  [уравнение (1.21)] реакций диссоциации небольших многоатомных молекул по результатам экспериментов получено следующее эмпирическое соотношение [6]:

$$E_a \approx E_0 + k \frac{\partial \ln Q_v(T)}{\partial (1/T)} + \frac{1}{2} kT = E_0 - \left( s_{\text{эфф}} - \frac{1}{2} \right) kT. \quad (1.80)$$

По уравнению (1.80) определяется величина  $s_{\text{эфф}}$ , равная числу эффективных осцилляторов в молекуле. Это уравнение согласуется с выводами, основанными на модели слабых столкновений [уравнение (1.51)], если в соответствии с уравнением (1.73)  $\sqrt{\langle \Delta E^2(E_0) \rangle}$  пропорциональна  $\sqrt{T}$  и в соответствии с уравнением (1.79) можно пренебречь вкладом вращательных степеней свободы молекулы в реакцию. Неопределенность в значениях вычисленных энергий активации  $E_a$ , связанная с незнанием свойств процессов межмолекулярных столкновений, вероятно, порядка величины  $kT$ . Таким образом, основную разницу между значениями  $E_a$  и  $E_0$  в реакциях диссоциации многоатомных молекул определяет величина колебательной статистической суммы.

Значения энергии диссоциации  $E_0$  можно вычислить по уравнению (1.80) с учетом результатов исследования диссоциации при низких давлениях.

Активация многоатомных молекул в столкновениях при общей энергии  $E \approx E_0$  всей молекулы весьма часто происходит таким образом, что отдельные осцилляторы молекулы активируются лишь очень слабо. Это не справедливо в отношении двухатомных молекул: здесь характер процессов столкновений молекул с  $E \approx E_0$  может качественно изменяться, потому что единственный осциллятор оказывается сильно возбужденным. Это приводит к более заметному смещению узкого горла реакции по сравнению с диссоциацией многоатомных молекул и к различного рода влияниям процессов столкновений на абсолютные значения и температурную зависимость констант скоростей диссоциации  $k$ , как указывалось в последней части разд. 1.7.6 [см., например, уравнение (1.74)]. Обработка экспериментальных данных по диссоциации двухатомных молекул в смесях с аргонном [6] с помощью уравнения (1.51) приводит к значениям произведения  $P_0 \cdot P_{\Delta E} \cdot P_r \cdot P_{\text{анг}}$  порядка 1—10. Поскольку в данном случае влияние ангармоничности колебаний и вращения молекул относительно велико, эти более высокие значения произведения можно объяснить только на основе значений статистических множителей. Кроме того, сдвиг узкого горла реакций в сторону меньших энергий приводит к увеличению абсолютных значений  $k$  и к уменьшению наблюдаемых энергий активации по сравнению с теми величинами, которые дает уравнение (1.51). Подробно этот вопрос обсуждается в работе [98]. Этим эффектом, который присущ исключительно двухатомным молекулам, могут быть обусловлены низкие значения наблюдаемой энергии активации при диссоциации галогенов. Наконец, надо отметить, что для сложных процессов диссоциации, включающих бимолекулярные обменные реакции типа (1.20), картина может быть совершенно иной.

### 1.7.9. РЕКОМБИНАЦИЯ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

При сопоставлении экспериментальных данных по диссоциации с соответствующими данными по обратным им реакциям рекомбинации (разд. 1.2—1.5) всегда использовалось соотношение

$$k_{\text{рек}} = K_{\text{равн}}^{-1} k. \quad (1.81)$$

Ясно, что уравнение (1.81) не может выполняться при всех условиях: оно, например, не имеет смысла в начальный предквазистационарный период реакции, когда  $k$  зависит от времени. Поэтому необходимо определить условия, при которых уравнение (1.81) справедливо. Показано [98], что достаточными условиями



применимости уравнения (1.81) являются следующие: сильное разбавление реагирующих молекул инертным газом и ограничение периода реакции только квазистационарной стадией с быстрой релаксацией к почти равновесному распределению энергии по колебательным уровням молекулы А. Отметим, что уравнение (1.81) все же справедливо, несмотря на неравновесное распределение колебательных уровней вблизи  $E_0$ . В случае рекомбинации нужно также принимать во внимание повторную диссоциацию молекулярных комплексов при  $E > E_0$ .

Нет необходимости далее обсуждать с теоретической точки зрения справедливость уравнения (1.81) при обычных условиях. Вместо этого воспользуемся им для преобразования рассчитанных констант скоростей диссоциации в константы скорости рекомбинации. Для этого возьмем определенное с помощью статистической теории [103] выражение для константы равновесия  $K_{\text{равн}}$  применительно к реакции



т. е.

$$K_{\text{равн}} \equiv \left( \frac{[B][C]}{[A]} \right)_{\text{равн}} = \frac{g_B g_C}{g_A} \frac{1}{N_L} \left( \frac{2\pi\mu_{12}kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{Q(B)Q(C)}{Q(A)} \exp\left(-\frac{\Delta H_0^\circ}{kT}\right), \quad (1.83)$$

где  $g_B$ ,  $g_C$  и  $g_A$  — степени вырождения электронных уровней В, С и А, а  $\mu_{12}$  — приведенная масса В и С. Используя уравнение (1.83), запишем выражение для константы скорости рекомбинации при низких давлениях в рамках модели сильных столкновений:

$$k_{\text{рек}} \approx Z_0 \cdot P_\sigma \cdot P_r \cdot P_{\text{анг}} \frac{g_A Q_r(A) \rho_v(E_0) kTN_L}{g_B g_C Q_v(B) Q_r(B) Q_v(C) Q_r(C)} \left( \frac{h^2}{2\pi\mu_{12}kT} \right)^{3/2}. \quad (1.84)$$

Учитывая уравнения (1.51) и (1.56), константу скорости рекомбинации в области слабых столкновений можно записать в виде

$$k_{\text{рек}} \approx Z_0 \cdot P_\sigma \cdot P_r \cdot P_{\text{анг}} \times \frac{g_A Q_r(A) \rho_v(E_0) kTN_L}{g_B g_C Q_v(B) Q_r(B) Q_v(C) Q_r(C)} \left( \frac{h^2}{2\pi\mu_{12}kT} \right)^{3/2} \frac{\langle \Delta E^2(E_0) \rangle}{2(kT)^2}. \quad (1.85)$$

При использовании модели ступенчатого возбуждения константы скоростей диссоциации и рекомбинации можно определять с помощью уравнений (1.68) и (1.84). Другие разновидности моделей ступенчатого возбуждения рассматриваются в работах [115]. Путем расчета на ЭВМ величин  $P_{\Delta E^\circ}$  и  $P_0$  для молекул, представленных в виде вращающихся осцилляторов Морзе [98], получены количественные результаты для «непрерывной» модели рекомбинации атомов.

## 1.8. КОНСТАНТЫ СКОРОСТЕЙ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

### 1.8.1. РАЗЛИЧНЫЕ ОБЛАСТИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ. АКТИВИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Для определения значений суммарных констант скоростей диссоциации при высоких давлениях необходимо решить уравнение (1.37). Для этого нужно располагать полным набором констант скоростей переходов при столкновениях в фазовом пространстве, т. е. величин  $k(q, p; q', p')$ . Конечно, получить этот набор чрезвычайно трудно. Однако для «импульсного» предела столкновений с высокими скоростями величины  $k(q, p; q', p')$  можно определить [91, 92, 100]. Используя эти значения, можно упростить уравнение (1.37), разложив интегралы столкновений в ряд по крайней мере для неэффективных столкновений с  $\gamma^* = m(M)/m(A) \ll 1$ , подобно тому как это сделано в отношении основного уравнения (1.34), преобразованного в диффузионное уравнение (1.58). Таким образом, вместо уравнения (1.37) получается уравнение Фоккера — Планка

$$\frac{\partial [A(q, p, t)]}{\partial t} + \{[A(q, p, t)], H\} = \beta \nabla [p + m(M) kT \nabla] [A(q, p, t)] \quad (1.86)$$

с «вязкостью», равной

$$\beta = \frac{8}{3} [M] \sigma_0 \sqrt{\frac{2\pi\gamma^* kT}{m(M)}}. \quad (1.87)$$

Для одномерного случая решение уравнения (1.86) получают с помощью теории броуновского движения в силовом поле [116]. Для применения этого решения предполагают, что потенциальный барьер реакции расположен между диссоциирующими молекулами и продуктами диссоциации в точке, соответствующей некоторому удлинению разрываемой связи  $q^*$ . При очень низких давлениях справедливы решения, рассмотренные в разд. 1.7. С ростом давления при растяжении связи  $q \ll q^*$  равновесная заселенность устанавливается для всех значений энергии, включая  $E > E_0$ ; эта область равновесной заселенности простирается вплоть до значения координаты  $q \approx q^*$  и в конце концов распространяется дальше. Промежуточный случай, когда равновесная заселенность устанавливается при  $q \approx q^*$ , отвечает обычному пределу высокого давления газозависимых реакций диссоциации. Для достижения истинного предела высоких давлений требуются плотности, соответствующие плотностям жидкостей. Здесь первостепенное значение приобретут клеточные эффекты. Узкое горло реакции смещается от «активированного комплекса» с координатой  $q^*$  в сторону больших значений  $q$ . В случае «импульсных» столкновений скорость диссоциации будет лимитиро-

ваться диффузией. Для других типов столкновений возможны иные виды взаимодействия между диссоциирующими молекулами и газом-разбавителем.

Из приведенного выше становится очевидным, что истинного предела высокого давления газофазных реакций диссоциации в том виде, как о нем говорилось в разд. 1.2, не существует. Однако переходная зона между областями диссоциации при низких и очень высоких давлениях достаточно широка (за исключением, возможно, диссоциации двухатомных молекул; см., например, эксперименты по распаду  $I_2$ , отмеченные в разд. 1.3.1в). Поэтому предположение об «активированном комплексе», лимитирующем скорость диссоциации при высоких давлениях, обычно оказывается хорошим приближением для распада в газовой фазе. В этой модели предполагается, что в фазовом пространстве существует «критическая поверхность», разделяющая реагенты и продукты реакции. До этой поверхности поддерживается равновесная заселенность, после нее заселенность пренебрежимо мала. Скорость реакции определяется потоком через эту поверхность только в одном направлении. Показано [116], что такая модель является решением уравнения (1.86), если не принимать во внимание режим диссоциации в области низких давлений. Поскольку модель не зависит от констант скоростей переходов при столкновениях  $k(q, p; q', p')$ , она обычно и используется. В дополнение к сказанному представляется разумным обобщить эту модель на случай диссоциации многоатомных молекул. В качестве места расположения «активированного комплекса» выбирается или вершина некоторого энергетического барьера, расположенного на координате реакции (энергетически самый низкий из возможных путей реакции), или точка с наименьшей плотностью энергетических состояний [117].

Эта модель активированного комплекса обсуждается в следующих разделах. В первую очередь рассматривается константа скорости диссоциации при очень высоких плотностях газа. Вместо выражения, соответствующего модели активированного комплекса, т. е.

$$k = \nu \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right), \quad (1.88)$$

получается

$$k = \frac{\nu}{\bar{p}} \omega_c \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right), \quad (1.89)$$

где  $\nu$  — частота колебаний невозбужденного осциллятора двухатомной молекулы;  $\omega_c$  — параметр, зависящий от формы потенциала на вершине потенциального барьера между реагентами и продуктами;  $k$  пропорциональна  $M^{-1}$ , поскольку реакция лимитируется диффузией. Хорошо известно, что растворитель обычно не влияет на протекание мономолекулярных реакций в жид-

кости [118], что согласуется с уравнением (1.89). Очевидно, модель «импульсных» столкновений имеет ограниченную применимость. По-видимому, в других моделях нужно исходить из более реальных потенциалов взаимодействия, чем потенциал взаимодействия твердых сфер, использованный в модели «импульсных» столкновений. В частности, возможно дальнейшее увеличение  $k$  с ростом  $[M]$ . В отношении влияния растворителя см. работы [118].

## 1.8.2. ПРЕДЕЛ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ В ГАЗАХ

Согласно сказанному в разд. 1.8.1, предположение об активированном комплексе со свойствами, рассмотренными в этом же разделе, вероятно, является разумным приближением к обычному пределу высоких давлений газофазных реакций диссоциации. Поэтому предельная константа скорости распада, как правило, выражается в виде

$$k = \int_{\ddagger} v_{\sigma}^{\ddagger} f(\sigma) d\sigma, \quad (1.90)$$

где  $\sigma$  — критическая поверхность реакции,  $f(\sigma)d\sigma$  — равновесная заселенность на критической поверхности. Это относится только к тем состояниям, покидая которые молекула пересекает критическую поверхность со скоростью  $v_{\sigma}^{\ddagger}$ . Интеграл охватывает всю поверхность.

Можно показать [119], что величина, определяемая уравнением (1.90), соответствует предельному значению нового приближения Слэтера [120] для константы скорости реакции первого порядка в рамках модели сильных столкновений при  $Z \rightarrow \infty$ :

$$k = \frac{1}{Q} \int \dots \int \exp[-Zs(q, p)] Z \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \frac{dq dp}{h^n}. \quad (1.91)$$

Здесь  $s(q, p)$  — промежуток времени между активацией до состояния  $(q, p)$  и пересечением критической поверхности,  $Q$  — колебательная статистическая сумма. Уравнение (1.91) записано в классической форме; соответствующие квантовые уравнения приводятся в работах [120, 121]. Величину  $s(q, p)$  можно определить с помощью расчетов траекторий при решении уравнений внутримолекулярного движения. Это впервые сделано для модели гармонических осцилляторов [120, 122]. Другие потенциалы применялись при расчетах скоростей диссоциации [123] и процессов обмена энергией [124] по методу Монте-Карло. В частности, таким способом после соответствующего усреднения по временам  $s(q, p)$  рассчитаны «удельные» константы скоростей

$k(E)$  (разд. 1.8.3). Если надо вычислить значение именно суммарной константы скорости диссоциации  $k$  на верхнем пределе по давлению, то в результате расчетов траекторий определяется гораздо большее число деталей, чем в конце концов используется.

Уравнение (1.90) оказывается эквивалентной, но более простой исходной точкой для расчетов; его можно записать в более полном виде [119, 125]:

$$k = \frac{1}{\phi} \int_{E_0}^{\infty} \left[ \int \dots \int d\sigma \right] \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE, \quad (1.92)$$

где

$$\phi = \int \dots \int \exp\left[-\frac{H(q, p)}{kT}\right] dq dp. \quad (1.93)$$

Интегрирование уравнения (1.92) проводится по положительной стороне критической поверхности, соответствующей направлению потока от реагентов к продуктам. Если положение критической поверхности можно охарактеризовать координатой  $q_1^\ddagger$  внутримолекулярной связи  $q_1$ , то уравнение (1.92) упрощается до вида

$$k = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \frac{\phi^\ddagger/h^{n-1}}{\phi/h^n}, \quad (1.94)$$

где «статистическая сумма активированного комплекса»  $\phi^\ddagger$  определяется выражением

$$\phi^\ddagger = \int \dots \int \exp\left(-\frac{H^\ddagger}{kT}\right) \prod_{i=2}^n dq_i dp_i. \quad (1.95)$$

Гамильтониан активированного комплекса равен

$$H^\ddagger = H(q_1 = q_1^\ddagger, \dots, q_n, p_1 = p_1^\ddagger, \dots, p_n) - E_0, \quad (1.96)$$

где  $p_1^\ddagger$  определяется из решения уравнения

$$\partial H' / \partial p_1 = 0 \quad (1.97)$$

с

$$H' = H(q_1 = q_1^\ddagger, \dots, q_n, p, \dots, p_n) - E_0. \quad (1.98)$$

Чтобы использовать уравнение (1.94) для обработки экспериментальных данных, нужно заменить в нем классические статистические суммы соответствующими квантовыми статистическими суммами. Тогда получается

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right). \quad (1.99)$$

Если разделить различные степени свободы молекул, то уравнение (1.99) примет форму, в которой оно первоначально было

представлено в теории переходного состояния [126]. При высоких температурах уравнение (1.99) практически эквивалентно уравнению (1.88). Широко употребляемый метод описания активированных комплексов сформулирован в теориях Хиншельвуда — Райса — Рамспергера — Касселя — Маркуса [105, 111]. Систематическое использование уравнения (1.99) для описания реакций диссоциации многоатомных молекул дает возможность исследователям рассматривать его как надежный и достаточно универсальный способ оценки энтропий активации и подобных величин для многих соединений, главным образом органических.

В случае диссоциации молекул со многими степенями свободы необходимо учесть вклады в статистическую сумму активированного комплекса  $\phi^\ddagger$  от большого числа осцилляторов; однако при диссоциации небольших молекул выбрать соответствующую структуру активированного комплекса гораздо легче. Здесь имеется хорошая возможность получить потенциальные поверхности приемлемого вида. Кроме того, если чрезмерно не усложнять расчеты по определению  $\phi^\ddagger$  [уравнение (1.95)], можно отказаться от предположения о разделении степеней свободы молекул вблизи активированного комплекса. Таким образом, можно сконцентрировать внимание на конкретных свойствах критической поверхности. В частности, если в качестве активированных комплексов выбираются центробежные барьеры, можно исследовать их зависимость от числа вращательных квантов. Это проделано в отношении реакции распада  $\text{NO}_2$ , для которой экспериментальные результаты по константе скорости диссоциации первого порядка в области верхнего предела по давлению были известны для 1500 и 300 К [127]. Утверждалось, что активированные комплексы должны иметь сложную форму, причем важную роль в этом будут играть центробежные барьеры и изгибные колебания молекул. Сравнение расчетных и экспериментальных значений  $k$  дает возможность проверить правильность выбора используемой полуэмпирической потенциальной поверхности.

### 1.8.3. СПИНОВОЗАПРЕЩЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Константы скорости первого порядка  $k_\infty$  спиновозапрещенных реакций диссоциации (например, реакций молекул  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{COS}$ ) и других запрещенных реакций (например, реакций галогенидов щелочных металлов) нельзя описать с помощью уравнений, приведенных в разд. 1.8.4. В этих случаях критическая поверхность относительно легко может оказаться на некоторой линии или поверхности пересечения участвующих в реакции электронных состояний. Кроме того, вероятности переходов

должны быть включены в выражение для  $\phi^\ddagger$  [уравнение (1.90)]; они оказываются различными в разных точках потенциальной поверхности. Для описания констант скоростей этих реакций необходимо пользоваться теорией вероятности переходов Ландау и Зенера [128] и ее обобщениями [129]. Подробности см. в работах [6, 66e].

#### 1.8.4. УДЕЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТЕЙ

При диссоциации в области, соответствующей верхнему пределу по давлению (разд. 1.8.5), нужно усреднять по тепловому движению частиц только удельные константы скоростей диссоциации  $k(E)$  молекул с энергией  $E$ . Между тем для описания переходной области диссоциации, лежащей между верхним и нижним пределами по давлению, и для описания других диссоциативных явлений (масс-спектры, фотолитические реакции, процессы химической активации и т. п.) необходимо детальное определение этой величины.

Вообще говоря, величина  $k(E)$  зависит от процесса активации. При активации на гиперповерхности с энергией  $E$  возникает некое распределение начальных точек со значениями координат и импульсов  $(q, p)$ . Изображающие точки в результате внутримолекулярного движения перемещаются из этих начальных точек вплоть до пересечения критической поверхности. Если известно начальное распределение, то значение  $k(E)$  можно определить с помощью расчетов траекторий и соответствующего усреднения. Поскольку начальное распределение обычно бывает разным для различных способов активации, будут получаться различные значения  $k(E)$ . Однако полезная предельная модель реакции получена по статистической теории скоростей реакции в предположении равновесного распределения начальных точек. С учетом этого предположения можно вновь использовать выражение (1.90), ограничившись молекулами, находящимися на гиперповерхности с энергией  $E$ . Отметим также, что критическая поверхность для расчета  $k(E)$  может отличаться от поверхности, используемой для области верхнего предела по давлению. Общие уравнения для определения  $k(E)$  и вывод выражения для случая гармонического осциллятора, например при  $E \gg E_0$ ,

$$k(E) \approx \frac{\prod_{i=1}^s \nu_i}{\prod_{i=1}^{s-1} \nu_i^\ddagger} \left( \frac{E - E_0}{E} \right)^{s-1} \quad (1.100)$$

приведены в работах [6, 104, 105, 111, 120, 130]. Поправки к значению  $k(E)$  при энергиях  $E \approx E_0$  можно вычислить так, как ука-

зано в работах [107]. Полные выражения для  $k(E)$  даются теориями Хиншельвуда — Райса — Рамспергера — Касселя — Маркуса [105, 111], точные расчеты  $k(E)$  [107] основываются на этих теориях. Этот вопрос детально обсуждается, в частности, в работах [107, 127].

### 1.8.5. КОНСТАНТЫ СКОРОСТЕЙ В ПЕРЕХОДНОЙ ОБЛАСТИ

Простейшее выражение для суммарной константы скорости диссоциации в переходной области, лежащей между пределами высоких и низких давлений, дается уравнением (1.7):

$$k = k_1 [M] \left( \frac{k_3}{k_3 + k_2 [M]} \right). \quad (1.101)$$

Полное описание переходной области требует детального представления процессов столкновения и внутримолекулярных

Таблица 1.10

#### Приведенные переходные кривые мономолекулярных реакций

Отношение  $k_0/k_\infty$  — мера концентрации газа-разбавителя; при  $\lg(k_0/k_\infty) = 0$  пересекаются экстраполяционные прямые, соответствующие предельным значениям констант скоростей в областях низких и высоких давлений (см. текст). Число эффективных осцилляторов  $s_{\text{эфф}}$  задается уравнением (1.80). С помощью данной таблицы выбираются поправочные коэффициенты, на которые умножаются экстраполированные предельные значения констант скоростей в области низких [при  $\lg(k_0/k_\infty) \leq 0$ ] или высоких [при  $\lg(k_0/k_\infty) \geq 0$ ] давлений для определения значений констант скоростей в переходной области. Подробности см. в работах [6].

$\lg\left(\frac{k_0}{k_\infty}\right) \backslash s_{\text{эфф}}$	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3
1					0,99	0,91	0,50	0,91	0,99	
3					0,96	0,80	0,40	0,84	0,98	
5			0,98	0,93	0,84	0,62	0,29	0,70	0,94	0,99
7	0,98	0,95	0,90	0,82	0,65	0,43	0,19	0,54	0,87	0,98

процессов. Поэтому оно значительно сложнее, чем описание предельных случаев. Для того чтобы выявить роль этих процессов, целесообразно записать  $k$  для переходной области в приведенном виде и подставить ее в выражения для обоих предельных случаев. Это легко сделать, используя уравнение (1.101). При  $k_0 \equiv k_1[M]$  и  $k_\infty \equiv (k_1/k_2)k_3$  получается

$$\frac{k}{k_0} = \frac{1}{1 + (k_0/k_\infty)} \quad (1.102)$$



или

$$\frac{k}{k_{\infty}} = \frac{1}{1 + (k_{\infty}/k_0)}. \quad (1.103)$$

Поскольку  $k_0$ , равная  $k_1[M]$ , пропорциональна концентрации  $M$ , зависимость константы скорости диссоциации в переходной области от  $[M]$  выражается через величину  $k_0$ . При  $k_0 = k_{\infty}$  константа  $k$  равна  $0,5 k_0$  или  $0,5 k_{\infty}$ , при  $k_0 = 0,1 k_{\infty}$  и  $10 k_{\infty}$  константа  $k$  приблизительно равна  $0,9 k_0$  и  $0,9 k_{\infty}$  соответственно.

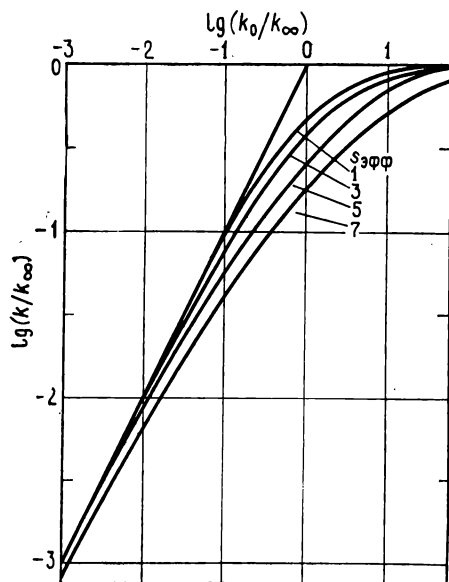


Рис. 1.22. Приведенные переходные кривые для реакций диссоциации и рекомбинации (табл. 1.10).

Необходимо исследовать влияние различных факторов на величины  $k_0$  и  $k_{\infty}$  и форму приведенной переходной кривой. Влияние различных энергетических состояний можно вначале рассмотреть в рамках модели сильных столкновений. В этом случае константа скорости диссоциации выражается как

$$k = \int_{E_0}^{\infty} \frac{Z f(E) k(E)}{k(E) + Z} dE. \quad (1.104)$$

Приведенные переходные кривые можно рассчитать, используя величины  $f(E)$  и  $k(E)$  из уравнений (1.72) и (1.100). Результаты [120] представлены в табл. 1.10 и на рис. 1.22.

Статистическая теория Касселя и динамическая теория Слэтера, по-видимому, дают очень близкие результаты. Вообще говоря, переходная область реакции расширяется при увеличении числа эффективных осцилляторов  $s$ . При сравнении с экспериментом классическая форма записи уравнений должна обычно заменяться квантовой. Высказано предположение [6], что значения  $s_{\text{эфф}}$ , определяемые уравнением (1.80), можно использовать в табл. 1.10 в качестве величин « $s$ ». Это успешно применяется в отношении умеренно сложных молекул, для которых экспериментально достижимы оба предела диссоциации. В этот метод можно внести определенные поправки с помощью полных формул теории Хиншельвуда — Райса — Рамспергера — Касселя — Маркуса для модели сильных столкновений.

При неэффективном межмолекулярном обмене энергией проявляется тенденция к расширению переходной области, как если бы число  $s$  увеличивалось на одну-две единицы [131]. Неэффективная внутримолекулярная связь также вызывает подобное расширение [132]. Кроме того, константа скорости диссоциации  $k(E)$  в этой области может меняться с изменением давления (разд. 1.8.4). Все эти факторы чрезвычайно трудно учесть количественно; это ограничивает получение поправок к данным табл. 1.10. Поэтому улучшения имеющихся данных можно достигнуть в первую очередь с помощью более углубленной интерпретации констант скоростей обоих пределов диссоциации; только после этого можно как-то видоизменить форму приведенных переходных кривых. Несмотря на все эти неопределенности, во многих случаях было достигнуто хорошее соответствие между расчетными и экспериментально измеренными переходными кривыми.

#### 1.8.6. РЕКОМБИНАЦИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН

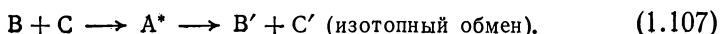
Как было показано в разд. 1.7.9, по значениям констант скоростей диссоциации при высоких давлениях с помощью уравнения (1.81) можно рассчитать константы скоростей рекомбинации для области высоких давлений, т. е. области, где порядок реакции рекомбинации приближается к двум. Чтобы это сделать, необходимо связать выражение для константы равновесия [уравнение (1.83)] с уравнением (1.99):

$$k_{\text{рек}} = \frac{kT}{h} \frac{g_A}{g_B g_C} \frac{Q^\ddagger}{Q(B) Q(C)} N_L \left( \frac{h^2}{2\pi\mu_{12}kT} \right)^{3/2}. \quad (1.105)$$

Как и в разд. 1.8.2, основной проблемой в определении  $k_{\text{рек}}$  является вычисление статистической суммы  $Q^\ddagger$  активированного комплекса. Для этого надо знать место расположения активированного комплекса и, следовательно, потенциал взаимодействия между частицами В и С. В качестве первого приближения можно использовать 1) потенциал, связанный с равновесными свойствами А, например потенциальную поверхность с потенциалом Морзе для связи В—С [127], или 2) потенциал, лучше всего подходящий для очень больших радиусов взаимодействия и зависящий от радиуса (например, для связи В—С) как  $r^{-6}$ . Для первого случая в качестве параметров потенциала можно взять равновесные свойства А. Для второго случая параметры потенциала определяются на основе постоянных взаимодействий на больших расстояниях, например постоянных Ван-дер-Ваальса для В и С, связанных с их поляризуемостями. Последнее при-

ближение использовано в работах [113], где в качестве мест расположения активированных комплексов выбраны вершины центробежных барьеров (см. также работы [127]).

При рекомбинации в области высоких давлений лимитирующей стадией реакции является прохождение реагентов через состояние активированного комплекса; эту стадию можно сравнить с реакцией изотопного обмена:



В реакции (1.107) штрихами обозначены частицы, содержащие обменивавшиеся атомы изотопов. Первые стадии обоих процессов, т. е. определяющие скорость реакций стадии образования  $A^*$ , почти одинаковы. Однако между состояниями  $A^*$  в этих реакциях могут быть некоторые различия, потому что область фазового пространства, занимаемая  $A^*$ , зависит от различных процессов. В реакции (1.106) эта область определяется столкновениями, в реакции (1.107) — вероятностью изотопного обмена. При рекомбинации в области высоких давлений [реакция (1.106)] доля стабилизировавшихся молекул  $A^*$  приближается к единице. Между тем для процесса (1.107) она может быть несколько меньше, если реакция изотопного обмена проходит через небольшой энергетический барьер, обусловленный различием в нулевых энергиях  $B + C$  и  $B' + C'$ . Изотопный обмен менее эффективен, чем рекомбинация, также из-за возможности повторной диссоциации  $A^*$  на  $B + C$ ; например, изотопный обмен атома O с молекулой NO происходит медленнее соответствующей рекомбинации.

Константы скоростей реакций рекомбинации при высоком давлении и реакций изотопного обмена экспериментально измерены для систем  $NO_2$  [52a],  $O_3$  [53г] и  $NO_3$  [52a]. Если конфигурация сильно возбужденных молекул A, т. е. состояний  $A^*$ , идентична для процессов (1.106) и (1.107), то реакции изотопного обмена могут быть подавлены при высоких давлениях в результате образования стабильных молекул A, а порядок реакции (1.106) может измениться с третьего на второй. В этой связи интересно отметить, что для реакции рекомбинации  $O + NO_2 \rightarrow NO_3$  при высоком давлении и реакции изотопного обмена между атомом O и молекулой  $NO_2$  наблюдались одинаковые скорости. Однако константа скорости реакции  $O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$  отличается от константы скорости соответствующей реакции рекомбинации, и эту реакцию нельзя подавить даже с помощью дезактивации промежуточного комплекса при давлениях инертного газа порядка 100 атм [52a]. Следовательно, можно предпо-

ложить, что внутримолекулярная связь в этом случае является неполной и что существуют различные очень слабо связанные конфигурации  $A^*$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Greene E. F., Toennies J. P.*, Chemische Reaktionen in Stoßwellen (Vol. 3 of Fortschritte der Physikalischen Chemie, W. Jost, Editor, Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1959).  
*Greene E. F., Toennies J. P.*, Chemical Reactions in Shock Waves (Edward Arnold, London, 1964).  
*Bradley J. N.*, Shock Waves in Chemistry and Physics (Methuen, London, 1962).  
*Гейдон А., Герл И.*, Ударная труба в химической физике высоких температур, «Мир», М., 1966.  
*Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И.*, Релаксационные процессы в ударных волнах, «Наука», М., 1965.
2. *Шотт Г., Гетзингер Р.*, Физическая химия быстрых реакций, «Мир», М., 1976, стр. 106.
3. *Belford R. L., Strehlow R. A.*, Ann. Rev. Phys. Chem., **20**, 247 (199).
4. *Kaufman F.*, Ann. Rev. Phys. Chem., **20**, 45 (1969).
5. *Wray K. L.*, 10th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1965), p. 523.  
*Camac M., Vaughan A.*, J. Chem. Phys., **34**, 460 (1961).
6. *Troe J., Wagner H. Gg.*, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **71**, 937 (1967).  
*Troe J.*, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **72**, 908 (1968).
7. (a) *Myerson A. L., Watt W. S.*, J. Chem. Phys., **49**, 425 (1968).  
*Sutton E. A.*, J. Chem. Phys., **36**, 2923 (1962).  
*Patch R. W.*, J. Chem. Phys., **36**, 1919 (1962).  
*Rink J. P.*, J. Chem. Phys., **36**, 262 (1962).  
*Gardiner W. C., Kistiakowsky G. B.*, J. Chem. Phys., **35**, 1765 (1961).  
*Hurle I. R., Jones A., Rosenfeld J. L. J.*, Proc. Roy. Soc., **A310**, 253 (1969).  
*Hurle I. R.*, 11th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1967), p. 827.  
*Jacobs T. A., Giedt R. R., Cohen N.*, J. Chem. Phys., **47**, 54 (1967).
8. *Sutton E. A.*, J. Chem. Phys., **36**, 2923 (1962).  
*Rink J. P.*, J. Chem. Phys., **36**, 1398 (1962).  
*Jacobs T. A., Giedt R. R., Cohen N.*, J. Chem. Phys., **48**, 947 (1968).
9. (a) *Wray K. L.*, 10th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1965), p. 523.  
*Watt W. S., Myerson A. L.*, J. Chem. Phys., **51**, 1638 (1969).  
*Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е.*, J. Chem. Phys., **45**, 1078 (1966).  
*Wray K. L.*, J. Chem. Phys., **37**, 1254 (1962); **38**, 1518 (1963).  
*Rink J. P.*, J. Chem. Phys., **36**, 572 (1962).  
*Rink J. P., Knight H., Duff R.*, J. Chem. Phys., **34**, 1942 (1961).  
*Camac M., Vaughan A.*, J. Chem. Phys., **34**, 460 (1961).  
*Byron S. R.*, J. Chem. Phys., **30**, 1380 (1959).  
*Лосев С. А.*, ДАН СССР, **141**, 894 (1961).  
*Генералов Н., Лосев С.*, J. Quant. Spectry Radiative Transfer, **6**, 101 (1966).
10. (a) *Appleton J. P., Steinberg M., Liquornik D. J.*, J. Chem. Phys., **48**, 599 (1968); **49**, 2468 (1968).  
*Byron S. R.*, J. Chem. Phys., **44**, 1378 (1966).  
*Cary B.*, Phys. Fluids, **8**, 26 (1965); **9**, 1047 (1966).  
*Allen R. A., Keck J. C., Camm J. C.*, Phys. Fluids, **5**, 284 (1962).  
*Wray K. L., Byron S. R.*, Phys. Fluids, **9**, 1046 (1966).
11. *Hurle I. R.*, 11th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1967), p. 827.

12. *Rosenfeld J. L. J.*, *Disc. Faraday Soc.*, **44**, 89 (1967).  
*Hurle I. R., Mackey P., Rosenfeld J. L. J.*, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **72**, 991 (1968).
13. *Clyne M. A. A., Stedman D. H.*, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3071 (1967).
14. *Campbell I. M., Thrush B. A.*, *Proc. Roy. Soc.*, **A296**, 201 (1967); *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1275 (1968).
15. *Eberius H., Hoyermann K., Wagner H. Gg.*, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **73**, 962 (1969).
16. *Kaskan W. E.*, *Combustion and Flame*, **2**, 229 (1958).  
*Bulewicz E. M., James C. C., Sugden T. M.*, *Proc. Roy. Soc.*, **A235**, 89 (1965).  
*Bulewicz E. M., Sugden T. M.*, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1855 (1958).  
*Dixon-Lewis G., Sutton M. M., Williams A.*, *Disc. Faraday Soc.*, **33**, 205 (1962).
17. (a) *Larkin F. S.*, *Can. J. Chem.*, **46**, 1005 (1968).  
*Bennett J. E., Blackmore D. R.*, *Proc. Roy. Soc.*, **A305**, 553 (1968).  
*Roberts R. E., Bernstein R. B., Curtiss C. F.*, *Chem. Phys. Lett.*, **2**, 366 (1968).  
*Eberius H., Hoyermann K., Wagner H. Gg.*, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **73**, 962 (1969).  
*Азатян В. В.*, *Кинетика и катализ*, **9**, 1188 (1968).  
*Kaufman F.*, *Can. J. Chem.*, **47**, 1917 (1969).  
*Larkin F. S., Thrush B. A.*, 10th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1965), p. 397.  
*Bulewicz E. M., Sugden T. M.*, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1855 (1958).
18. (a) *Campbell I. M., Thrush B. A.*, *Proc. Roy. Soc.*, **A296**, 222 (1967); *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 4275 (1968).  
*Schiff H. I.*, *Can. J. Chem.*, **47**, 1903 (1969).  
*Wray K. L.*, 10th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1965), p. 523.  
*Kiefer J. H., Lutz R. W.*, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1709 (1965).  
*Morgan J. E., Schiff H. I.*, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1495 (1963).  
*Reeves R. R., Manella G., Schiff H. I.*, *J. Chem. Phys.*, **32**, 632 (1960).
19. (a) *Campbell I. M., Thrush B. A.*, *Proc. Roy. Soc.*, **A296**, 201 (1967); *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1275 (1968).  
*Evenson K. M., Burch D. S.*, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2450 (1967).  
*Clyne M. A. A., Stedman D. H.*, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3071 (1967).  
*Shane E. S., Brennen W.*, *Chem. Phys. Lett.*, **4**, 31 (1969).  
*Groth W., Becker K. H.*, private communication, 1969.  
*Wagner H. Gg., Wolfrum J.*, *Angew. Chem.*, **10**, 604 (1971).  
*Brocklehurst B., Jennings K. R.*, *Progr. Reaction Kinetics* (G. Porter, Editor), **4**, 1 (1967).  
*Brown G. R., Winkler C. A.*, *Angew. Chem.*, **82**, 187 (1970).
20. JANAF Thermochemical Tables 1965 (U. S. Dept. of Commerce, NBS).
21. *Ip J. K. K., Burns G.*, *J. Chem. Phys.*, **51**, 3414, 3425 (1969); *Disc. Faraday Soc.*, **44**, 241 (1967).
22. *Boyd R. K., Burns G., Lawrence T. R., Lippiatt J. H.*, *J. Chem. Phys.*, **49**, 3804 (1968).  
*Boyd R. K., Brown J. D., Burns G., Lippiatt J. H.*, *J. Chem. Phys.*, **49**, 3822 (1968).
23. *Seery D. J.*, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1684 (1966).
24. *Dibeler V. H., Walker J. A., McCulloh K. E.*, *J. Chem. Phys.*, **51**, 4230 (1969).
25. *Carabetta R. A., Palmer H. B.*, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1325, 1538 (1967); **49**, 2466 (1968).  
*Palmer H. B.*, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2116 (1967).
26. *Clyne M. A. A., Stedman D. H.*, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1816 (1968).
27. *Groth W., Becker K. H.*, private communication, 1969 (for  $N_2^+$ ).  
*Fair R. W., Thrush B. A.*, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 1208 (1969) (for  $S_2^+$ ).

28. *Christie M. I.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4066 (1962).
29. *Russell K. E., Simons J.*, Proc. Roy. Soc., **A217**, 271 (1953).
30. *Porter G., Scabo Z. G., Townsend M. G.*, Proc. Roy. Soc., **A270**, 493 (1962).
- 30a. *Nelson L. Y., Pimentel G. C.*, J. Chem. Phys., **47**, 3671 (1967).
31. *Troe J., Wagner H. Gg.*, Z. Physik. Chem., **NF55**, 326 (1967).
32. *Christie M. I., Harrison A. G., Norrish R. G. W., Porter G.*, Proc. Roy. Soc., **A231**, 446 (1955).  
*Kamer H. H., Hanes M. H., Bair E. J.*, J. Opt. Soc. Am., **51**, 775 (1961).  
*Strong R. L., Chien J. C. W., Graf P. E., Willard J. E.*, J. Chem. Phys., **26**, 1287 (1957).
33. *Burns G., LeRoy R. J., Morriss O. J., Blake J. A.*, Proc. Roy. Soc., **A316**, 81 (1970).
34. *Aditya S., Willard J. E.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2680 (1957).
35. *Troe J.*, to be published.
36. (a) *Johnson C. D., Britton D.*, J. Phys. Chem., **68**, 3032 (1964).  
*Seery D. J., Britton D.*, J. Phys. Chem., **70**, 4074 (1966).  
*Diesen R. W.*, J. Chem. Phys., **44**, 3662 (1966); J. Phys. Chem., **72**, 108 (1968).  
*Seery D. J.*, J. Phys. Chem., **70**, 1684 (1966).
37. (a) *Carabetta R. A., Palmer H. B.*, J. Chem. Phys., **46**, 1333 (1967); **47**, 2202 (1967).  
*Jacobs T. A., Giedt R. R.*, J. Chem. Phys., **39**, 749 (1963).  
*Hiraoka H., Hardwick R.*, J. Chem. Phys., **36**, 1715 (1962).  
*Diesen R. W., Felmlee W. J.*, J. Chem. Phys., **39**, 2115 (1963).  
*Van Thiel M., Seery D. J., Britton D.*, J. Phys. Chem., **69**, 1333 (1965).
38. (a) *Warshay M.*, J. Chem. Phys., **75**, 2700 (1971); J. Chem. Phys., **54**, 4060 (1971).  
*Britton D.*, J. Phys. Chem., **64**, 742 (1960).  
*Britton D., Davidson N.*, J. Chem. Phys., **25**, 810 (1956).  
*Palmer H. B., Hornig D. F.*, J. Chem. Phys., **26**, 98 (1957).  
*Boyd R. K., Burns G., Lawrence T. R., Lippiatt J. H.*, J. Chem. Phys., **49**, 3804, 3822 (1968).
39. (a) *Troe J., Wagner H. Gg.*, Z. Physik. Chem., **NF55**, 326 (1961).  
*Britton D., Davidson N., Gehman W., Schott G.*, J. Chem. Phys., **25**, 804 (1956).  
*Britton D., Davidson N., Schott G.*, Disc. Faraday Soc., **17**, 58 (1954).  
*Troe J.*, to be published.
40. (a) *Clyne M. A. A., Stedman D. H.*, Trans. Faraday Soc., **64**, 1816, 2689 (1968).  
*Carabetta R. A., Palmer H. B.*, J. Chem. Phys., **46**, 1325, 1333, 1538 (1967); **49**, 2466 (1968).  
*Palmer H. B.*, J. Chem. Phys., **47**, 2116 (1967).  
*Bader L. W., Ogryzlo E. A.*, Nature, **201**, 491 (1964).  
*Hutton E., Wright M.*, Trans. Faraday Soc., **61**, 78 (1965).
41. (a) *Ip. J. K. K., Burns G.*, J. Chem. Phys., **51**, 3414, 3425 (1969).  
*Strong R. L., Chien J. C. W., Graf P. E., Willard J. E.*, J. Chem. Phys., **26**, 1287 (1957).  
*Rabinowitch E., Wood W. C.*, Trans. Faraday Soc., **32**, 907 (1936).  
*Christie M. I., Roy R. S., Thrush B. A.*, Trans. Faraday Soc., **55**, 1139 (1939).  
*Basila M. R., Strong R. L.*, J. Phys. Chem., **67**, 521 (1963).  
*Burns G., Hornig D. E.*, Can. J. Chem., **38**, 1702 (1960).  
*Burns G.*, Can. J. Chem., **46**, 3229 (1968).
42. (a) *Bunker D. L., Davidson N.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5085 (1958).  
*Porter G., Smith J. A.*, Proc. Roy. Soc., **A261**, 68 (1961).  
*Porter G., Szabo Z. G., Townsend M. G.*, Proc. Roy. Soc., **A270**, 493 (1962).

- Christie M. I., Harrison A. G., Norrish R. G. W., Porter G., Proc. Roy. Soc., **A231**, 446 (1955).
- Christie M. I., J. Am. Chem. Soc., **84**, 4066 (1962).
- Strong R. L., Chien J. C. W., Graj P. E., Willard J. E., J. Chem. Phys., **26**, 1287 (1957).
- Engleman R., Davidson N., J. Am. Chem. Soc., **82**, 4770 (1960).
- Kramer H. H., Hanes M. H., Bair E. J., J. Opt. Soc. Am., **51**, 775 (1961).
- Rabinowitch E., Wood W. C., J. Chem. Phys., **4**, 497 (1936).
- Porter G., Disc. Faraday Soc., **33**, 198 (1962).
43. (a) Jacobs T. A., Giedt R. R., Cohen N., J. Chem. Phys., **43**, 3688 (1965).  
Blauer J. A., J. Phys. Chem., **72**, 79 (1968).
44. (a) Jacobs T. A., Cohen N., Giedt R. R., J. Chem. Phys., **46**, 1958 (1967).  
Seery D. J., Bowman C. T., J. Chem. Phys., **48**, 4314 (1968).  
Fishburne E. S., J. Chem. Phys., **45**, 4053 (1966).
45. Jacobs T. A., Cohen N., Giedt R. R., J. Chem. Phys., **46**, 1958 (1967).
46. Giedt R. R., Cohen N., Jacobs T. A., J. Chem. Phys., **50**, 5374 (1969).
47. Fairbairn A. R., J. Chem. Phys., **51**, 972 (1969); Proc. Roy. Soc., **A312**, 207 (1969).
48. Wray K. L., Teare J. D., J. Chem. Phys., **36**, 2582 (1962).
49. Berry R. S., Cernoch T., Coplan M., Ewing J. J., J. Chem. Phys., **49**, 127 (1968).
- Ewing J., Milstein R., Berry R. S., J. Chem. Phys., **54**, 1752 (1971).
50. Hartig R., Olschewski H. A., Troe J., Wagner H. Gg., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **72**, 1016 (1968).
- Luther K., Troe J., to be published.
- 50a. Horne D. G., Gosavi R., Strausz D. P., J. Chem. Phys., **48**, 4758 (1968).
51. Shuler K. E., J. Chem. Phys., **21**, 624 (1953).
52. (a) Troe J., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **73**, 144 (1969).  
(b) Hecklen J., Cohen N., Advan. Photochem., **5**, 157 (1968).  
(b) Troe J., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **73**, 906 (1969).  
(r) Klein F. S., Herron J. T., J. Chem. Phys., **40**, 2731 (1964); **41**, 1285 (1963); **44**, 3645 (1966).  
(d) Levitt B. P., Trans. Faraday Soc., **59**, 59 (1963).  
(e) Kaufman F., Kelso J. R., ref. 253 in ref. 4.  
(ж) Clyne M. A. A., Thrush B. A., Proc. Roy. Soc., **A269**, 404 (1962).  
(з) Kaufman F., Gerri N. J., Bowman R. E., J. Chem. Phys., **25**, 106 (1956); Kaufman F., J. Chem. Phys., **28**, 352 (1958).  
Huffman R. E., Davidson N., J. Am. Chem. Soc., **81**, 2311 (1959).  
Fishburne E. S., Bergbauer D. M., Edse R., J. Chem. Phys., **43**, 1847 (1965).  
Hiraoka H., Hardwick R., J. Chem. Phys., **39**, 2362 (1963).  
(n) Gaedtke H., Glaenzner K., Hippler H., Luther K., Troe J., 14th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1972), p. 295.
53. (a) Jones W. M., Davidson N., J. Am. Chem. Soc., **84**, 2868 (1962).  
(b) Glissmann A., Schumacher H. J., Z. Physik. Chem., **B21**, 323 (1933); Benson S. W., Axworthy A. E., J. Chem. Phys., **26**, 1718 (1957); **42**, 2614 (1964); Castellano E., Schumacher H. J., Z. Physik. Chem., **NF34**, 198 (1962).  
(b) Kaufman F., Kelso J. R., J. Chem. Phys., **46**, 4541 (1967).  
(r) Hippler H., Troe J., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **75**, 27 (1971).  
(д) Sauer M. C., J. Phys. Chem., **71**, 3311 (1967); Sauer M. C., Dorfman L. M., J. Am. Chem. Soc., **87**, 3801 (1965).  
(e) Brennen W., Niki H., J. Chem. Phys., **42**, 3725 (1965); Garnett S. H., Kistiakowsky G. B., O'Grady B. V., J. Chem. Phys., **51**, 84 (1969).  
(e<sub>1</sub>) Klein F. S., Herron J. T., J. Chem. Phys., **44**, 3645 (1966).  
(e<sub>2</sub>) Jaffe S., Klein F. S., Trans. Faraday Soc., **62**, 3135 (1966).

- (ж) *Clyne M. A. A., McKenney D. J., Thrush B. A.*, Trans. Faraday Soc., **61**, 2701 (1965).  
*Zaslowsky J. A., Urbach H. B., Leighton F., Wnuk R. J., Wojtowicz J.*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2682 (1960).  
*Basco N.*, Proc. Roy. Soc., **A283**, 302 (1964).  
*Mulcahy M. F. R., Williams D. J.*, Trans. Faraday Soc., **64**, 59 (1968).  
*Meaburn G. M., Perner D., Le Calve J., Bourene M.*, J. Phys. Chem., **72**, 3920 (1968).
54. (a) *Olschewski H. A., Troe J., Wagner H. Gg.*, Z. Physik. Chem., **NF47**, 383 (1965); 11th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1966), p. 155.  
 (б) *Homer J. B., Hurle I. R.*, Proc. Roy. Soc., **A314**, 585 (1970).  
 (в) *Halstead C. J., Jenkins D. R.*, 12th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1968), p. 979; *Getzinger R. W., Blair L. S.*, Combustion and Flame, **13**, 271 (1968).  
*Rosenfeld J. L. J., Sugden T. M.*, Combustion and Flame, **8**, 44 (1964).  
*Getzinger R. W.*, 11th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1966), p. 117.
  55. (a) *Olschewski H. A., Troe J., Wagner H. Gg.*, Z. Physik. Chem., **NF44**, 173 (1965).  
 (б) *Levitt B. P., Sheen D. B.*, Trans. Faraday Soc., **63**, 2955 (1967); *Gaydon A. G., Kimbell G. H., Palmer H. B.*, Proc. Roy. Soc., **A276**, 461 (1963).  
 (в) *Halstead J. C., Thrush B. A.*, Proc. Roy. Soc., **A295**, 363 (1966).
  56. (a) *Troe J., Wagner H. Gg., Weden G.*, Z. Physik. Chem., **NF56**, 238 (1967).  
 (б) *Blauer J. A., Solomon W. C.*, J. Phys. Chem., **72**, 2307 (1968); *Solomon W. C., Blauer J. A., Jaye F. C.*, J. Phys. Chem., **72**, 2311 (1968); *Lin M. C., Bauer S. H.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 7737 (1969).  
 (в) *Koblitz W., Schumacher H. J.*, Z. Physik. Chem., **B25**, 283 (1934).
  57. (a) *Ashmore P. G., Burnett M. G.*, Trans. Faraday Soc., **58**, 1801 (1962); *Ashmore P. G., Spencer M. S.*, Trans. Faraday Soc., **55**, 1868 (1959).  
 (б) *Clark T. C., Clyne M. A. A., Stedman D. H.*, Trans. Faraday Soc., **62**, 3354 (1966).  
 (в) *Deklau B., Palmer H. B.*, 8th Int. Symp. on Combustion (Williams and Wilkins, Baltimore, 1962), p. 139.  
*Timmons R. B., de B. Darwent B.*, J. Phys. Chem., **73**, 2208 (1969).
  58. *Gutman D., Hardwidge E. A., Dougherty F. A., Lutz R. W.*, J. Chem. Phys., **47**, 4400 (1967).  
*Getzinger R. W., Schott G. L.*, J. Chem. Phys., **43**, 3237 (1965).  
*Getzinger R. W.*, 11th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1967), p. 117.  
*Wadlinger R. L., de B. Darwent B.*, J. Phys. Chem., **71**, 2057 (1967).
  59. *Modica A. P.*, J. Chem. Phys., **44**, 1585 (1966); J. Phys. Chem., **72**, 4594 (1968).  
*Modica A. P., Sillers S. J.*, J. Chem. Phys., **48**, 3283 (1968).
  60. (a) *Modica A. P., Hornig D. F.*, J. Chem. Phys., **43**, 2739 (1965); **49**, 629 (1968).  
 (б) *Diesen R. W.*, J. Chem. Phys., **41**, 3526 (1964); **44**, 3662 (1966); **45**, 759 (1966).  
*Modica A. P.*, J. Chem. Phys., **46**, 3663 (1967).
  61. *Patterson W. L., Greene E. F.*, J. Chem. Phys., **36**, 1146 (1962).  
*Levitt B. P., Parsons A. B.*, Trans. Faraday Soc., **65**, 1199 (1969).
  62. *Schofield D., Tsang W., Bauer S. H.*, J. Chem. Phys., **42**, 2132 (1965).
  63. *Clark T. C., Clyne M. A. A., Stedman D. H.*, Trans. Faraday Soc., **62**, 3354 (1966).



64. *Hartley D. B., Thrush B. A.*, Proc. Roy. Soc., **A297**, 520 (1967).  
*Kohout F. C., Lampe F. W.*, J. Chem. Phys., **46**, 4075 (1967).  
*Clyne M. A. A., Thrush B. A.*, Trans. Faraday Soc., **57**, 1305 (1961); Disc. Faraday Soc., **33**, 139 (1962).  
*Hoyerermann K. H.*, Ph. D. Thesis, Göttingen, 1968.
65. *Schwartz S. E., Johnston H. S.*, J. Chem. Phys., **51**, 1286 (1969).
66. (a) *Lewis R. M., Hinshelwood C. N.*, Proc. Roy. Soc., **A168**, 441 (1938); *Musgrave F. F., Hinshelwood C. N.*, Proc. Roy. Soc., **A106**, 284 (1932).  
 (б) *Hunter E.*, Proc. Roy. Soc., **A144**, 386 (1934).  
 (в) *Volmer M., Froehlich H.*, Z. Physik. Chem., **B19**, 85, 89 (1932); *Volmer M., Bogdan M.*, Z. Physik. Chem., **B21**, 257 (1933).  
 (г) *Johnston H. S.*, J. Chem. Phys., **19**, 663 (1961).  
 (д) *Fishburne E. S., Edse R.*, J. Chem. Phys., **41**, 1297 (1964); **44**, 515 (1966).  
 (е) *Jost W., Michel K. W., Troe J., Wagner H. Gg.*, Z. Naturforsch., **19a**, 59 (1964); *Olschewski H. A., Troe J., Wagner H. Gg.*, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **70**, 450 (1966).  
 (ж) *Gutman D., Belford R. L., Hay A. J., Pancirov R.*, J. Phys. Chem., **70**, 1793 (1966); *Борисов А. А.*, Кинетика и катализ, **9**, 482 (1968); *Modica A. P.*, J. Phys. Chem., **69**, 2111 (1965); *Bradley J. N., Kistiakowsky G. B.*, J. Chem. Phys., **35**, 256 (1961); *Garnett S. H., Kistiakowsky G. B., O'Grady B. V.*, J. Chem. Phys., **51**, 84 (1969).  
 (з) *Barton S. C., Dove J. E.*, Can. J. Chem., **47**, 521 (1969).  
 (и) *Henrici H., Bauer S. H.*, J. Chem. Phys., **50**, 1333 (1969).  
 (к) *Martiningo A., Troe J., Wagner H. Gg.*, Z. Physik. Chem., **NF51**, 104 (1966).  
 (л) *Snelling D. R., Bair E. J.*, J. Chem. Phys., **47**, 228 (1967); **48**, 5737 (1968).  
 (м) *De More W., Raper O. F.*, J. Chem. Phys., **37**, 2048 (1962).  
 (н) *Husain D.*, Advan. Chem. Phys., in press.
67. (a) *Vasatko H., Hardy W.*, unpublished results, Göttingen, 1970; *Millikan R. C.*, unpublished measurements, 1965.  
 (б) *Olschewski H. A., Troe J., Wagner H. Gg.*, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **70**, 1060 (1966).  
 (в) *Michel K. W., Richtering H., Olschewski H. A., Wagner H. Gg.*, Z. Physik. Chem., **NF39**, 129 (1963); **44**, 160 (1965).  
 (г) *Davies W. O.*, J. Chem. Phys., **41**, 1846 (1964); **43**, 2809 (1965).  
*Лосев С. А., Генералов Н. А., Максименко В. А.*, ДАН СССР, **150**, 839 (1963); J. Quant. Spectry Radiative Transfer, **6**, 101 (1966).  
*Brabbs T. A., Belles F. E., Zlatarich S. A.*, J. Chem. Phys., **38**, 1939 (1963).  
*Fishburne E. S., Bilwakesh K. R., Edse R.*, J. Chem. Phys., **45**, 160 (1966).  
*Clark T. C., Garnett S. H., Kistiakowsky G. B.*, J. Chem. Phys., **51**, 2885 (1969).  
*Olschewski H. A., Troe J., Wagner H. Gg.*, 11th Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1967), p. 155.
68. (a) *Olschewski H. A., Troe J., Wagner H. Gg.*, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **70**, 1060 (1966); *Olschewski H. A., Troe J., Wagner H. Gg.*, Z. Physik. Chem., **NF45**, 329 (1965).  
 (б) *Gaydon A. G., Kimbell G. H., Palmer H. B.*, Proc. Roy. Soc., **A279**, 313 (1969).
69. (a) *Schecker H. G., Wagner H. Gg.*, J. Chem. Kinetics, **1**, 54 (1969).  
*Hay A. J., Belford R. L.*, J. Chem. Phys., **47**, 3944 (1967).
70. (a) *Brabbs T. A., Belles F. E.*, 11th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1967), p. 125.  
 (б) *Zabel F.*, Diplomarbeit, Göttingen, 1968; *Lin M. C., Bauer S. H.*, J. Chem. Phys., **50**, 3377 (1969).

- (в) Авраменко Л. И., Колесникова Р. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1562 (1959); Кондратьев В. Н., Интезарова Е. И., J. Chem. Kinetics, **1**, 105 (1969); Mahan B. H., Solo R. B., J. Chem. Phys., **37**, 2669 (1962); Кондратьев В. Н., Птичкин И. И., Кинетика и катализ, **2**, 449 (1961).
- (г) Hartunian R. H., Thompson W. P., Hewitt E. W., J. Chem. Phys., **44**, 1765 (1966); Clyne M. A., Thruch B. A., Proc., Roy. Soc., **A269**, 404 (1962).
- Slanger T. G., Black G., J. Chem. Phys., **53**, 3720 (1970); Simonaitis R., Hecklen J., J. Chem. Phys., **56**, 2004 (1972).
71. Rosenkranz F., Wagner H. Gg., Z. Physik. Chem., **NF61**, 302 (1968). Arnold S. J., Brownlee W. G., Kimbell G. H., J. Chem. Phys., **72**, 4344 (1968); **73**, 3751 (1969).
72. (a) Giguère P. A., Liu I. D., Can. J. Chem., **35**, 283 (1957); Forst W., Can. J. Chem., **36**, 1308 (1958); McLane C. K., J. Chem. Phys., **17**, 379 (1949); Satterfield C. N., Stein T. W., J. Phys. Chem., **61**, 537 (1957); Hoare D. E., Prothero J. B., Walsh A. D., Trans. Faraday Soc., **55**, 548 (1959); Baldwin R. R., Brattan D., 8th Int. Symp. on Combustion (Williams and Wilkins, Baltimore, 1962), p. 110.
- (б) Meyer E., Olschewski H. A., Troe J., Wagner H. Gg., 12th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1969), p. 345; Troe J., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **73**, 946 (1969); Kijewski H., Troe J., Helv. Chim. Acta, **55**, 205 (1972).
- (в) Black G., Porter G., Proc. Roy. Soc., **A266**, 185 (1962); Caldwell J., Back A. R., Trans. Faraday Soc., **61**, 1939 (1962).
73. (a) Schecker H. G., Jost W., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **73**, 521 (1969). Gay I. D., Glass G. P., Kistiakowsky G. B., Niki H., J. Chem. Phys., **43**, 4017 (1965).
74. (a) Henrici H., Dissertation, Göttingen, 1966.
- (б) Hanes M. H., Bair E. J., J. Chem. Phys., **38**, 672 (1963). Jacobs T. A., J. Phys. Chem., **67**, 665 (1963). Michel K. W., Wagner H. Gg., 10th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1965), p. 333.
- Bradley J. N., Butlin R. N., Lewis D., Trans. Faraday Soc., **63**, 12. 2962 (1967).
75. (a) Beggs D., Block C., Wilson D. J., J. Phys. Chem., **68**, 1494 (1964).
- (б) Volpe M., Johnston H. S., J. Am. Chem. Soc., **78**, 3903 (1956). Schumacher H. J., Sprenger G., Z. Physik. Chem., **B12**, 115 (1931). Cordes H. F., Johnston H. S., J. Am. Chem. Soc., **76**, 4264 (1954). Ashmore P. G., Burnett M. G., Trans. Faraday Soc., **58**, 1801 (1962). Hiraoka H., Hardwick R., J. Chem. Phys., **36**, 2164 (1962). Casaletto G., Johnston H. S., cited in N. B. Slater (Theory of Unimolecular Reactions, Cornell University Press, Ithaca, 1959).
- Knauth H. D., Martin H., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **73**, 922 (1969). Schofield D., Tsang W., Bauer S. H., J. Chem. Phys., **42**, 2132 (1965). Cowperthwaite M., Tsang W., Bauer S. H., J. Chem. Phys., **36**, 1768 (1962).
77. Blauer J. A., McMath M. G., Jaye F. C., J. Phys. Chem., **73**, 2683 (1966).
78. Frisch P., Schumacher H. J., Z. Physik. Chem., **B37**, 1 (1937). Lin M. C., Bauer S. H., J. Am. Chem. Soc., **91**, 7737 (1969).
79. Heras M. J., Aymonino P. J., Schumacher H. J., Z. Physik. Chem., **NF22**, 161 (1959).
80. (a) Schuck E. A., Stephens E. R., Schrock R. R., J. Air Pollution Control Assoc., **16**, 695 (1966); Ford H. W., Jaffe S., J. Chem. Phys., **38**, 2935 (1963); Blacet F. E., Hall T. C., Leighton P. A., J. Am. Chem. Soc., **84**, 4011 (1962).
- (б) Troe J., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **73**, 906 (1969).

- (в) Klein F. S., Herron J. T., J. Chem. Phys., **44**, 3645 (1966).
81. Jaffe S., Klein F. S., Trans. Faraday Soc., **62**, 2150 (1966).  
Mulcahy M. F. R., Steven J. R., Ward J. C., J. Phys. Chem., **71**, 2124 (1967).  
Halstead C. J., Thrush B. A., Proc. Roy. Soc., **A295**, 363 (1966).  
Mulcahy M. F. R., Steven J. R., Ward J. C., Williams D. J., 12th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute Pittsburgh, 1969), p. 323.
  82. Fenimore C. P., Jones G. W., J. Phys. Chem., **69**, 3593 (1965).  
Kallend A. S., J. Phys. Chem., **70**, 2055 (1966).  
Fair R. W., Thrush B. A., Trans. Faraday Soc., **65**, 1550 (1969).
  83. Basco N., Norrish R. G. W., Proc. Roy. Soc., **A283**, 291 (1965).
  84. Montroll E. W., Shuler K. E., Advan. Chem. Phys., **1**, 361 (1958).  
Shuler K. E., Weiss G. H., J. Chem. Phys., **38**, 505 (1963).
  85. Widom B., Advan. Chem. Phys., **5**, 353 (1963).
  86. Johnston H. S., Gas Phase Reaction Rate Theory (Ronald Press, New York, 1969).
  87. Light J. C., Ross J., Shuler K. E., in Kinetic Processes in Gases and Plasmas (A. R. Hochstun, Editor, Academic Press, New York and London, 1969).
  88. Herzfeld K. F., Litovitz T. A., Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves (Academic Press, New York, 1959).  
Stevens B., Collisional Activation in Gases (Pergamon Press, Oxford, 1967).  
Stretton J. L., in Transfer and Storage of Energy by Molecules, **2**, Vibrational Energy (G. M. Burnett and A. M. Horth, Editors, Wiley-Interscience, London, 1969).
  89. Steinfeld J. I., Klemperer W., J. Chem. Phys., **42**, 3475 (1965).  
Steinfeld J. I., J. Chim. Phys., **64**, 17 (1967).
  90. Никитин Е. Е., Кольмайер Г., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **72**, 1021 (1968).
  91. Bergmann P. G., Lebowitz J. L., Phys. Rev., **99**, 578 (1955); Ann. Phys., **1**, 1 (1957).
  92. Bak T. A., Lebowitz J. L., Phys. Rev., **131**, 1138 (1963); Disc. Faraday Soc., **33**, 189 (1962).
  93. Rush D. G., Pritchard H. O., 11th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1967), p. 13.  
McElwain D. L. S., Pritchard H. O., J. Am. Chem. Soc., **91**, 7693 (1969).
  94. Никитин Е. Е., Современные теории термического распада и изомеризации молекул в газовой фазе, «Наука», М., 1964.
  95. Rabinovitch B. S., Tardy D. C., J. Chem. Phys., **45**, 3720 (1966).
  96. Troe J., Wagner H. Gg., in Recent Advances in Aerothermochemistry, **1** (AGARD, Paris, 1967), p. 21.
  97. Keck J. C., Kalelkar A., J. Chem. Phys., **49**, 3211 (1968).
  98. Keck J. C., Carrier G. F., J. Chem. Phys., **43**, 2284 (1965).
  99. Brau C. A., Keck J. C., Carrier G. F., Phys. Fluids, **9**, 1885 (1966).  
Keck J. C., J. Chem. Phys., **46**, 4211 (1967).  
Brau C. A., J. Chem. Phys., **47**, 1153, 3076 (1967).
  100. Bak T. A., Nielsen S. E., J. Chem. Phys., **41**, 665 (1964).
  101. Никитин Е. Е., ДАН СССР, **116**, 584 (1957); **119**, 526 (1958); **121**, 991 (1957).
  102. Ступоченко Е. В., Осинев А. Н., ЖФХ, **33**, 1526 (1959).
  103. Tolman R. C., Statistical Mechanics (Chemical Catalog. Co., New York, 1927).  
Hinshelwood C. N., The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems (Clarendon Press, Oxford, 3. Ed. 1933).
  104. Кассель Л., Кинетика гомогенных газовых реакций, ОНТИ, Л., 1937.
  - 104a. Waage E. V., Rabinovitch B. S., Chem. Rev., **70**, 377 (1970).

105. Rice O. K., Marcus R. A., J. Phys. Chem., **55**, 894 (1951).  
Marcus R. A., J. Chem. Phys., **20**, 359 (1952).
106. Whitten G. Z., Rabinovitch B. S., J. Chem. Phys., **38**, 2466 (1963).  
Rabinovitch B. S., Diesen R. W., J. Chem. Phys., **30**, 735 (1959).  
Schlag E. W., Sandmark R. A., J. Chem. Phys., **37**, 168 (1962).  
Thiele E., J. Chem. Phys., **39**, 3258 (1963).  
Schlag E. W., Sandmark R. A., Valance W. G., J. Chem. Phys., **40**, 1461 (1964).  
Haarhoff P. C., Mol. Phys., **6**, 337 (1963); **7**, 101 (1963).  
Lin S. H., Eyring H., J. Chem. Phys., **43**, 2153 (1965).  
Forst W., Prášil Z., St. Laurent P., J. Chem. Phys., **46**, 3736 (1967).  
Tou J. C., Lin S. H., J. Chem. Phys., **49**, 4187 (1968).  
Tou J. C., Wahrhaftig A. L., J. Phys. Chem., **72**, 3034 (1968).  
Vestal M., Wahrhaftig A. L., Johnston W. H., J. Chem. Phys., **37**, 1276 (1962).
107. Rabinovitch B. S., Setser D. W., Advan. Photochem., **3**, 1 (1964).  
Wolfsberg M., J. Chem. Phys., **36**, 1072 (1962).
108. Thiele E., J. Chem. Phys., **38**, 1959 (1963).
109. Rosenstock H. M., Krauss M., Advan. Mass Spectry, **2**, 251 (1963).
110. Keck J. C., Disc. Faraday Soc., **33**, 173 (1962).  
Woznick B., J. Chem. Phys., **42**, 1151 (1965).
111. Wieder G. M., Marcus R. A., J. Chem. Phys., **37**, 1835 (1962).  
Marcus R. A., J. Chem. Phys., **43**, 2658 (1965).
112. Rice O. K., Ramsperger R. C., J. Am. Chem. Soc., **49**, 1617 (1927).
113. Forst W., J. Chem. Phys., **48**, 3665 (1968).  
Tshuikow-Roux E., Paul R., J. Phys. Chem., **72**, 375 (1968).  
Tshuikow-Roux E., Paul R., J. Phys. Chem., **72**, 1009 (1968).  
Walton J. C., J. Phys. Chem., **71**, 2763 (1967); **72**, 375 (1968).  
Mahan B. H., J. Chem. Phys., **32**, 362 (1960).
114. Schlag E. W., von Weyssenhoff H., Starzak M. E., J. Chem. Phys., **47**, 1860 (1967).
115. Kramers H. A., Physica, **7**, 284 (1940).  
Chandrasekhar S., Rev. Mod. Phys., **15**, 1 (1943).
116. Benson S. W., Fueno T., J. Chem. Phys., **36**, 1597 (1962).
117. Bunker D. L., Pattengill M., J. Chem. Phys., **48**, 772 (1968).
118. North A. M., The Collision Theory of Chemical Reactions in Liquids (Methuen, London, 1964).  
Лейдлер К., Кинетика органических реакций, «Мир», М., 1966.  
L. Noble W. J., in Progr. Phys. Org. Chem., **5**, 207 (1967).
119. Thiele E., J. Chem. Phys., **36**, 1466 (1962).
120. Slater N. B., Theory of Unimolecular Reactions (Cornell University Press, Ithaca, 1959).
121. Thiele E., J. Chem. Phys., **43**, 2154 (1965); **45**, 491 (1966).  
Levine R. D., J. Chem. Phys., **44**, 2029, 2035, 2046, 3597 (1966); **48**, 4556 (1968).  
Mies F. H., Krauss M., J. Chem. Phys., **45**, 4455 (1966).  
Mies F. H., J. Chem. Phys., **51**, 787, 798 (1969).  
Никитин Е. Е., Кинетика и катализ, **6**, 17 (1965).  
Buff F. P., Wilson D. J., J. Chem. Phys., **45**, 1444 (1966).  
Wilson D. J., Thiele E., J. Chem. Phys., **40**, 3425 (1964).  
Smyser W. E., Wilson D. J., J. Chem. Phys., **50**, 182 (1969).
122. Polanyi M., Wigner E., Z. Physik. Chem., **A139**, 439 (1928).
123. Bunker D. L., Theory of Elementary Gas Reaction Rates (Pergamon Press, Oxford, 1966).  
Bunker D. L., J. Chem. Phys., **37**, 393 (1962); **40**, 1946 (1964).  
Baetzold R. C., Wilson D. J., J. Chem. Phys., **43**, 4299 (1965); J. Phys. Chem., **65**, 3141 (1964).

- Buff F. P., Wilson D. J.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4063 (1962).  
*Thiele E.*, J. Chem. Phys., **39**, 3258 (1963).  
*Thiele E., Wilson D. J.*, J. Chem. Phys., **35**, 1256 (1961).  
*Hung N. C., Wilson D. J.*, J. Chem. Phys., **38**, 828 (1963).  
 124. *Benson S. W., Berend G. C.*, J. Chem. Phys., **38**, 25 (1963); **40**, 1289 (1964).  
*Benson S. W., Berend G. C., Wu J. C.*, J. Chem. Phys., **37**, 1386 (1962).  
*Dubrow R., Wilson D. J.*, J. Chem. Phys., **50**, 1553, 1627 (1969).  
*Breig E. L.*, J. Chem. Phys., **51**, 4539 (1969).  
 125. *Buff F. P., Wilson D. J.*, J. Chem. Phys., **45**, 1444 (1966).  
 126. *Глессон С., Лейдлер К., Эйринг Г.*, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 1948.  
 127. *Jungen M., Troe J.*, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **74**, 276 (1970); *Gaedtke H., Troe J.*, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **77**, 24 (1973).  
 128. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.*, Квантовая механика, «Наука», М., 1972.  
 129. *Быховский В. К., Никитин Е. Е., Овчинникова М. Я.*, ЖЭТФ, **20**, 500 (1961).  
*Никитин Е. Е.*, Оптика и спектроскопия, **11**, 246 (1961); Mol. Phys., **7**, 389 (1969).  
 130. *Giddings J. C., Eyring H.*, J. Chem. Phys., **22**, 538 (1954).  
 131. *Buff F. P., Wilson D. J.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4063 (1962).  
 132. *Wilson D. J.*, J. Phys. Chem., **64**, 323 (1960).  
*Solc M.*, Mol. Phys., **11**, 579 (1966).  
*Hoare M. R., Thiele E.*, Disc. Faraday Soc., **44**, 30 (1967).

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

133. *Кузнецов Н. М.*, Физика горения и взрыва, № 5, 683 (1973).  
 134. *Кузнецов Н. М.*, Теоретическая и экспериментальная химия, **7**, 22 (1971).  
 135. *Лосев С. А., Шаталов О. П.*, ДАН СССР, **185**, 293 (1969); *Лосев С. А., Яловик М. С.*, Химия высоких энергий, **4**, 202 (1970); *Генералов Н. А., Овечкин В. Я.*, Теоретическая и экспериментальная химия, **4**, 829 (1968); *Яловик М. С.*, Канд. дисс., Институт механики МГУ, М., 1972.  
 136. *Appel D., Appleton J. P.*, 15th Int. Symp. on Combustion (Japan, 1974), Abstracts of Papers.  
 137. *Breshears W. D., Bird P. F.*, 14th Symp. Combustion, 211 (1973).  
 138. *Walkauskas L. P., Kaufman F.*, 15th Int. Symp. on Combustion (Japan, 1974), Abstracts of Papers.  
 139. *Breshears W. D., Bird P. F.*, J. Chem. Phys., **58**, 5176 (1973).  
 140. *Boyd R. K., Burns G.*, 15th Int. Symp. on Combustion (Japan, 1974), Abstracts of Papers.  
 141. *Breshears W. D., Bird P. F.*, J. Chem. Phys., **56**, 5347 (1972).  
 142. *Myerson A.*, 14th Symp. Combustion, 219 (1973).  
 143. *Koshi M., Ando H., Oya M., Asaba T.*, 15th Int. Symp. on Combustion (Japan, 1974), Abstracts of Papers.  
 144. *Keck J., Kalelkar A.*, J. Chem. Phys., **49**, 3211 (1968).  
 145. *Заслонко И. С., Когарко С. М., Мозжухин Е. В.*, Физика горения и взрыва, № 3, 339 (1973).  
 146. *Michel J. V.*, J. Chem. Phys., **54**, 4455 (1971).  
 147. *Center R. E., Kung R. T.*, J. Chem. Phys., **62**, 802 (1974).  
 148. *Matula R. A.*, 15th Int. Symp. on Combustion (Japan, 1974), Abstracts of Papers.  
 149. *Заслонко И. С., Когарко С. М., Мозжухин Е. В.*, Физика горения и взрыва, № 5, 623 (1973).  
 150. *Борисов А. А., Когарко С. М., Скачков Г. И.*, Кинетика и катализ, **13**, 43 (1973).

151. Солоухин Р. И., ДАН СССР, **207**, 912 (1972).
152. Dove J. E., Nip W. S., 15th Int. Symp. on Combustion (Japan, 1974), Abstracts of Papers.
153. Dortke G., Destriau, 14th Symp. Combustion, 230 (1973).
154. Delos J., J. Chem. Phys., **59**, 2365 (1973).
155. Zahr G. E., Preston R. K., J. Chem. Phys., **62**, 1127 (1975).
156. Lin M. C., Bauer S. H., J. Chem. Phys., **50**, 3377 (1969).
157. Лосев С. А., Генералов Н. А., Максименко В. А., ДАН СССР, **150**, 839 (1963).
158. Кузнецов Н. М., Журнал прикл. мех. и техн. физ., № 3, 46 (1972).
159. Dean A. M., J. Chem. Phys., **58**, 5202 (1973).
160. Wagner H. Gg., Zabel F., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **78**, 705 (1974).
161. Кондратьев В. Н., Сообщения по кинетике и катализу, **1**, № 1, 14 (1975).
162. Kiefer J., J. Chem. Phys., **61**, 244 (1974).
163. Генич А. П., Манелис Г. Б., ДАН СССР, **207**, 49 (1973).
164. Modica A. P., J. Am. Chem. Soc., **74**, 1194 (1970).
165. Заслонко И. С., Козарко С. М., Мозжухин Е. В., Демин А. И., Кинетика и катализ, **14**, 549 (1973).

## Глава 2

# ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВОДОРОДА С КИСЛОРОДОМ В УДАРНЫХ ТРУБАХ

*Г. Шотт и Р. Гетзингер*

Los Alamos Scientific Laboratory,  
University of California, USA

### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- $A$  — поглощательная способность;  
 $A$  — константа в уравнении  $k_j^{M_i} = AT^{-m}$ ;  
 $A, B, A', B'$  — коэффициенты, описывающие длительность периода индукции;  
 $0, a, b, c, d, e, f, g,$   
 $h, l, m, n$  — индексы для обозначения элементарных реакций;  
 $C$  — концентрация цепных центров;  
 $C_l$  — концентрация цепных центров, определяющая конец периода индукции;  
 $C$  — число независимых химических элементов;  
 $E_{\text{акт}}$  — энергия активации;  
 $F_R, F_L$  — функции, описывающие концентрации частиц в богатых и бедных смесях соответственно;  
 $f$  — скорость цепного разветвления;  
 $\Delta G^\circ$  — изменение свободной энергии при стандартных условиях;  
 $g$  — скорость обрыва;  
 $\Delta H^\circ$  — изменение энтальпии при стандартных условиях;  
 $\Delta H_0^\circ$  — изменение энтальпии при 0 К;  
 $I$  — химический символ для обозначения главных промежуточных частиц OH, H и O (не путать с иодом);  
 $I_\nu$  — интенсивность падающего излучения с частотой  $\nu$ ;  
 $K_a, K_b, K_c, K_d$  — константы равновесия;  
 $K_{II}, K_{III}, K_{IV}$  — константы равновесия;  
 $K_a, K_b, K_c, K_f$  — произведение константы скорости и концентрации одной или большего числа частиц;

- $k, k_{набл}, k_j, k_j^{M_l}, k_p, k_s, k_{соуд}, k_{прод}$  — константы скорости;  
 $L$  — длина поглощающего слоя;  
 $M$  — химический символ для обозначения партнера по соударениям;  
 $M_0$  — средний начальный молекулярный вес;  
 $m$  — показатель температурной зависимости константы скорости  $k_j^{M_l}$ ;  
 $N$  — число молей;  
 $N_i$  — число молей  $i$ -го вещества;  
 $N_i^0$  — начальное число молей  $i$ -го вещества;  
 $N_l$  — заселенность состояния  $l$  поглощающих молекул;  
 $N^{eq}$  — величина  $N$  при полном равновесии;  
 $N_0$  — полная концентрация поглощающих молекул;  
 $P_v$  — полный коэффициент поглощения света с частотой  $\nu$ ;  
 $P_v^{(l)}$  — парциальный коэффициент поглощения линии с номером  $l$ ;  
 $p$  — давление;  
 $p_0$  — начальное давление;  
 $R$  — химический символ для обозначения частиц, образующихся в реакциях  $(O)$  и  $(h)$ ;  
 $R$  — универсальная газовая постоянная;  
 $R_{рек}$  — полная скорость рекомбинации;  
 $R$  — число независимых стадий в реакции;  
 $R^{(j)}$  — скорость элементарной реакции с индексом  $j$ ;  
 $\Delta S^\circ$  — изменение энтропии при стандартных условиях;  
 $S$  — полное число частиц;  
 $T$  — температура;  
 $T_0$  — начальная температура;  
 $T_l$  — температура взрывного предела;  
 $T_R$  — коэффициент пропускания;  
 $t$  — время;  
 $t_i$  — длительность периода индукции;  
 $x, y$  — показатели степени;  
 $\alpha$  — отношение  $[OH]/[H]$ ;  
 $\epsilon_{эфф}$  — эффективный коэффициент поглощения;  
 $\eta$  — отношение начальных концентраций водорода и кислорода;  
 $W_0$  — скорость инициирования;  
 $\nu$  — частота; безразмерная переменная, характеризующая степень завершенности рекомбинации;  
 $\rho$  — плотность газа;  
 $\rho_0$  — начальная плотность газа;



- $\tau$  — лабораторное время;  
 $\varphi$  — константа экспоненциального роста (фактор автоускорения);  
I, II, III, IV — стехиометрические уравнения химической реакции.

## 2.1. ВВЕДЕНИЕ

Метод ударной трубы является одним из наиболее мощных в современной химической физике и предназначен для исследования быстрых процессов в газовой фазе. Особенно наглядно проявляются его преимущества при изучении процессов в режиме высоких температур, недоступных в статических лабораторных установках. В сочетании с разнообразными методами диагностики ударная труба позволяет изучать физико-химические превращения в широком диапазоне времен от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  с. Описание ударных волн как метода исследования химических реакций появилось в литературе в 50—60-х годах нашего столетия. Методики измерений и наиболее важные экспериментальные результаты изложены в превосходных книгах [1] и обзорных статьях [2—4]. Даже несмотря на некоторую газодинамическую неидеальность потока за ударной волной, которой в последние годы уделяется большое внимание и которую при корректной постановке эксперимента необходимо учитывать, в настоящее время ударные трубы являются прекрасно зарекомендовавшим себя способом получения информации о скоростях высокотемпературных химических реакций в газовых системах.

При резком сжатии газа ударной волной происходит обратимое возрастание энтальпии и, следовательно, повышение температуры до контролируемого значения, при котором инициируется химическая реакция. Многие исследования химических реакций в ударных волнах проводятся при относительно сильном разбавлении смеси инертным газом, что дает возможность сводить к минимуму изменение условий эксперимента за счет термохимического эффекта реакции. Наиболее ранние и в большинстве своем плодотворные исследования быстрых реакций в ударных трубах проведены с относительно простыми системами, которые часто содержали только один реагент или даже один химический элемент. В этом случае удается ограничить число элементарных стадий и число химических компонентов, определяющих протекание всего процесса в целом. Для малого числа элементарных реакций можно достаточно легко найти соотношения между какой-либо одной экспериментально измеряемой величиной и скоростями элементарных стадий. Диссоциация гомоядерных двухатомных молекул — простейший пример данного

типа реакций. Скорость диссоциации можно измерить с помощью различных методов: по уменьшению поглощения в электронном спектре распадающихся молекул, по рекомбинационному излучению образующихся атомов или по прямым измерениям плотности или температуры, которые меняются вследствие эндотермичности процессов диссоциации. Определение констант скоростей термической диссоциации двухатомных молекул (до этого неизвестных) сыграло большую роль в использовании ударных труб как метода исследования химических процессов в течение 1953—1963 гг. По-видимому, в значительной степени интерес к исследованию быстрых реакций упомянутых выше двухатомных молекул объясняется относительной простотой этих молекул.

Более распространенная и соответственно более сложная ситуация возникает, когда в химической реакции участвует или несколько химических элементов, или две различные молекулы. Кинетический механизм таких реакций включает много элементарных стадий с участием большого числа различных химических частиц. Некоторые стадии могут вносить существенный вклад в полную скорость процесса, даже если концентрации этих частиц крайне малы. В таких случаях надежная интерпретация экспериментальных данных, полученных с помощью любой одноканальной методики регистрации, затруднительна. Положение несколько упрощается, если имеется уже достаточно хорошо изученная реагирующая система и, кроме того, разумно выбраны условия проведения опытов для выделения стадии, контролирующей ход реакции. Вместо обычных рассмотрений порядка реакции и дедуктивного метода анализа кинетических данных, основанных на выражении скорости реакции в явной интегральной или дифференциальной форме, необходимо применять методы численного интегрирования скоростей реакций для полной схемы процесса. Варьируя константы скоростей, можно добиться соответствия с экспериментальными данными и достичь удовлетворительного понимания кинетики всего брутто-процесса. Изучение сложных реакций в ударных волнах и в потоке начиная с 1950 г. послужило мощным толчком к развитию методов численного кинетического анализа реагирующих систем.

Цепные реакции относятся к классу сложных реакций. Основной чертой цепного механизма является постоянная регенерация промежуточных активных частиц. Если цепные реакции протекают медленно, а концентрации промежуточных активных центров малы и практически постоянны, то анализ кинетики таких реакций существенно упрощается при использовании принципа квазистационарности. Как будет показано ниже, при изучении быстрых цепных реакций в ударных трубах метод квазистационарных концентраций оказывается часто неприменимым,

поскольку концентрации цепных центров сильно меняются в ходе реакции.

Реакция водорода с кислородом — классический пример разветвленной цепной реакции, в которой участвуют три активных центра и которая состоит не менее чем из трех элементарных стадий. Реакция может поддерживать самоускоряющийся режим даже в отсутствие какого-либо увеличения констант скоростей вследствие возрастания температуры. Объяснение кинетики таких сложных и быстрых реакций представляет собой очень важную задачу. Метод ударной трубы в сочетании с разнообразными методиками регистрации с высоким временным разрешением позволил достаточно полно и надежно исследовать цепную реакцию водорода с кислородом, протекающую в нестационарных условиях в широком диапазоне изменения начальных условий: состава смеси, плотности и температуры.

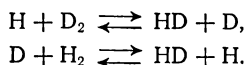
Реакция водорода с кислородом интенсивно изучалась при низких температурах, т. е. при медленном режиме протекания реакции. В этой главе мы обсудим кинетические закономерности реакции водорода с кислородом при высоких температурах и проследим их взаимосвязь с механизмом реакции при низких температурах. Именно с помощью метода ударной трубы удалось не только детально исследовать кинетический механизм быстрой реакции водорода с кислородом, но и количественно определить константы скоростей наиболее важных элементарных стадий. Сначала рассмотрим некоторые главные кинетические особенности быстрых цепных процессов при высоких температурах. Сравним метод ударной трубы с другими экспериментальными методами, обеспечивающими химиков важной количественной информацией о реакции водорода с кислородом. Рассмотрим различные методики регистрации в ударной трубе и информацию, получаемую с их помощью. Но основное внимание уделим последовательности элементарных стадий в полном механизме реакции водорода с кислородом и константам скоростей этих элементарных стадий.

### 2.1.1. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ КАК БЫСТРЫЕ РЕАКЦИИ

#### а) цепные реакции

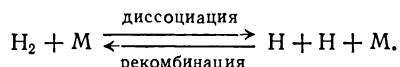
Отличительной особенностью цепных реакций является участие в них частиц с высокой реакционной способностью, или цепных центров. В быстрой циклической последовательности элементарных стадий с участием активных центров происходит преимущественное расходование исходных веществ. Элементарная стадия, в которой один активный центр погибает и рождает новую активную частицу, называется реакцией продолжения

цепи. Простейшим примером реакций продолжения цепи в определенных условиях может служить последовательность двух реакций изотопного обмена элементарного водорода:



Гомоядерные изотопные молекулы  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$  — исходные реагенты,  $\text{HD}$  — продукт реакции, а атомы  $\text{H}$  и  $\text{D}$  — промежуточные активные центры цепи. Главная кинетическая особенность данного цепного механизма заключается в том, что даже при наличии очень низкой концентрации атомов  $\text{H}$  или  $\text{D}$  цепная реакция описывается стехиометрическим уравнением  $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$ , а скорость этого процесса определяется главным образом концентрацией атомов  $\text{H}$  и  $\text{D}$ .

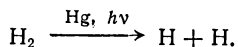
Таким образом, нас должна интересовать кинетика образования активных частиц и их концентрация в ходе протекания основной реакции. В рассмотренном выше примере изотопный обмен водорода при термических условиях протекает медленно. Атомы возникают в процессах диссоциации исходных двухатомных молекул, а исчезают в обратных процессах рекомбинации:



Прямая реакция представляет собой образование активных центров или инициирование (зарождение) цепей, которое является необходимым условием протекания реакции по цепному механизму. Обратная реакция, имеющая второй порядок по концентрации носителей цепи, относится к широкому и важному классу процессов обрыва цепей. Только при наличии активных центров можно ожидать проявления обрыва, так же как и продолжения цепи. Реакции обрыва и продолжения цепей имеют по крайней мере первый порядок по концентрации активных центров. Совместное протекание реакций инициирования и обрыва приводит к равновесной стационарной концентрации носителей цепи, которая определяется условиями реакции и термодинамикой системы.

Стационарное значение концентрации активных центров может быть также достигнуто за счет кинетического баланса между скоростями термодинамически независимых процессов обрыва и инициирования цепей. В присутствии независимого источника образования активных центров можно достичь стационарного уровня концентрации носителей цепи, превышающего равновесный. Для рассмотренного ранее цепного процесса изотопного обмена простейшим примером может служить сенсоби-

лизированная фотохимическая реакция инициирования



Основной реакцией увода атомов водорода является рекомбинация, благодаря которой и устанавливается стационарный уровень концентрации атомов водорода. Наоборот, каждому типу реакции инициирования можно эффективно противодействовать и таким образом понижать концентрацию активных частиц (в нашем случае атомов водорода) с помощью необратимых процессов, подбирая, например, окисляющую поверхность реакционного сосуда, которая препятствует образованию других активных центров и не сдвигает каталитического равновесия реакции  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$ . Несомненно, в смеси изотопных молекул водорода реакции диссоциации и рекомбинации очень слабо влияют на обменную реакцию.

Если процессы, приводящие к стационарному уровню концентрации активных центров, достаточно быстры, так что стационарность устанавливается еще до заметного расходования исходных веществ (или за счет самой цепной реакции, или просто за счет генерации носителей цепи), то фазу ускорения реакции можно не рассматривать. Математическое описание скорости всего процесса в таком случае существенно упрощается. На ранних стадиях реакции особенно ценным является квазистационарное приближение для концентраций наиболее активных частиц. Стехиометрический анализ схемы реакции также упрощается, поскольку не надо учитывать большого числа промежуточных частиц с очень низкими концентрациями. В общие уравнения скорости изменения концентрации активных центров процессы обрыва цепей входят с отрицательным знаком и определяют характеристическое время выхода на режим квазистационарности. Характеристическое время жизни носителей цепи в любой момент времени равно отношению концентрации носителей к скорости обрыва. При относительно коротких характеристических временах жизни активных центров скорость протекания всего процесса стационарна. Если этого времени достаточно для того, чтобы активные центры с высокой вероятностью успели вступить в реакцию и произвести новые активные частицы, то цепная реакция проходит с большой эффективностью и характеризуется таким параметром, как длина цепи. Длина цепи определяется соотношением скоростей процессов продолжения и инициирования цепей. Экзотермические реагирующие системы, которые очень быстро достигают квазистационарного режима, характеризуются большой длиной цепи с высоким выходом продуктов реакции и представляют собой классические примеры реакций с цепным механизмом [5, 6].

**б) быстрые цепные реакции**

Исследуем вопрос, как цепные реакции могут проходить за короткие промежутки времени от микро- до миллисекунд, характерные для экспериментов в ударных трубах. Скорость реакций продолжения цепей не может быть больше скорости бимолекулярных соударений, которая пропорциональна константе скорости  $k_{\text{соуд}}$ , значение которой порядка  $10^{15} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ . Верхний предел константы скорости продолжения цепи  $k_{\text{прод}}$  может быть примерно равен  $k_{\text{соуд}}$ . В более типичных случаях, если энергия активации не превышает  $2,3 \text{ RT}$  и предэкспоненциальный множитель не меньше  $0,1 k_{\text{соуд}}$ , константа  $k_{\text{прод}}$  может достигать значений приблизительно  $10^{13} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ . Если характеристическая скорость расходования исходных реагентов (произведение концентрации активного центра и  $k_{\text{прод}}$ ) порядка  $10^4 \text{ с}^{-1}$ , то концентрация носителей цепи должна быть не ниже  $10^{-9}$  (или  $10^{-11}$ ) моль/см<sup>3</sup>. Как видно, эта величина не пренебрежимо мала по сравнению со значением концентрации исходного вещества ( $\sim 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup> при парциальном давлении 20 мм рт. ст. и комнатной температуре) в большинстве экспериментов.

Для достижения этой минимальной концентрации цепных центров необходимо, чтобы константа равновесия реакции иницирования была достаточно велика. Скорость образования носителей цепи должна быть существенно выше скорости обратной реакции обрыва, так чтобы последняя не препятствовала накоплению активных центров. Поскольку многие реакции иницирования эндотермичны, повышение температуры благоприятствует накоплению носителей цепи, необходимых для быстрой цепной реакции. Далее, если предположить, что концентрация активных центров порядка  $10^{-7}$  моль/см<sup>3</sup>, то энергия активации реакций продолжения цепей не должна превышать (3—4)  $2,3 \text{ RT}$ . Для экзотермических и термонеutralных реагирующих систем, каждая элементарная стадия которых имеет низкую энергию активации, полная скорость протекания реакции по цепному механизму должна быть велика. Повышение температуры расширяет возможности проявления реакций с более высокими энергиями активации.

**в) обрыв цепей**

Интерпретация кинетики быстрой цепной реакции проводится на основании отмеченного ранее факта существования необычайно высоких концентраций активных центров, обеспечивающих быстрое превращение исходных веществ. Расходование исходных реагентов сопровождается одновременным образованием и накоплением активных центров и ускоряется в ходе раз-

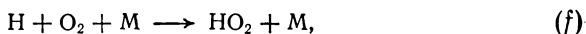
вития цепной реакции с достаточной длиной цепи. Такая ситуация позволяет предположить, что реакцию в целом вполне возможно описывать нестационарными кинетическими уравнениями. Даже если концентрация активных частиц, возникающих в ходе реакции, невелика, то необходимо рассмотреть характерные времена, за которые концентрация активных центров достигает квазистационарных значений. Если это время порядка  $10^{-5}$  с или немного больше, то квазистационарное приближение вполне справедливо для реакций с временами порядка  $10^{-4} - 10^{-3}$  с. Действительно, при времени жизни цепи, значительно превышающем  $10^{-5}$  с, влияние процессов обрыва на брутто-реакцию все еще остается пренебрежимо малым.

Ни один из двух типов реакций обрыва цепей, отмеченных в уже рассмотренном примере изотопного обмена водорода, не является быстрым в том смысле, который следует из приведенных выше соотношений. При рекомбинации атомов на поверхности большую роль играет диффузия к границе раздела фаз. Скорость каталитической реакции на поверхности может стать равной примерно  $10^5 \text{ с}^{-1}$  в условиях высокого вакуума только при очень малых размерах реактора и соответственно расстояниях, которые нужно пройти частицам, чтобы попасть на стенку при типичной скорости молекул порядка  $10^5 \text{ см/с}$ . Поэтому можно сказать, что для быстрых процессов в ударных трубах гетерогенная рекомбинация не имеет существенного значения.

Тримолекулярная рекомбинация как возможный путь обрыва цепей обычно характеризуется константой скорости порядка  $10^{16} \text{ см}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$  при комнатной температуре. С увеличением температуры константа скорости тримолекулярного процесса немного уменьшается. При типичном значении полной концентрации приблизительно  $10^{-5} \text{ моль/см}^3$  (давление 0,25 атм, комнатная температура) это соответствует эффективной константе скорости реакции второго порядка  $10^{11} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ , что примерно в  $10^4$  раз меньше значения  $k_{\text{соуд}}$ , обсуждавшегося ранее. Поэтому лишь при рабочих давлениях, в десятки и сотни раз превышающих это давление, приведенная константа скорости тримолекулярного процесса может стать сравнимой с константой скорости продолжения цепей ( $k_{\text{прод}}$ ). Таким образом, тримолекулярная рекомбинация активных центров не может быть достаточно быстрой, чтобы уменьшить время жизни носителей цепи до  $10^{-5}$  с, пока концентрация активных частиц не достигнет значения  $10^{-6} \text{ моль/см}^3$ ; последнее сравнимо с предложенными нами значениями концентраций исходных реагентов. Следовательно, можно заключить, что быстрая цепная реакция, в которой обрыв цепей осуществляется только в реакциях второго порядка по концентрации активных центров, будет протекать в нестационарных условиях и непрерывно ускоряться практически до полного

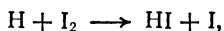
расходования исходных реагентов. Тем не менее реакции обрыва могут влиять на окончательное удаление активных центров за времена, сравнимые со временем достижения равновесия для всей системы, за счет реакций между некоторыми парами активных центров или между активными центрами и продуктами реакции. Все эти аргументы позволяют сделать вывод, что в области протекания быстрой реакции необходимо совместное рассмотрение процессов образования активных частиц и реакций первого порядка по активным центрам, так как именно они определяют концентрацию цепных центров на ранних стадиях реакции. На более поздних стадиях, когда расходование исходных веществ уже значительно, реакции второго порядка по активным центрам начинают конкурировать с реакциями первого порядка и сильно влиять на течение всей реакции.

Реакции обрыва первого порядка по концентрации активных частиц являются наиболее существенными для кинетики быстрых цепных реакций. Обрыв может происходить в реакциях рекомбинации цепных центров с основными реагентами как в бимолекулярных, так и в тримолекулярных стадиях; в бимолекулярных или даже мономолекулярных реакциях расходования одних активных центров без регенерации других. Типичным примером тримолекулярного обрыва может служить реакция



которая, как будет видно позднее, играет важнейшую роль в цепном механизме окисления водорода. Для значений концентрации молекул кислорода порядка  $10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup> и полной концентрации  $[M]$ , примерно равной  $10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>, при константе скорости тримолекулярной реакции порядка  $10^{16}$  см<sup>6</sup>/(моль<sup>2</sup>·с) среднее время жизни атомов водорода равно приблизительно  $10^{-5}$  с или даже меньше.

В качестве простейшего примера экзотермической бимолекулярной реакции, приводящей к обрыву цепей, можно привести реакцию



константа скорости которой всего в 2,5 раза меньше константы скорости бимолекулярных соударений при температурах около 700 К [7]. Введение очень малых количеств иода в реагирующую систему водорода с кислородом приводит к резко выраженному эффекту ингибирования [8] даже в том случае, когда время жизни атомов водорода не более  $10^{-5}$  с за счет реакции образования  $HO_2$ . Такие явления ингибирования цепных реакций подробно изучены в пламенах, но в количественных исследованиях в ударных трубах им уделено очень мало внимания.



## г) разветвление цепей

После краткой характеристики реакций обрыва, имеющих первый порядок по концентрации атомов и радикалов и определяющих время жизни носителей цепи на ранних стадиях быстрой цепной реакции, рассмотрим теперь процессы, обеспечивающие высокие концентрации цепных центров [6, 9—11]. Для достижения концентрации активных частиц порядка  $10^{-9}$  моль/см<sup>3</sup> со временем жизни  $10^{-5}$  с скорость их генерации должна быть равна примерно  $10^{-4}$  моль/(см<sup>3</sup>·с). При типичных значениях концентрации исходных веществ ( $10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup>) такая скорость генерации носителей цепи соответствует полному расходованию реагентов за  $10^{-2}$  с. Инициирование за счет приведенной ранее реакции диссоциации водорода может легко привести к таким высоким характеристическим скоростям при обычных давлениях, но только при достаточно высоких температурах, необходимых для достижения заметной степени диссоциации.

Кроме прямого инициирования, следует рассмотреть другие важные источники активных центров: процессы с участием самих активных частиц. Проще всего регенерация носителей цепи (один к одному) осуществляется в реакциях замещения с участием одновалентных атомов и радикалов. Эти реакции обеспечивают минимально необходимую скорость регенерации активных частиц, но далеки от максимально возможных. Цепная реакция, в которой возникают, например, два активных центра на один цикл, дает результирующую скорость образования активных частиц, которая представляет собой не что иное, как скорость разветвления цепей. Если такая ситуация реализуется в рассматриваемом интервале скоростей реакции, то вследствие этого реакция разветвления может сравняться или даже превысить по скорости эффективные гомогенные процессы рекомбинации и привести к быстрому развитию цепной реакции.

На примере уравнения для скорости образования активных центров можно наглядно проследить влияние реакций обрыва (первого порядка по активным центрам) и разветвления:

$$\frac{dC}{dt} = W_0 + fC - gC = W_0 + \varphi C. \quad (2.1)$$

Здесь  $C$  — концентрация носителей цепи,  $W_0$  — скорость инициирования,  $f$  и  $g$  — скорости разветвления и обрыва соответственно,  $\varphi$  — алгебраическая сумма  $f$  и  $-g$ , определяющая текущую концентрацию активных центров. Знак величины  $\varphi$  имеет решающее значение для цепной реакции. Несомненно,  $\varphi$ ,  $f$  и  $g$  являются функциями макроскопических параметров системы и меняются в ходе протекания реакции, скорость которой нас интересует. Однако в начале реакции эти величины имеют особое

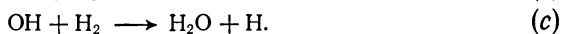
значение. Если концентрация  $C$  пренебрежимо мала, то именно коэффициенты  $f$  и  $g$  определяют дальнейшую зависимость  $C$  от времени. Считая  $W_0$  и  $\phi$  неизменными и проинтегрировав уравнение (2.1), получим

$$C = \frac{W_0}{\phi} (e^{\phi t} - 1). \quad (2.2)$$

При  $\phi < 0$  преобладают реакции обрыва и  $C$  стремится к стационарному значению  $-W_0/\phi$ , при  $\phi > 0$  преобладают процессы разветвления и  $C$  нарастает экспоненциально со временем.

Различие в поведении системы в этих двух предельных случаях значительно. В первом случае протекает стационарная цепная реакция, скорость которой определяется балансом между скоростями иницирования и обрыва. Во втором случае цепная реакция непрерывно ускоряется практически до полного расходования исходных веществ. В условиях, когда разветвление является существенной частью всего цепного механизма реакции, концентрация носителей цепи достигает значений  $10^{-9} - 10^{-7}$  моль/см<sup>3</sup>, при которых и может происходить быстрая реакция. Такие значения концентраций активных центров могли бы быть термодинамически совершенно недостижимы независимо от исходных реагентов, если бы не параллельное образование более стабильных продуктов в ходе разветвленного цепного процесса, которое и снимает это термодинамическое ограничение. Когда  $f$  и  $g$  порядка  $10^5$  с<sup>-1</sup> и отличаются друг от друга не более чем на 1%, что соответствует результирующему значению  $\phi$  около  $10^3$  с<sup>-1</sup>, такая разность между  $f$  и  $g$  заметно сказывается на поведении реакции. При  $\phi > 0$  реакция протекает как взрывная, при  $\phi < 0$  реакция гораздо медленнее, даже если переход от отрицательных значений  $\phi$  к положительным может быть достигнут при очень малых изменениях внешних условий протекания реакции.

Для реакции водорода с кислородом основной механизм быстрого цепного разветвления можно считать твердо установленным. Он состоит из следующей последовательности бимолекулярных стадий:



Атомы H и O и радикалы OH являются активными центрами. В реакциях (a) и (b) образуется по два активных центра на один исчезнувший в реакции. В рассмотренной ранее тримолекулярной реакции (f) атома водорода с молекулой кислорода образуется сравнительно мало активный радикал HO<sub>2</sub>, что приводит к обрыву цепей.

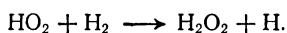
### д) реакции при высоких температурах

Одним из наиболее существенных параметров, сильно влияющих на скорость цепной реакции, является начальная температура. Изучение реакций водорода с кислородом проведено в ударных трубах для широкого диапазона изменения температур от 1000 до 3000 К. Внутри этого диапазона температур имеется несколько областей, характеризующихся изменением механизма реакции. Такие области присущи и другим цепным процессам.

Прямое влияние повышенных температур на протекание реакции объясняется изменением термодинамических соотношений между исходными реагентами, промежуточными частицами и продуктами. Реакции диссоциации малых молекул сопровождаются увеличением числа частиц в системе. Они все эндотермичны, но для них характерно положительное изменение энтропии порядка 30 кал/(моль·град) на одну дополнительно образовавшуюся молекулу. Свободная энергия  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ , отнесенная к стандартным условиям, меняется от больших положительных до больших отрицательных величин при росте температуры. Для системы водород — кислород перекись водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  стабильна (не распадается на  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ ) только до температур порядка 1300 К при парциальных давлениях около одной атмосферы. Малоактивный радикал  $\text{HO}_2$  с энергией связи 47 ккал/моль начинает заметно распадаться на  $\text{H}$  и  $\text{O}_2$  при температурах выше 2000 К, что является обратным процессом для реакции обрыва. При температурах 2500—3000 К происходит уже распад  $\text{H}_2\text{O}$ , а затем и двухатомных продуктов распада  $\text{H}_2\text{O}$ . При таких высоких температурах значительно уменьшается экзотермичность реакции и реальный прирост температуры становится существенно меньше максимально достижимого в процессе адиабатического горения.

Константы равновесия реакций диссоциации (выраженные в атмосферах) стремятся к очень большим значениям при возрастании температуры, в то время как для реакций с сохранением числа частиц (например, реакции продолжения цепей в системе водород — кислород) константы равновесия приближаются к единице. Влияние разности энергий при этом уменьшается, и конечное изменение энтропии достигает значений порядка нескольких кал/(моль·град). В сочетании с очень высокими концентрациями активных центров, которые накапливаются в процессе нестационарного разветвления, это приводит к тому, что стадии продолжения цепей оказывают гораздо большее влияние на течение всей цепной реакции, чем при низких температурах или в квазистационарных условиях.

Высокотемпературный режим реакций характеризуется некоторыми дополнительными кинетическими особенностями, кроме большой и нестационарной скорости реакции, возникающий из-за аррениусовской зависимости констант скоростей стадий зарождения и продолжения цепей (включая и разветвление) от температуры. Поскольку все величины  $E_{\text{акт}}/RT$  уменьшаются с ростом температуры, сильно эндотермические реакции инициирования, такие, как диссоциация  $H_2$ , становятся существенными по сравнению с менее эндотермическими стадиями, которые могут иметь меньшие предэкспоненциальные множители или протекать с участием частиц, концентрация которых мала. Диссоциация водорода экспериментально изучалась в ударных волнах при температурах выше 2300 К [12]. Однако процесс диссоциации водорода скорее можно считать реакцией размножения носителей цепи, а не просто реакцией инициирования. Последняя представляет собой первоначально необходимую стадию для нестационарного режима протекания реакции водорода с кислородом при температурах 1000—3000 К. При повышенных температурах возможны и другие стадии продолжения цепей с более высокими энергиями активации. Именно они и ответственны за резкие изменения цепного механизма и могут более прямым путем приводить к стабильным продуктам. Эти изменения не очень характерны для реакции водорода с кислородом, где число возможных химических частиц ограничено, но они важны для цепного механизма окисления углеводородов, поскольку в таких системах возможно очень большое разнообразие продуктов неполного окисления. Даже для сравнительно простой системы  $H_2-O_2$  можно записать продолжение цепи через радикал  $HO_2$ :



Энергия активации этой реакции значительно выше, чем для процессов продолжения и разветвления, но сама реакция может играть заметную роль при высоких температурах.

Отношения констант скоростей, наиболее существенных для прямого цепного механизма, рассмотренного выше, приближаются к единице, когда температура превышает 1000 К. Ниже этой температуры реакция (а), имеющая более высокую энергию активации, определяет скорость всей реакции, даже при избытке молекулярного кислорода, а концентрация атомов водорода значительно выше концентрации других активных центров. В условиях самоускорения реакции при такой относительно низкой температуре для концентрации атомов О и радикалов ОН удовлетворительно выполняется квазистационарное приближение, в то время как концентрация атомов водорода, ответственных за цепное разветвление, нестационарно растет и определяет кинетику цепной реакции! Такое замечательное упрощение кинетики

реакции, как квазистационарное приближение, уже нельзя использовать при некотором увеличении температуры которое отвечает оптимальным условиям исследований в ударных волнах.

#### е) стехиометрия разветвленных цепных процессов

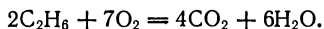
Не только высокая скорость, кинетический порядок стадий продолжения и обрыва цепей, повышенные температуры, необходимые для протекания реакции, но и стехиометрические соотношения имеют характерные особенности, присущие взрывным ускоряющимся цепным процессам типа реакции водорода с кислородом. Как мы уже видели, для максимально быстрого развития цепей необходимы исключительно высокие (по сравнению с равновесными) концентрации активных центров. При исследовании трехстадийного цепного механизма, составляющего основу разветвленной реакции водорода с кислородом, оказалось, что протекание реакции по этому механизму имеет явно выраженные и довольно простые стехиометрические закономерности. Скорость реакции водорода с кислородом на ранних стадиях прогрессивно нарастает, и реакции обрыва не успевают существенно влиять на величину скорости и состав продуктов. Полная реакция  $H_2$  с  $O_2$  формально описывается уравнением



Видно, что только бимолекулярными стадиями, рассмотренными ранее, невозможно объяснить уменьшение полного числа частиц (две вместо трех). Поэтому для описания полной реакции между водородом и кислородом при температурах ниже 3000 К необходимы тримолекулярные реакции рекомбинации. После начала цепного воспламенения имеет место отклонение реакции от квазистационарного режима и расходование реагентов не приводит сразу к образованию стабильных конечных продуктов. Полную реакцию можно разделить на последовательные стадии. В первой стадии развитие цепной реакции сопровождается отклонением от термодинамического равновесия из-за неполного превращения исходных реагентов в продукты. Атомы и радикалы OH, которые являются активными промежуточными частицами и возникают в больших количествах в ходе процесса, должны постепенно превращаться в стабильные продукты во второй стадии реакции.

Такая стадийность протекания реакции присуща в той или иной степени не только реакции водорода с кислородом, но и другим быстрым цепным реакциям, изученным в ударных трубах. Наиболее яркой характеристикой этого явления служит измеряемая экспериментально сверхравновесная концентрация какого-либо активного центра или промежуточного продукта.

Еще одна принципиальная и достаточно общая особенность реакции водорода с кислородом заключается в том, что накопление избытка активных центров в начальной стадии не сопровождается заметным изменением общего количества молекул. Более общими и соответственно более сложными являются нестационарные реакции при высоких температурах, когда образование цепных центров поддерживается за счет реакций диссоциации. Диссоциация одного или нескольких нестабильных промежуточных веществ в одном из циклов цепной реакции увеличивает число активных центров и приводит к разветвлениям. Во многих цепных процессах, особенно в случае окисления углеводородов кислородом, при полном протекании реакции происходит увеличение конечного числа молекул, например



Для образования СО и цепных центров Н, О, ОН еще большее значение приобретают реакции диссоциации. Сверхравновесная концентрация частиц при разветвленном цепном воспламенении в таких системах часто реализуется за счет образующихся промежуточных веществ, которые не связаны простыми стехиометрическими соотношениями с исходными реагентами, как это имеет место для системы водород—кислород.

#### **ж) выводы**

Таким образом, мы кратко рассмотрели основные принципы теории цепных процессов, а также применение методов физической химии для описания быстрых реакций при повышенных температурах. Наш обзор быстрых цепных реакций ограничен чисто качественным анализом, и количественное описание процессов проведено только для некоторых параметров. Наиболее полное развитие этих идей произошло в середине 50-х годов в связи с началом широкого экспериментального изучения быстрых реакций, что позволило получить и интерпретировать большое число экспериментальных фактов. Применение принципа квазистационарности и других удобных и сравнительно простых математических упрощений помогло в оценке и понимании физического смысла нестационарного режима воспламенения, сверхравновесных концентраций активных центров и стадийности протекания быстрых реакций. Экспериментальные данные детально рассмотрены в разд. 2.2 и 2.3.

#### **2.1.2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ БЫСТРЫХ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

Для изучения кинетики быстрых реакций необходимы методы, которые могут с необходимым разрешением во времени обеспечить высокую чувствительность измерений химического со-

става смеси и непрерывный контроль за изменением условий протекания реакции. Основные условия при исследовании газофазных реакций — полная информация о термическом состоянии среды и точное определение времени. Объектом экспериментального исследования при протекании макроскопической, с самого начала необратимой, реакции является некоторая ограниченная последовательность порций газа, находящихся при общих начальных условиях. Регистрируются последующие изменения в ходе реакции, причем начало этих изменений определяется скоростью самой реакции. Кроме того, очень важно, чтобы условия реакции можно было легко контролировать и варьировать в широком диапазоне. В этом разделе мы рассмотрим и сравним три метода, нашедших широкое применение при изучении реакций в системе водород—кислород и существенно обогативших наши знания о кинетике не только этой реагирующей системы, но и многих других, подобных ей.

#### **а) ударные волны в трубах**

Как будет видно из дальнейшего сравнения, ударные волны, генерируемые в газах при разрыве диафрагмы в ударной трубе, имеют много преимуществ перед другими методиками для решения рассмотренных выше задач. Ударные волны необратимо сжимают газовую смесь, значительно повышая температуру, плотность, давление и удельную энтальпию. Уравнения сохранения массы, энергии и импульса и уравнение состояния позволяют получить однозначную связь между измеряемой скоростью ударной волны и параметрами газовой смеси. За падающей ударной волной газовая смесь движется вдоль трубы. Это движение поддерживается истечением расширяющегося газа из камеры высокого давления, выполняющего роль поршня. Когда падающая ударная волна достигает торца ударной трубы, происходит ее отражение, и роль поршня выполняет уже торец трубы. Поток, ускоренный в падающей волне, резко тормозится, и дважды сжатый газ приходит в стационарное состояние.

Толщина фронта ударной волны очень мала (порядка нескольких длин свободного пробега) и определяется расстоянием, на котором устанавливается термическое равновесие по поступательным и вращательным степеням свободы. Фронт падающей ударной волны уже на расстоянии в несколько диаметров ударной трубы от диафрагмы является достаточно плоским и перпендикулярным к стенкам ударной трубы. Типичное значение кривизны фронта волны — около десятых долей миллиметра на 10 см диаметра. Фронт отраженной ударной волны в начальный момент времени также будет плоским.

Ударные волны распространяются со сверхзвуковой скоростью. Типичные значения скорости ударной волны для «обыч-

ных» газов лежат в диапазоне приблизительно 0,5—4 мм/мкс. Скорость ударной волны постоянна практически по всей длине секции наблюдения, что проверяется соответствующими измерениями. Таким образом, последовательные слои исходной смеси газа испытывают одинаковые воздействия ударной волны и имеют соответственно одинаковые условия протекания реакции, которая инициируется прохождением ударной волны.

Рассмотрим некий почти плоский объем в поперечном сечении ударной трубы, предназначенный для наблюдения за степенью химических превращений. Порции газа, ударно-сжатые в различные начальные моменты времени и, следовательно, находящиеся на разных расстояниях от фронта ударной волны, проходят последовательно через это сечение. Обычные значения пространственного и временного разрешения связаны между собой и определяются «толщиной» плоского слоя в сечении наблюдения и составляют 1 мм и несколько микросекунд соответственно. При экспериментах в отраженных ударных волнах можно считать, что развитие реакции измеряется в одном и том же покоящемся объеме газа, а при измерениях за падающей волной объемы реагирующего газа последовательно проходят через сечение наблюдения.

Из сказанного выше ясно, что метод ударной трубы существенно отличается от метода исследований в стационарном потоке, хотя общим для них является связь пространственного и временного разрешения. Разница заключается в том, что при исследованиях в стационарном потоке экспериментатор может осуществить пространственное сканирование зоны реакции практически за любое удобное ему время. Поскольку ударная труба — импульсная установка, временное и пространственное разрешение следует непосредственно учитывать при выборе оптимального отношения сигнал/шум.

## **б) физические явления в ударных трубах**

Изучение быстрых реакций в ударных трубах основано на простых физических явлениях. Некоторые из них полезны для исследования, а другие только затрудняют его. Как только в каком-либо сечении за ударной волной начинает происходить химическая реакция, там сразу возникают градиенты температуры, концентрации и меняется скорость потока. Но поскольку процессы переноса (диффузия, теплопроводность и вязкость) чрезвычайно медленны по сравнению с околосвуковыми скоростями потока за волной, их влияние на зону реакции можно не учитывать. Даже очень большие градиенты во фронте ударной волны не уширяют до макроскопических величин толщину фронта. Охлаждение смеси из-за потери энергии путем излучения не-



значительно при температурах, представляющих интерес для химических исследований.

Полное термодинамическое равновесие за ударной волной (без учета химической реакции) устанавливается по окончании процессов поступательной, вращательной и колебательной релаксации. Для поступательной и вращательной релаксации необходимо от нескольких до десятков соударений. Колебательная релаксация молекулярных газов происходит медленнее. Времена установления равновесия по колебательным степеням свободы могут быть легко и просто измерены в ударных трубах. В некоторых случаях процесс колебательной релаксации может происходить одновременно с химическими изменениями. Например, если азот, время колебательной релаксации которого максимально для двухатомных газов, является просто инертным разбавителем исследуемой смеси газов, то температура и плотность смеси будут сильно зависеть от колебательной релаксации азота. Процессы релаксации и заселения электронно-возбужденных состояний достаточно быстры и не играют существенной роли по крайней мере в области температур, где ионизация незначительна, поскольку энергия электронного возбуждения для большого числа простейших молекул и атомов очень велика, а соответственно заселенность этих уровней пренебрежимо мала.

Быстрые реакции, происходящие за время существования стационарного потока за ударной волной, не удастся исследовать традиционными методиками с механическими элементами. Кроме очевидных трудностей из-за смешения разных порций реагентов, полученных при отборе проб в ходе реакции для химического анализа, имеются более существенные затруднения, связанные с возможными термохимическими изменениями в такой процедуре. Эффекты охлаждения или разогрева системы можно количественно определить с помощью стационарных уравнений сохранения для ударной волны, но они могут быть так велики, что станет невозможным выравнивание температуры посредством теплопроводности. Поэтому при исследовании быстрых реакций в ударных трубах исходную смесь разбавляют инертным (чаще всего одноатомным) газом, что позволяет изучать реагирующие системы с большим тепловым эффектом.

Обычно все экзотермические реакции, в особенности реакция водорода с кислородом, в той или иной степени сами влияют на газодинамическое состояние потока за ударной волной. Нарушается ламинарность и одномерность течения, что, вообще говоря, сразу осложняет интерпретацию результатов измерений. Энергия, выделяющаяся в ходе реакции, может частично пойти на образование неконтролируемых газодинамических возмущений, которые способны вызвать необратимые превращения. Все эти явления могут привести к изменениям в макроскопической

структуре фронта ударной волны подобно тому, как это происходит в процессе распространения газовой детонации. В системах с незначительной экзотермичностью искажения возможны только в зоне самой химической реакции, а нестабильность будет иметь достаточно скрытый характер. Эндотермические реакции в отличие от экзотермических постоянно отбирают энергию у ламинарного потока за ударной волной, не искажая его структуры. Разбавление экзотермичной смеси инертным газом приводит к заметному подавлению явных нестабильностей и уменьшению возможных изменений температуры. Сохраняя постоянным отношение разбавителя к реагирующей добавке, можно путем понижения плотности также свести к минимуму образование газодинамических нестабильностей. В таком случае это сопровождается уменьшением скорости реакции и расширением зоны выделения энергии. Следовательно, варьируя степень разбавления реагирующей смеси инертным газом и рабочее давление смеси, можно измерять скорость химических реакций в экзотермических системах, не нарушая одномерности и стационарности ударной волны. Для изучения реакций с большой экзотермикой существуют специальные методы исследований в ламинарном потоке за ударными волнами [13].

Поток за фронтом ударной волны испытывает воздействие сил трения между пограничными слоями газа и стенками ударной трубы. Рост пограничного слоя газа за фронтом ударной волны обусловлен взаимодействием со стенкой из-за вязкости и теплопроводности, что приводит к изменению параметров газа по сечению трубы. Постепенное уменьшение интенсивности ударной волны в зависимости от пройденного расстояния также объясняется развитием пограничного слоя. Обычно изменение условий во фронте ударной волны в сравнении с рассчитанными по стационарной одномерной теории велико на больших расстояниях от фронта волны, и для данного расстояния отклонения значительнее при низких рабочих давлениях. Эти явления, важные для кинетических исследований, в настоящее время довольно подробно изучены, причем предложены критерии для учета их влияния на экспериментальные результаты [4]. Достаточно отметить, что в ранних кинетических работах, включая и исследование реакции водорода с кислородом, никаких поправок на неидеальность течения не делалось. В той или иной степени такая коррекция необходима для всех изученных систем. Повышение рабочих плотностей, являющееся результатом разбавления реагирующей смеси инертным одноатомным газом, благотворно влияет на независимость условий за ударной волной от пристеночных эффектов. Другие аспекты полезного повышения рабочих давлений обсуждались ранее.

В целом возможности, реализуемые в ударных трубах для

проведения контролируемых измерений скорости быстрых реакций, достаточно обширны. Отношения различных реагирующих компонент смеси и инертной добавки можно менять в широких пределах, что позволяет детально исследовать вклад отдельных элементарных стадий в брутто-реакцию. Диапазон температурных изменений также может быть довольно большим, особенно для разбавленных смесей. При исследовании экзотермических реакций накладываются некоторые ограничения на минимальную скорость ударной волны (скорость Чепмена — Жуге), что задает конечную разницу между температурами до и после реакции. Выбирая определенные временные интервалы для наблюдения и варьируя температуру и начальные условия, можно очень просто выделить отдельные элементарные стадии в сложном механизме реакции, найти реакции, определяющие скорость всего процесса, и тем самым контролировать справедливость предложенного механизма и измерить константы скоростей элементарных стадий. Именно такое широкое изменение условий экспериментов позволило плодотворно изучить сложную реагирующую систему водород — кислород.

### **в) пламена**

Горение предварительно перемешанных смесей газов в пламенах является еще одним очень удобным и распространенным способом изучения быстрых цепных реакций при высоких температурах. Так же как и в ударной трубе, параметры в зоне реакции пламени сильно зависят от химических процессов, определяющих скорость выделения энергии. Ниже будет показано, что при детальном изучении структуры пламени можно получить много ценной кинетической информации.

По сравнению с реагирующим потоком в ударной трубе пламена, стабилизированные на горелках, обладают очень важным преимуществом стационарности реакции. Ламинарный, плоский и одномерный поток, получаемый на плоской горелке, чрезвычайно удобен для кинетических измерений по всей длине зоны горения. Исследования, проведенные на плоских горелках на разных расстояниях от ее среза, показали, что обычная структура таких пламен может быть разделена по меньшей мере на три зоны: зону предварительного подогрева газовой смеси, собственно зону реакции и зону сгоревших газов. Последние две зоны представляют наибольший интерес для кинетиков. Одномерный характер потока на расстоянии в несколько сантиметров от горелки, профиль температуры и скорости очень легко поддаются проверке по сравнению с параметрами потока за волной в ударных трубах.

Поскольку скорости горения в пламени относительно малы, многие особенности структуры пламени оказываются сжатыми

и локализованными в непосредственной близости от среза горелки. Даже скорость потока нагретых продуктов реакции редко превышает значения в несколько метров в секунду. Поэтому пространственное разрешение является существенным ограничением во многих кинетических исследованиях быстрых реакций в пламенах. Диапазон возможных характерных времен реакции находится в пределах  $10^{-4}$ — $10^{-1}$  с, что в 100 раз меньше оптимальных значений в ударных волнах. Наиболее ранние и успешные исследования структуры пламени проведены в зоне сгоревших газов, где скорость реакции значительно ниже скорости в основной зоне горения, а сама зона имеет большую протяженность. Анализ информации, полученной из зоны сгоревших газов, упрощается тем, что температуру внутри всей зоны можно считать постоянной, а влияние процессов переноса — минимальным. Кроме того, уже давно установлено, что в таких пламенах давление вдоль всей зоны реакции существенно не меняется.

При изучении пламен низкого давления совсем недавно получены надежные кинетические данные для основной зоны горения. Ширина этой зоны, грубо говоря, обратно пропорциональна давлению. Даже в таких условиях интерпретация данных значительно осложняется из-за наличия больших градиентов температуры и концентрации, а также процессов переноса тепла и вещества, которые влияют на величину измеряемых параметров. Но все же эти эксперименты дают количественные значения констант скоростей и помогают разобраться в газодинамической картине процесса.

Еще одно важное ограничение в исследованиях кинетики реакции по структуре пламени состоит в том, что плоское пламя не является устойчивым в широком диапазоне изучаемых составов смесей. Это существенно уменьшает возможный диапазон варьирования отношения горючее/окислитель и процентного содержания инертного газа-разбавителя и затрудняет получение полной кинетической информации. Как уже отмечалось ранее, для кинетики очень важна свобода в выборе значений именно этих параметров. Поскольку имеется прямая связь между температурой пламени и начальным составом смеси, произвольный выбор экспериментальных условий также ограничен. В методе ударной трубы начальная температура определяется внешним источником, т. е. интенсивностью ударной волны, поэтому температуру и состав смеси можно изменять независимо. Явления неустойчивости при изучении экзотермических реакций в ударных волнах и пламенах по характеру также различаются.

Быстрые реакции в пламенах рассмотрены в другой главе этой книги. Следует отметить, что структура пламен детально изучена в превосходных монографиях [14—16], в которых приводятся наиболее важные результаты исследования некоторых

цепных реакций в пламенах. В разд. 2.3.4 мы остановимся на наиболее значительных кинетических результатах исследования пламен смесей  $\text{H}_2\text{—O}_2$  — инертная добавка, чтобы показать, как эти результаты дополняют кинетическую информацию, полученную в ударных трубах.

### г) область взрывных пределов

Термическая реакция в газовой фазе между водородом и кислородом происходит только при температуре в несколько сотен градусов Кельвина. При температурах выше 1000 К скорость реакции велика. Протекание реакции в диапазоне температур 700—900 К можно контролировать, напуская реагирующую смесь в объем реактора при заданных значениях начальной температуры и давления. В этом температурном режиме существуют два предельных давления  $p$ : порядка 1 мм рт. ст. и порядка 1 атм; они определяют резкую температурную границу  $T_l(p)$  между режимами очень медленного ( $T < T_l$ ) и взрывного ( $T > T_l$ ) протекания реакции. Исследование взрывного предела реакции достаточно просто осуществить для различных составов смесей и начальных условий. Для изучения предельных явлений часто применимы простейшие методики. Предельные явления изучались разными авторами начиная примерно с 1920 г. К настоящему времени накоплено большое количество кинетической информации. С подробными исследованиями в этой области читатель может ознакомиться по монографиям [10, 11, 17, 18].

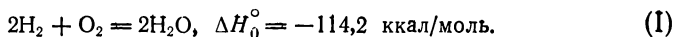
Дадим краткую характеристику пределов. На нижнем, или первом, пределе воспламенения температура  $T_l$  уменьшается от больших значений, соответствующих очень низким давлениям, до минимальной температуры около 700 К, при этом давление порядка нескольких мм рт. ст. Далее она возрастает с одновременным увеличением давления. Эта зависимость известна как верхний, или второй, предел. Область температур и давлений между первым и вторым пределами называется полуостровом воспламенения. Максимальное значение  $T_l$ , равное примерно 900 К, достигается при давлениях в несколько сотен мм рт. ст. При дальнейшем повышении давления до 1 атм и выше опять наблюдается уменьшение  $T_l$ . Таким образом, реализуется третий предел воспламенения. Наличие первого и второго взрывных пределов можно наглядно объяснить в рамках механизма изотермической разветвленной цепной реакции. Соотношения между скоростью разветвления цепей и скоростью их обрыва определяют положение пределов (см., например, разд. 2.11).

В дополнение к предельным параметрам некоторые эксперименты обеспечивают возможность получения кинетических данных о реакции и вне взрывного режима, особенно в области

между вторым и третьим пределами. Вблизи первого предела также можно исследовать наиболее ранние стадии изотермического ускорения реакции до взрыва. Длительность фазы ускорения может меняться от сотых до десятых долей секунды. Эти эксперименты количественно подтверждают экспоненциальный рост скорости реакции и существование периода индукции, в течение которого скорость реакции нарастает экспоненциально от крайне низкого, практически не измеряемого начального значения скорости [10, 19, 20]. Для того, чтобы понять и объяснить отмеченные ранее явления, необходимо рассмотреть полный механизм реакции. Кроме основных процессов (a), (b), (c) и (f) (разд. 2.1.1), в полной схеме нужно учесть роль гетерогенных процессов и биомолекулярных реакций между цепными центрами и продуктами. Анализ такой схемы реакций, температурной зависимости констант скоростей отдельных стадий и общие кинетические законы составляют прочную основу для понимания быстрых реакций водорода с кислородом в ударных волнах и в пламенах.

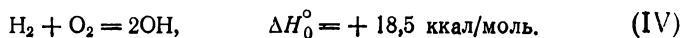
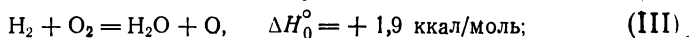
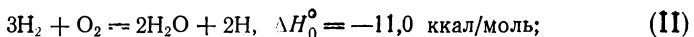
## 2.2. ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ ВОДОРОД — КИСЛОРОД

Скорость реакции водорода с кислородом изучена в ударных волнах в широком температурном интервале. Вода является основным конечным продуктом реакции согласно стехиометрическому уравнению



Атомы O, H и радикалы OH вместе с «остатками»  $O_2$  и (или)  $H_2$  также присутствуют в продуктах реакции при термодинамическом равновесии. Абсолютные равновесные значения концентрации атомов и радикалов неизмеримо малы при температурах около 1000 К, но они постоянно увеличиваются с ростом температуры, хотя и остаются незначительными по сравнению с концентрацией  $H_2O$  до температур 2500 К или выше в зависимости от плотности. Если в реагирующей смеси имеется избыток одного из исходных реагентов ( $H_2$  или  $O_2$ ) по сравнению со стехиометрией, то эти непрореагировавшие молекулы могут оказать определенное влияние на соотношение неосновных продуктов реакции.

Из водорода и кислорода можно образовать четыре основных продукта  $H_2O$ , H, O и OH по реакции (I) и еще по трем независимым стадиям:



Эти стадии можно рассматривать как побочные реакции водорода с кислородом. Равновесные концентрации шести реагирующих частиц определяются отношением начальных концентраций  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , конечной температурой и давлением и могут быть вычислены с помощью констант равновесия реакций (I)–(IV).

Такие конечные стехиометрические соотношения следуют из некоторых экспериментальных наблюдений развития реакции: во-первых, уменьшение полного числа молей и максимальная экзотермичность связана с реакцией (I); во-вторых, расходование  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  и образование  $\text{H}_2\text{O}$  определяются не только реакцией (I); в-третьих, образование промежуточных частиц, когда они могут быть зарегистрированы, предоставляет независимую информацию о ходе реакции, которая помогает определить степень завершенности реакции (I).

Промежуточные частицы  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$  совместно с радикалом  $\text{HO}_2$ , при интересующих нас условиях, играют главную кинетическую роль в процессе превращения исходных реагентов, представленном уравнением (I). Концентрации промежуточных частиц, возникающих в ходе реакции, не ограничены сверху конечными равновесными значениями, обсуждавшимися ранее. Более того, в результате неравновесного режима цепного воспламенения, рассмотренного в разд. 2.1.1, максимальные концентрации промежуточных частиц при температурах между 1000 и 2000 К на несколько порядков превышают равновесные значения. Меняясь в таких широких пределах, концентрации промежуточных частиц являются очень чувствительными индикаторами на протекание полной реакции, выражаемой уравнением (I).

Многие исследователи реагирующей системы  $\text{H}_2\text{—O}_2$  пользуются терминологией теории горения. Поэтому водород называют *горючим*, а кислород — *окислителем*. Начальный состав считается стехиометрическим, если отношение мольных концентраций  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  равно 2 в соответствии с реакцией (I). Если это отношение больше 2, то такие смеси называют *богатыми топливом* (часто просто *богатыми*); если же оно меньше 2, то это *бедные* смеси. В дальнейшем мы будем называть смеси *близкими к стехиометрическим*, если они удовлетворяют неравенству  $1 \leq \text{H}_2/\text{O}_2 \leq 3$ , т. е. эти смеси не так богаты, как того требует стехиометрия реакции (II), и не так бедны, как нужно для реакций (III) и (IV).

### 2.2.1. АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Методы количественной спектроскопии широко применяются в исследованиях на ударных трубах для определения текущих концентраций и кинетической роли промежуточных активных

частиц (свободные радикалы и атомы) в реакции водорода с кислородом при высоких температурах. Особенно это относится к радикалу  $\text{OH}$ , который обнаружен в реакции  $\text{H}_2\text{—O}_2$  в широком диапазоне температур, давлений и начальных отношений  $\text{H}_2/\text{O}_2$ . Кроме того, из шести частиц  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}$  и  $\text{O}$  радикал  $\text{OH}$  единственный, который имеет подходящий спектр электронного поглощения из своего основного состояния. Достаточная интенсивность поглощения  $\text{OH}$  и отсутствие наложения от поглощения других частиц позволяют использовать его для аналитических измерений. Спектр поглощения  $\text{OH}$  расположен в близкой ультрафиолетовой области спектра, где нет атмосферного поглощения, а обычные фотоумножители и фотографические эмульсии имеют оптимальные параметры.

Ультрафиолетовое поглощение радикалов  $\text{OH}$  для количественного определения их концентрации впервые использовано при изучении продуктов горения в пламенах, а уже потом перенесено в работы на ударных трубах. Обычно используемый электронный переход  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_i$  имеет кант наиболее сильной колебательной полосы  $(0, 0)$  на длине волны  $\lambda = 3064 \text{ \AA}$ . В условиях, обычных для горения газов, эта полоса состоит из отдельных линий, ширина каждой — несколько десятых  $\text{см}^{-1}$  из-за уширений Допплера и Лорентца. По причине малого момента инерции молекулы  $\text{OH}$  расстояние между линиями до десятка  $\text{см}^{-1}$ .

Коэффициент поглощения постоянен и велик только в очень узкой центральной части линии. Экспериментальное выделение центра линии при сохранении достаточной интенсивности сопряжено со значительными трудностями в условиях экспериментов на ударных трубах. Метод фотографической спектроскопии применительно к установкам типа ударной трубы очень трудоемок и ненадежен. Эти трудности могут быть преодолены при использовании источника линейчатого спектра в сочетании с фотоэлектрической регистрацией спектра поглощения  $\text{OH}$ . Этот метод обладает гораздо большей аналитической чувствительностью, чем измерения полного поглощения с помощью источника непрерывного спектра и при невысоком спектральном разрешении. Хотя для получения количественных результатов необходимо независимо определить форму линии поглощения и форму линии излучения источника света, метод линейчатого поглощения широко применяется [21].

#### а) источники излучения радикала $\text{OH}$

Излучение  $\text{OH}$ , возбуждаемое в электрическом разряде, само служит источником света. При малой интенсивности электрического разряда в парах воды отдельные линии излучения легко разделяются с помощью монохроматора невысокого разрешения.



Такой источник вполне подходит для фотоэлектрической регистрации поглощения в пламенах. Каскан применил этот метод с разрядом от источника постоянного тока для определения сверхравновесных концентраций ОН в плоских пламенах богатых [22] и бедных [23] водородно-воздушных смесей. Абсолютные концентрации ОН были измерены при использовании параметров спектрального перехода, определенных независимым путем в предположении, что поглощение происходит только в центрах линий. Скорость спада концентрации ОН измерялась в зоне сгоревших газов в почти равновесных условиях и обрабатывалась для определения порядка скорости расходования ОН по отношению к концентрации ОН.

Для получения оптимального отношения сигнал/шум при работе на ударных трубах необходимы более мощные источники света, поэтому приходится идти на некоторые компромиссы. Во-первых, сильный разряд дает очень интенсивные, но в то же время и значительно уширенные линии. Во-вторых, в рабочий участок спектра в пределах щелевой функции монохроматора попадает целая группа линий. Сообщалось [24] об использовании группы узких линий от охлаждаемой, проточной газовой лампы, возбуждаемой высокочастотным разрядом 28 МГц. Экспериментальная установка, схематически представленная на рис. 2.1, с небольшими изменениями применялась в ряде исследований на ударной трубе для изучения образования и расходования ОН в водородно-кислородных системах [25—32]. Работа [25] посвящена измерениям равновесных концентраций ОН и измерению скорости термического распада  $\text{H}_2\text{O}$ . Линейчатый спектр излучения ОН возбуждается в капилляре лампы, содержащей пары  $\text{H}_2\text{O}$  при давлении 0,9 мм рт. ст., импульсом тока в несколько ампер и длительностью 5 мс. Для поддержания постоянного давления в лампе применяется термостатированный регулятор давления на основе гидратов некоторых солей. Пучок света из анодной области лампы ограничивается щелями, проходит через ударную трубу внутренним диаметром 10,2 см и затем попадает на входную щель термостатированного монохроматора. Окна ударной трубы и собирающие линзы изготовлены из плавленого кварца. Излучение, выделенное монохроматором, попадает на фотоумножители для ультрафиолетовой области спектра.

Набор чувствительных тепловых и пьезоэлектрических датчиков, расположенных на известных расстояниях друг от друга, точно фиксирует движение фронта ударной волны вдоль секции оптических измерений ударной трубы. С помощью этого набора датчиков измеряется скорость ударной волны и осуществляется синхронизация импульсной лампы и осциллографа для записи временной зависимости выходного сигнала фотоумножителя. Па-

раметры за ударной волной вычисляются по измеренной скорости ударной волны. Соотношение между концентрацией радикалов  $\text{OH}$  и поглощением света от источника излучения достаточно простое, хотя и имеются некоторые вычислительные

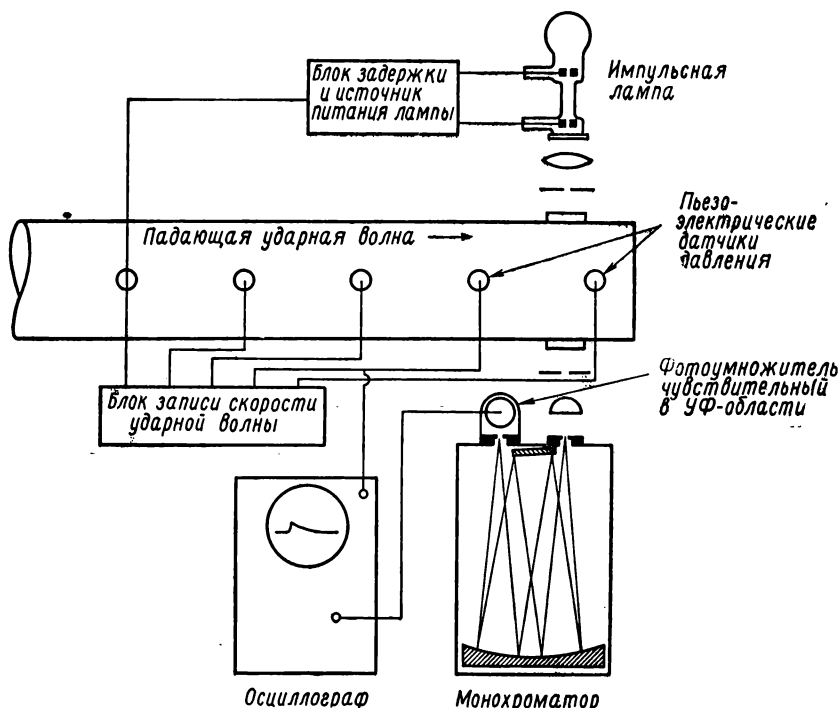


Рис. 2.1. Схема экспериментальной установки для изучения реакции водорода с кислородом на ударной трубе [25—32] по регистрации концентрации радикалов  $\text{OH}$ .

трудности и связанная с ними неопределенность, которые будут рассмотрены позднее. Опыты показали, что интенсивность излучения нагретого равновесного или реагирующего ударно-сжатого газа пренебрежимо мала по сравнению с мощностью источника излучения при всех условиях вплоть до температур 3200 К.

#### б) профиль концентрации $\text{OH}$ в реакции $\text{H}_2\text{—O}_2$ при высоких температурах

Осциллограмма линейчатого поглощения  $\text{OH}$  в реагирующей системе водород — кислород при большом избытке аргона представлена на рис. 2.2. Сигнал поглощения показывает изменение концентрации  $\text{OH}$  в зависимости от времени. Через некоторое

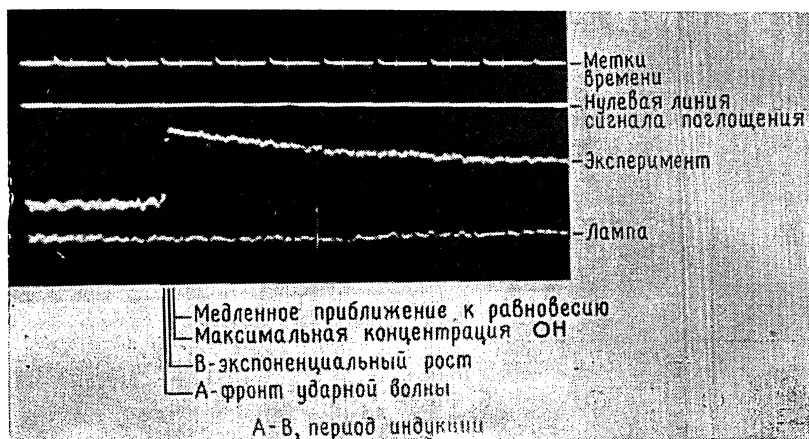


Рис. 2.2. Экспериментальная запись поглощения радикалов OH (3064 Å) за ударной волной в смеси 1,0%  $\text{H}_2$  — 2,0%  $\text{O}_2$  — 97,0% Ar.

Начальное давление: 100 мм рт. ст. Средняя температура в зоне реакции: 1601 К. Скорость ударной волны: 1,215 км/с. Метки времени через 100 мкс. Пропускание увеличивается вниз от нулевой линии. Развертка времени слева направо.

время после прохождения ударного фронта (для данного опыта задержка примерно 50 мкс) происходит резкое нарастание концентрации OH. Концентрация OH проходит через максимум и затем медленно спадает. В этом опыте сигнал поглощения не достигает нулевого уровня в течение времени наблюдения.

Длительность периода индукции, характеризующая начальную стадию реакции  $\text{H}_2$ — $\text{O}_2$  при высоких температурах, впервые измерялась и систематически исследовалась в диапазоне времен менее 1 мс именно методом поглощения [26]. Существование периода индукции можно было предвидеть исходя из теорий разветвленных цепных реакций и предельных взрывных явлений. Попытка обнаружить период индукции за фронтом детонации в смеси  $\text{H}_2$ — $\text{O}_2$  не увенчалась успехом [33—35]. В пламенах период индукции не имеет отчетливых границ, поскольку температура в зоне подогрева не постоянна. С использованием специальных методов в широком диапазоне начальных условий при изучении воспламенения смеси  $\text{H}_2$ — $\text{O}_2$  в ударных волнах длительность периода индукции стала наиболее легко измеряемой характеристикой этой системы. Однако получение достаточно определенной, детальной кинетической информации на основании только этих измерений сопряжено с некоторыми трудностями.

Кинетическая природа медленного расходования промежуточных радикалов в реакции  $\text{H}_2$ — $\text{O}_2$  изучена в пламенах в

50-х годах. После 1964 г. получено большое количество кинетической информации из спектроскопических измерений поглощения ОН в ударных волнах. В работах [28—32] проведен анализ скорости расхождения радикалов ОН после максимума их концентрации. Для надежных кинетических измерений необходимо знать абсолютную концентрацию радикалов ОН, что достигается тщательной калибровкой системы измерения линейчатого поглощения ОН. Между тем полуколичественная интерпретация режима, в котором концентрация радикалов ОН сверхравновесна и имеет максимум, привела к установлению единого механизма быстрой реакции при высоких температурах и создала основы для сравнения результатов исследований на ударных трубах с помощью других методов в самом широком диапазоне изменения температуры и давления [27].

### в) калибровка поглощения ОН

Точное количественное определение концентрации ОН в широком диапазоне рабочих условий по изменению сигнала поглощения достаточно сложно. Измеряемый фотоумножителем ток пропорционален коэффициенту пропускания  $T_R$ , который связан с интенсивностью падающего излучения  $I_\nu^0$  через зависящий от частоты коэффициент поглощения  $P_\nu$  посредством выражения

$$T_R = \frac{\int I_\nu^0 \exp(-P_\nu) d\nu}{\int I_\nu^0 d\nu}. \quad (2.3)$$

Вклад в величину  $P_\nu$  отдельной линии поглощения, который можно обозначить  $P_\nu^{(l)}$ , зависит от функции распределения  $N_l/N_0$  и связан с полной концентрацией радикалов ОН через интеграл

$$\int P_\nu^{(l)} d\nu \sim N_l. \quad (2.4)$$

Форма контура каждой линии определяется суммарным действием теплового (эффект Доплера) и ударного (эффект Лорентца) уширений. Последнее уширение зависит не только от температуры, но и от состава смеси газов и полного давления. Однако, если функция распределения  $N_l/N_0$  отвечает тепловому равновесию, для каждого набора перечисленных факторов можно определить единственную взаимосвязь между величинами  $T_R$  и [ОН]. При изучении реакции водорода с кислородом в ударных волнах в термически достижимых условиях за время наблюдения за ходом реакции не замечено значительных отклонений от равновесной функции распределения по вращательным уровням

для нулевого колебательного уровня основного электронного состояния радикала  $\text{OH}^*$ ).

Для количественных спектроскопических измерений концентрации радикалов  $\text{OH}$  в ударных волнах обычно выбираются группы линий с малыми вращательными квантовыми числами от 1 до 10, поэтому в диапазоне температур 1000—3000 К относительная заселенность  $N_i/N_0$  некоторых линий должна увеличиваться, а других — уменьшаться с изменением температуры. В результате эффективный коэффициент поглощения

$$\epsilon_{\text{эфф}} = -([\text{OH}] \cdot L)^{-1} \lg T_R \quad (2.5)$$

слабо зависит от температуры и задает связь между величинами  $[\text{OH}]$ ,  $T_R$  и длиной поглощающего слоя  $L$ . Значение  $\epsilon_{\text{эфф}}$  при фиксированной величине  $L$  сильно зависит от самой концентрации  $\text{OH}$  из-за непостоянства значения  $P_\nu$  во всем используемом спектральном интервале. Закон Ламберта — Бера, который при постоянном значении  $\epsilon$  предполагает экспоненциальную зависимость поглощения от  $[\text{OH}] \cdot L$ , не выполняется при низких значениях  $T_R$ . Наблюдаемая зависимость поглощательной способности  $A = -\lg T_R$  от произведения  $[\text{OH}] \cdot L$  представлена на рис. 2.3. Вначале она имеет крутой наклон, который затем уменьшается по мере насыщения наиболее сильных спектральных компонент поглощения. Как видно из рис. 2.3, конкретный вид кривой поглощательной способности зависит от температуры, давления, состава смеси, а также от спектрального состава источника света.

Самые ранние измерения кривых поглощения  $\text{OH}$  проведены при изучении смесей  $\text{H}_2\text{O}-\text{Ag}$  и  $(2\text{H}_2 + \text{O}_2) - \text{Ag}$  в отраженных ударных волнах при температуре около 2830 К с использованием расчетных равновесных значений концентраций образующихся в реакции радикалов  $\text{OH}$  в диапазоне  $10^{-8}$ — $10^{-7}$  моль/см<sup>3</sup> [25]. Затем для исследования влияния давления и состава смеси на поглощение проделаны эксперименты при температурах 1400—2000 К с различными источниками света [36, 37]. Совершенно очевидно, что все эти измерения на ударных трубах проведены при стационарной или близкой к стационарной концентрации  $\text{OH}$  в условиях, когда абсолютное значение концентрации радикалов  $\text{OH}$  могло быть рассчитано термодинамически или какой-либо другой надежной методикой.

Связь такой эмпирической калибровки с количественной теорией спектрального анализа находилась с помощью двух различных источников света. Спектральное распределение интен-

---

\*) В работах [73, 107] показано, что колебательная температура радикалов  $\text{OH}$  в периоде индукции реакции водорода с кислородом примерно вдвое превышает поступательную температуру. — *Прим. ред.*

сивности этих источников определялось многократным фотографированием на спектральные пластинки с высоким разрешением, причем одновременно рассчитывалось  $T_R$  по уравнению (2.3) с учетом значений вероятности перехода, или силы осцилляторов, температуры поглощающих частиц и фактора уширения линий [36]. Поскольку источники света имеют непрерывный спектр

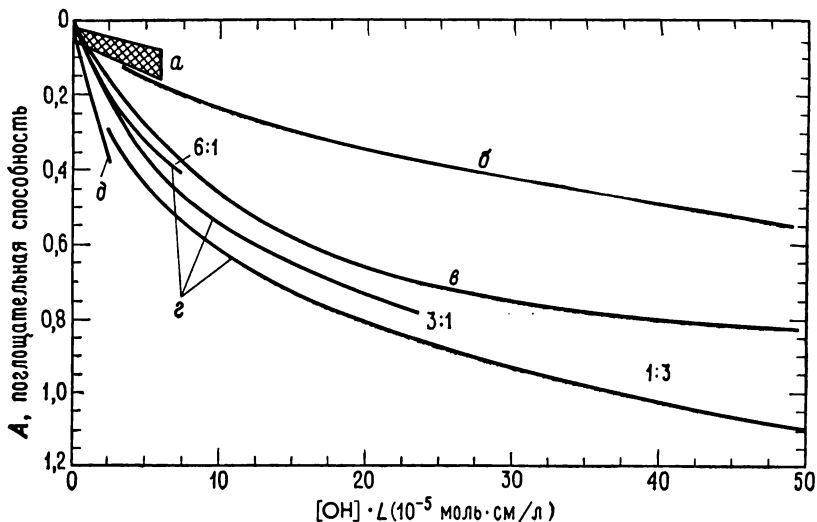


Рис. 2.3. Зависимость поглощательной способности от оптической плотности по данным измерения поглощения радикалов  $\text{OH}$  в ударных волнах.

$a$  — заштрихованная область — приблизительный диапазон значений поглощательной способности и оптической плотности, полученный с висмутовой резонансной лампой;  $\theta$  — данные по поглощению радикалов  $\text{OH}$  при фотографической [48] и фотоэлектрической [47] регистрации поглощения с источником непрерывного излучения; в работе [48] поглощение измерено в центрах линии при известной щелевой функции; результаты [47] не представлены на рисунке из-за недостаточного масштаба по оси абсцисс (оптическая плотность равна  $75 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{см} / \text{л}$ ), но описываются одной зависимостью с данными работы [48];  $\epsilon$  — полужемпирическая зависимость, полученная [37] при изучении рекомбинации в среде аргона со средними значениями температуры и давления 1520 К и 5,1 атм соответственно;  $\epsilon$  — данные [32], полученные в характерном для рекомбинации диапазоне температур и давлений для смесей  $\text{H}_2\text{—O}_2\text{—Ar}$ ; 6:1, 3:1 и 1:3 относятся к значениям начального отношения  $\text{H}_2/\text{O}_2$ ;  $\delta$  — эмпирическая зависимость [24] для смеси 1%  $\text{H}_2\text{—O}_2\text{—98% Ar}$  при температуре 1300 К.

в области поглощения линий  $\text{OH}$ , излучение, не поглощаемое линиями  $\text{OH}$ , является паразитным и сильно снижает точность определения концентрации  $\text{OH}$  с помощью такого метода.

С более современными источниками света, из которых выбирались образцы с наилучшими спектральными параметрами, получены несколько отличающиеся калибровочные кривые образования радикалов  $\text{OH}$  в реагирующих смесях  $\text{H}_2\text{—O}_2\text{—Ar}$  в диапазоне температур 1300—1900 К. В частности, замечено сильное влияние начального отношения  $\text{H}_2/\text{O}_2$  [32], не наблюдавшееся в более ранних работах. Это различие проиллюстрировано на

рис. 2.3, где для сравнения представлены ранние калибровочные кривые в том же диапазоне температур и полных давлений [37]. Отмечалось [37] влияние основного разбавителя — аргона, а не исходных реагентов. На рис. 2.3 также показаны некоторые экспериментальные данные, полученные с другими источниками света и иной регистрирующей аппаратурой, что позволяет сравнивать по чувствительности общие аналитические возможности методик.

### г) висмутовая линейчатая лампа

Для количественного изучения высокотемпературной кинетики реакции водорода с кислородом в ударных волнах также использовались другие оригинальные методы измерения ультрафиолетового поглощения ОН. Для исследования систем  $\text{H}_2\text{—O}_2$ ,  $\text{O}_2\text{—C}_2\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{—O}_2\text{—(CO или CO}_2\text{)}$  в аргоне при низком давлении в падающих ударных волнах во многих работах [38—45] в качестве источника спектра применялась висмутовая резонансная лампа. Длина волны резонансной линии излучения атомов висмута ( $\lambda = 3067,7 \text{ \AA}$ ) совпадает с длинами волн вращательных линий  $R_210$  и  $R_29$  полосы поглощения  $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi (0, 0)$  радикалов ОН. По сравнению с импульсным источником спектра ОН (рис. 2.3) в этом случае эффективный коэффициент поглощения  $\epsilon_{\text{эфф}}$  меньше и хуже воспроизводится, но висмутовая лампа обеспечивает значительно большее отношение сигнал/шум и более высокую чувствительность.

Осциллограммы с записью поглощения ОН в смесях  $\text{H}_2\text{—O}_2$  этим методом аналогичны представленной на рис. 2.2. Различия обусловлены главным образом влиянием низкого полного давления газа на кинетику реакции. После быстрого начального участка роста концентрация ОН достигает максимума и затем держится практически на постоянном уровне в течение всего времени наблюдения. Для стехиометрических смесей этот уровень совпадает с максимальной концентрацией ОН, а для бедных смесей этот уровень реализуется после кратковременного максимума [42]. Для детального кинетического изучения периода индукции [39—41, 43, 44] и природы максимума концентрации ОН [42] Гардинер и сотрудники успешно провели эксперименты при низких давлениях в широком диапазоне начальных составов  $\text{H}_2 : \text{O}_2$ . Относительная концентрация радикалов ОН находилась из экспериментальной записи сигнала поглощения в предположении выполнимости закона Бера, а абсолютная концентрация ОН рассчитывалась с помощью усредненной интенсивности спектрального распределения висмутовой лампы и эмпирической калибровки. Основные результаты этих исследований будут рассмотрены в разд. 2.3.

#### д) источники непрерывного излучения

Для получения количественной информации при изучении реакции водорода с кислородом в условиях, когда концентрация радикалов  $OH$  достаточно велика, также применялся метод поглощения радикалами  $OH$  света от источника непрерывного ультрафиолетового излучения. В работе [46], где использовалась разрядная ксеноновая лампа и монохроматор, длительность периода индукции в смесях  $H_2-O_2-Ag$ , содержащих от 10 до 30% реагентов, измерена по быстрому нарастанию поглощения радикалов  $OH$  после прохождения фронта отраженной ударной волны. Эксперименты проведены при значительно более низких температурах, чем в ранних работах на ударных трубах, т. е. в непосредственной близости от области взрывных пределов.

В работах [35, 47] изучена детонация неразбавленных смесей  $H_2-O_2$  при низком давлении и измерено поглощение  $OH$  (в области 3100 Å) в зоне реакции с использованием непрерывного источника света. Период индукции образования  $OH$  на ранних стадиях реакции обнаружить не удалось, но измерена сверхравновесная концентрация радикалов  $OH$ , предшествующая равновесному состоянию Чепмена — Жуге.

Совсем недавно разработан метод многократного импульсного фотографирования спектров поглощения, не уступающий по чувствительности методу линейчатого поглощения. С его помощью успешно еще раз измерена скорость образования  $OH$  при распаде паров воды в ударных волнах [48]. Значения полного поглощения  $A$ , определенные с помощью известной инструментальной щелевой функции, усредненной для нескольких линий, представлены на рис. 2.3.

#### е) абсорбционная спектроскопия других промежуточных частиц

Для измерения концентраций атомов  $H$  и  $O$  [12, 49] разработаны и успешно применяются методы линейчатого поглощения. По существу они практически не отличаются от описанного выше метода измерения концентрации  $OH$ . Разрешенные резонансные переходы атомов находятся в вакуумном ультрафиолете. В ударных трубах для определения концентрации атомов водорода используется поглощение в лаймановской  $\alpha$ -линии на длине волны 1215 Å, что обеспечивает чувствительность по отношению к атомам водорода порядка  $10^{-12}$  моль/см<sup>3</sup>. Метод линейчатого поглощения не применялся для исследования смесей  $H_2-O_2$ , близких к стехиометрии, но с успехом использовался при интерпретации результатов измерений скорости образования атомов водорода в цепной реакции  $H_2-O_2$  в смесях  $H_2-Ag$  с небольшими (0,1 и 0,01 %) примесями кислорода [12].



Распад перекиси водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) в ударных волнах исследовался методом абсорбционной спектроскопии на длинах волн 2300 и 2900 Å с использованием непрерывного источника света и монохроматора [50]. Пик поглощения в области 2300 Å приписан радикалам  $\text{HO}_2$ , образующимся в ходе реакции в количествах порядка  $10^{-8}$  моль/см<sup>3</sup> [50, 51]. Хотя радикалы  $\text{HO}_2$  играют важную кинетическую роль в быстрой реакции  $\text{H}_2\text{—O}_2$  в ударных волнах, в условиях высоких температур и низких полных концентраций, которым исследователи уделяли наибольшее внимание, их концентрация чрезвычайно мала, и обычные методы оптической спектроскопии не позволяют зарегистрировать наличие радикалов  $\text{HO}_2$  или перекиси водорода в ударных волнах.

## 2.2.2. ИЗМЕРЕНИЕ ПЛОТНОСТИ В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

Один из наиболее эффективных методов регистрации протекания реакции в ударной волне основан на использовании теплового эффекта химической реакции. В ходе экзотермической реакции происходит расширение смеси и рост ее температуры. Оптические методы позволяют зарегистрировать быстрое расширение даже оптически прозрачных газовых смесей. Отклонение от единицы показателя преломления некоторого объема исследуемого газа однозначно связано с изменением плотности, если газ содержит инертный разбавитель. Изменение химического состава влияет на эту зависимость, но степень такого воздействия может быть определена независимой калибровкой [52, 53]. Поскольку этот метод позволяет регистрировать объемное изменение в потоке за ударной волной, сильное разбавление смеси инертным газом уменьшает чувствительность метода к чисто химическим изменениям.

### а) интерферометрия

Для нахождения распределения плотности за фронтом ударной волны по изменению показателя преломления среды обычно применяется интерферометр Маха — Цендера с импульсным источником света с малым временем высвечивания. Мгновенное распределение плотности в области, примыкающей к фронту ударной волны, получается при фотографировании смещения интерференционных полос через параллельные оптические стекла в боковых стенках прямоугольной секции ударной трубы. Интерферограммы охватывают расстояние в несколько сантиметров как вдоль, так и поперек ударной трубы. На них регистрируется профиль ударной волны, и, кроме того, они четко показывают наличие или отсутствие каких-либо газодинамических возмущений в потоке за волной, что невозможно зарегистрировать обыч-

ными методами оптической диагностики с узкими щелями или малыми апертурами.

Интерферограммы в очень широком диапазоне изменения состава топливно-кислородных смесей с инертным разбавителем получены в ударных волнах Уайтом и сотр. [13, 54—56]. В сравнительно разбавленных смесях интерферометрические измерения успешно выполнены на обычной ударной трубе постоянного сечения. Главная цель работ этих авторов — исследование структуры зоны реакции в детонационной волне, поэтому основные эксперименты проведены со слабо разбавленными или вообще неразбавленными смесями. В этих смесях плоские ударные волны с интенсивностью, необходимой для кинетических исследований, неустойчивы. Для преодоления этой трудности в ударную трубу помещался клин, образующий прямоугольное сопло сходящейся-расходящейся конфигурации, которое обеспечивало сначала сильное ускорение, а потом сильное замедление фронта детонационной волны [13, 54]. Как показали интерферометрические исследования, цилиндрически расширяющаяся ударная волна на выходе из сопла имеет ламинарную структуру реакционной зоны, и поэтому удалось получить кинетические данные для таких относительно слабо разбавленных смесей.

Характерная интерферограмма для смеси 1,5% водорода в кислороде, полученная на ударной трубе постоянного сечения, представлена на рис. 2.4 [54]. Положение фронта ударной волны легко определяется по резкому смещению интерференционных полос. Непосредственно к фронту ударной волны примыкает область увеличения плотности до максимального значения. Некоторое время плотность остается постоянной, а затем следует область медленного уменьшения плотности до равновесного значения. Можно провести качественное сравнение этой фотографии с изменением поглощения ОН (рис. 2.2) в другой смеси. Плавный рост плотности за фронтом ударной волны объясняется колебательной релаксацией реагентов, главным образом кислорода для данной смеси. На рис. 2.2 этот процесс не проявляется, поскольку поглощение ОН в этот момент времени слишком мало. Окончание области постоянной плотности, как показала качественная интерпретация, согласуется с окончанием периода индукции образования ОН, а последующая область более быстрого уменьшения плотности примерно соответствует моменту, когда наблюдается пик в поглощении ОН. И наконец, область медленного уменьшения плотности связана с медленным приближением концентрации ОН к равновесному значению.

Применение интерферометрического метода позволяет не только отделить зону колебательной релаксации от зоны макроскопической химической реакции, но и проводить систематические измерения длительности периода индукции  $t_i$  в смесях са-



**Рис. 2.4.** Мгновенная интерферограмма, показывающая профиль плотности за фронтом падающей ударной волны в смеси 1,5%  $\text{H}_2$ —98,5%  $\text{O}_2$ .

Ударная волна распространяется справа налево со скоростью 1,412 км/с. Начальное давление: 60 мм рт. ст. Средняя температура в зоне реакции: 1266 К. Увеличению плотности соответствует смещение полос интерференции вверх по интерферограмме.

мого различного состава и непосредственно исследовать максимальные скорости выделения химической энергии при определенных условиях. При сильном разбавлении смесей водорода с кислородом инертным газом и при достаточно низких плотностях, когда за ударной волной зона реакции ламинарна и невозмущена, интерферометрический метод — менее чувствительный индикатор на протекание химической реакции в системе по сравнению с методом поглощения радикалов ОН. Последний весьма удобно использовать на ранних стадиях реакции в периоде индукции и, что очень существенно, на самых поздних стадиях, когда система приближается к равновесию. Нужно отметить, что на относительную чувствительность каждого из этих методов влияет множество факторов. В методе поглощения начальный уровень (нулевая линия поглощения) достаточно постоянен и контролируется в ходе эксперимента до момента прихода фронта ударной волны, в то время как величина постоянной плотности в периоде индукции и конечный равновесный уровень плотности определяются самой ударной волной и, следовательно, являются в некотором смысле неопределенными \*).

#### **б) шпирен- и интерферометрическое фотографирование с разверткой во времени**

Изменение преломляющей способности газа в экзотермической зоне за ударной волной, инициирующей горение системы водород — кислород, также использовано для изучения детона-

\*) Гораздо более полный обзор современных методов измерения плотности в быстрых процессах дан в работе [108] и монографии [109]. — *Прим. ред.*

ционных режимов реагирующих смесей. Отраженные от закрытого конца ударной трубы волны используются для инициирования взрывной реакции за первоначально плоским фронтом ударной волны. Используя узкие продольные окна в ударной трубе и применяя скоростное фотографирование изображения интерферометрической или шлирен-картины, в каждый момент времени можно получить: 1) положение ударной волны как до, так и после отражения; 2) плотность в каждой характерной зоне; 3) образование и развитие волн сжатия от экзотермической объемной реакции вблизи торца трубы. Такая модификация метода измерения плотности с успехом использована для наблюдения самых ранних стадий в периоде индукции, особенно при исследовании очень длинных задержек воспламенения и турбулентных явлений при сравнительно низких температурах и высоких давлениях [57—59].

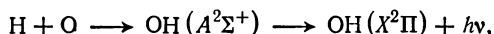
### 2.2.3. ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Пространственное или временное начало развития реакции, так же как и относительное или абсолютное определение степени ее протекания, достаточно часто можно установить, изучая спектр излучения, характеризующий данную реагирующую систему. При высоких температурах и соответствующих значениях концентраций, вероятностей переходов и длины оптического пути интенсивность теплового излучения колебательно- и даже электронно-возбужденных частиц может быть велика. Исследуя временную зависимость интенсивности излучения, можно определить температуру или концентрацию излучающих молекул или атомов в каждый момент времени. Тепловое излучение молекул  $H_2O$  в инфракрасной области спектра является одним из прямых методов исследования протекания реакции водорода с кислородом в ударных трубах при температурах ниже 3000 К. При температурах выше 2500 К имеются определенные возможности использования электронного спектра излучения радикалов  $OH$  в области 3064 Å [43].

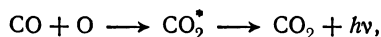
Анализ спектров электронной хемилюминесценции — другой очень чувствительный метод исследования элементарных стадий цепных процессов и реакций горения; при этом обычно получают информацию о реакциях с участием атомов и радикалов, которые вследствие их высокой экзотермичности играют большую роль в процессах горения. Источником хемилюминесцентного излучения служит какой-либо реагирующий компонент смеси. Заселенность верхнего состояния излучающих частиц и, следовательно, интенсивность излучения существенно превышают тепловые равновесные величины, которые можно вычислить, зная полную концентрацию излучающих частиц. Обычно интенсив-

ность хемилюминесценции не пропорциональна концентрации частиц в невозбужденном состоянии. Интенсивность излучения определяется динамикой процессов образования химических компонентов в возбужденных состояниях и их тушением и, таким образом, зависит от концентрации частиц, вступающих в реакцию с образованием возбужденного продукта. Поэтому данный метод полезен для идентификации реакций, приводящих к появлению возбужденных частиц, и для измерения относительной концентрации реагентов, участвующих в этой реакции.

Механизм излучения в случае радиационной рекомбинации атомов и радикалов достаточно хорошо изучен и наиболее полезен для приложений. При образовании новой прочной связи в этом процессе выделяется значительное количество энергии и первоначально возникающая частица может находиться в возбужденном электронном состоянии. Примерами таких реакций, наиболее изученных в работах по исследованию реакции водорода с кислородом, является реакция



приводящая к возникновению характерного ультрафиолетового спектра излучения радикалов OH, и реакция



протекающая в смесях  $\text{H}_2\text{—O}_2\text{—CO}$  и сопровождающаяся практически непрерывным свечением в голубой и близкой ультрафиолетовой областях спектра. Более подробно эти реакции рассмотрены ниже.

### а) инфракрасное излучение $\text{H}_2\text{O}$

Для типичных условий экспериментов в ударных трубах время колебательной релаксации молекул  $\text{H}_2\text{O}$  очень мало по сравнению с радиационным временем жизни колебательно-возбужденных состояний. Поэтому в реакции водорода с кислородом спектр излучения молекул  $\text{H}_2\text{O}$  имеет чисто тепловую природу\*). На осциллограмме (рис. 2.5) показан характерный профиль излучения в области 2,7 мкм (сигнал обусловлен вкладами

\*) Бессмысленно сравнивать время колебательной релаксации  $\tau_{\nu\text{—}T}$  и радиационное время жизни  $\tau_{\text{рад}}$  молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , поскольку главным процессом диссипации колебательной энергии является колебательно-поступательная релаксация. Поэтому неравновесность возникает не из-за близости времен  $\tau_{\nu\text{—}T}$  и  $\tau_{\text{рад}}$ , а в результате протекания экзотермических реакций с образованием возбужденных частиц, в данном случае молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . В работе [110] обнаружено, что при определенных условиях в реакции водорода с кислородом за ударной волной возникает сверхравновесное колебательное возбуждение молекул воды, и рассмотрены возможные элементарные стадии образования молекул. — *Прим. ред.*



Рис. 2.5. Осциллограмма инфракрасного излучения (2,7 мкм) для реакции в смеси 2,0%  $\text{H}_2$ —2,0%  $\text{O}_2$ —96,0%  $\text{Ar}$  [60] за ударной волной.

Излучение увеличивается вниз от нулевой линии. Развертка времени слева направо. Метки времени через 100 мкс. Скорость ударной волны: 1,121 км/с. Начальное давление: 100 мм рт. ст. Средняя температура в зоне реакции: 1435 К. Ширина оптической щели для наблюдения:  $\sim 5$  мм.

от различных мод колебаний  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  и  $2\nu_2$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ). Эксперимент проведен в падающей ударной волне в смеси водорода с кислородом, разбавленной аргоном. Эта осциллограмма получена совсем недавно при изучении кинетики медленного приближения системы к своему равновесному состоянию после первоначального образования высоких концентраций промежуточных реагентов [60]. Пропорциональность между концентрацией молекул воды и величиной сигнала излучения в каждой точке кривой установлена с помощью дополнительных экспериментов, которые показали, что излучающий газ оптически тонок и что излучают только молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и нет излучения других частиц (включая  $\text{OH}$ ).

Момент прохождения фронта ударной волны через сечение наблюдения не фиксируется непосредственно по осциллограмме (рис. 2.5). Начало образования значительной концентрации молекул воды через некоторое время после прохождения ударной волны примерно соответствует окончанию периода индукции. С момента времени, когда сигнал излучения приблизительно равен половине своего конечного значения, наблюдается отчетливо выраженный излом в наклоне сигнала излучения, связанный с переходом от быстрого накопления промежуточных реагентов на режим медленного приближения к равновесию. С помощью независимых экспериментов надежно установлено, что постоянный уровень сигнала излучения при больших временах наблюдения определяется только равновесной концентрацией  $\text{H}_2\text{O}$ . Величина сигнала излучения, характеризующая переход

от быстрой к медленной стадии образования  $\text{H}_2\text{O}$ , также измерялась в работе [60] и в другом независимом исследовании [61] с использованием ИК-области от 4,7 до 10 мкм (колебательная мода  $\nu_2$  и чисто вращательные переходы в  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Пространственное и временное разрешение за ударной волной при использовании эмиссионных методов измерения со щелями обычно хуже, чем при абсорбционных измерениях, из-за влияния всевозможных отражений и рассеянного света на величину сигнала. Поэтому необходима большая величина полезного сигнала для исключения шумовых помех. Как видно из рис. 2.5, временное разрешение на начальных быстрых стадиях роста концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  было недостаточно, зато медленная стадия приближения к равновесию отчетливо проработана. Поскольку изменение сигнала на медленной стадии реакции невелико и конечный уровень полностью определяется условиями равновесия за волной, этот метод в некоторой степени аналогичен методу интерферометрии. Следует отметить, что он уступает по чувствительности методу поглощения радикалов  $\text{OH}$ . Этим способом нецелесообразно исследовать медленные стадии приближения к равновесию в смесях с большим начальным отношением  $\text{H}_2/\text{O}_2$  и при высоких плотностях, так как в этих далеких от стехиометрии (2:1) смесях происходит быстрое и почти равновесное образование воды. Необходимо также быть уверенным в том, что равновесный уровень сигнала излучения достигается за времена наблюдения.

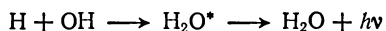
## б) хемилюминесценция $\text{O}-\text{CO}$

Радиационная рекомбинация  $\text{O}-\text{CO}$  впервые обнаружена при изучении пламен [23], а затем с успехом использована в экспериментах по исследованию реакции водорода с кислородом на ударных трубах. Введение небольших добавок окиси углерода служит своеобразным индикатором для количественного определения атомов кислорода. Интенсивность хемилюминесценции прямо пропорциональна произведению  $[\text{O}][\text{CO}]$ , а влияние  $\text{CO}$  на кинетику реакции  $\text{H}_2-\text{O}_2$  минимально и может быть легко учтено. Воздействие окиси углерода на начальную стадию реакции  $\text{H}_2-\text{O}_2$  можно не рассматривать, особенно для смесей с избытком водорода. Рост интенсивности радиационной рекомбинации регистрируется фотоумножителем в выбранном спектральном интервале при соответствующем пространственном разрешении и является очень чувствительным методом определения концентрации атомов кислорода в системе. Этот способ широко применяется для изучения кинетики экспоненциального цепного разветвления в широком диапазоне температур, плотностей и составов смесей [62—67]. На более поздних стадиях эта

же методика регистрирует медленное окисление  $\text{CO}$ , которое подавляется добавками  $\text{CO}_2$  или становится несущественным при быстром удалении активных центров в рекомбинационных стадиях [45].

### в) излучение $\text{OH}$

В отсутствие  $\text{CO}$  или каких-либо других добавок в реакции  $\text{H}_2\text{—O}_2$  наиболее ярко выражено излучение на длине волны 3064 Å, относящееся к электронному переходу  $\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$  радикалов  $\text{OH}$ . При температурах около 2000—2500 К или выше излучение  $\text{OH}$  становится равновесным. При температурах ниже 2000 К интенсивность велика, слабо зависит от начальной температуры и от процессов тушения при столкновениях. Таким образом, ясно, что в этих условиях излучение носит хемилюминесцентный характер [43]. В большинстве экспериментов в ударных волнах при низких плотностях интенсивность хемилюминесценции  $\text{OH}$  мала и встречаются определенные трудности при изучении ее временной зависимости. Кроме того, реакцию  $\text{H}_2\text{—O}_2$  сопровождает слабый непрерывный спектр излучения в области 2200—6000 Å с максимумом около 4500 Å [68]. Появление этого спектра обусловлено присутствием радикалов  $\text{OH}$ . В предположении хемилюминесцентной реакции



получено удовлетворительное объяснение зависимости интенсивности спектра от состава [69]. Тем не менее ультрафиолетовое излучение  $\text{OH}$  использовано в некоторых работах по исследованию смесей  $\text{H}_2\text{—O}_2$  — инертный газ в падающих и отраженных ударных волнах для определения длительности периода индукции [70—72], характерных времен экспоненциального нарастания интенсивности излучения (при определенных предположениях о природе тушителя) [43, 64, 73] и изучения стадии медленного приближения к равновесию при очень низких плотностях [43]. Многие результаты показывают, что интенсивность хемилюминесценции  $\text{OH}$  пропорциональна произведению  $[\text{O}][\text{H}]^*$ .

### г) торцевая методика измерений в отраженных ударных волнах

Характеристическая константа экспоненциального ускорения реакции  $\text{H}_2\text{—O}_2$  (и  $\text{H}_2\text{—CO—O}_2$ ) в конце периода индукции,

\*) В работе [111] тщательно исследована хемилюминесценция в реакции водорода с кислородом. В частности, автор отмечает необходимость более строгого учета сплошного излучения в процессе рекомбинации  $\text{H} + \text{OH} \rightarrow$   
*Прим. ред.*



предшествующего макроскопической реакции, может быть найдена непосредственно из количественных эмиссионных измерений, так как излучение пропорционально экспоненциально нарастающей концентрации одного или большего числа продуктов реакции [62—67, 74]. Как будет показано в разд. 2.3.2, именно эта временная характеристика дает полную информацию о константах скоростей элементарных реакций, определяющих кинетику цепного разветвленного процесса при высоких температурах.

С целью увеличения чувствительности и временного разрешения на самых ранних стадиях реакции предложена [62] следующая методика измерений. Исследования проводятся в отраженных ударных волнах. Свечение из области изотермической реакции между торцом ударной трубы и фронтом отраженной волны регистрируется через большое окно в торце ударной трубы. В течение опыта излучение каждого последовательного слоя газа, нагретого ударной волной, обладает одинаковой для всех слоев экспоненциальной константой роста, за исключением переходной зоны очень слабого свечения вблизи фронта ударной волны. Интегральная величина интенсивности по всему объему излучения имеет точно такую же экспоненциальную зависимость нарастания от времени. Влияние возможных эффектов отражения или рассеяния света от более поздних стадий реакции, сопровождающихся мощным свечением, остается вне времени наблюдения, поскольку данный метод позволяет ограничивать исследование именно на самых ранних стадиях экспоненциального ускорения реакции, если применять окна наблюдения и приемник излучения с большой апертурой. Нужно также отметить, что измерения обычно заканчиваются до того, как их смогут исказить поперечные волны сжатия или ускорение фронта отраженной ударной волны из-за теплового эффекта реакции.

Эта методика впервые использована при изучении экспоненциального нарастания рекомбинационного излучения  $O-CO$  в смесях  $H_2-O_2$  с добавками  $CO$  [62]. Осциллограмма одного из опытов и результирующая логарифмическая зависимость интенсивности сигнала от времени представлены на рис. 2.6. Константа экспоненциального роста  $\phi$  интерпретирована как характеристическая константа скорости роста концентрации атомов кислорода. Кинетические результаты этих экспериментов впоследствии подтверждены с помощью той же торцевой методики, но уже в смесях без добавок  $CO$ . В работе [74] регистрировалось инфракрасное излучение колебательно-возбужденных молекул  $H_2O$ , а в работе [64] — суммарное ультрафиолетовое излучение полос  $OH$  и непрерывного спектра  $H_2O$ . В аналогичных условиях по температуре и концентрации реагентов найдено, что характеристическая константа скорости экспоненциального на-

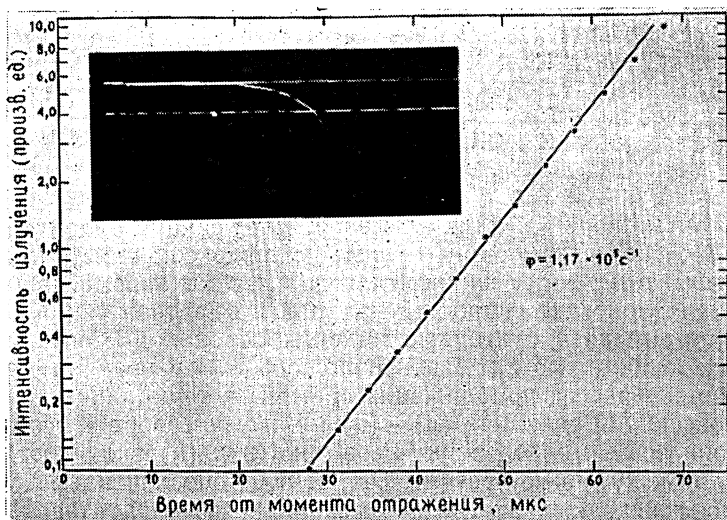


Рис. 2.6. Осциллограмма и результат обработки экспоненциального участка хемилюминесцентного свечения  $\text{O—CO}$  в периоде индукции реакции водорода с кислородом за отраженной ударной волной [62].

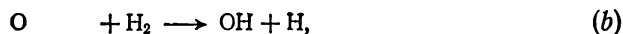
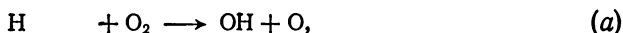
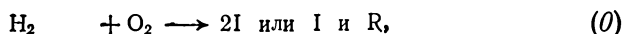
Смесь: 1,5%  $\text{H}_2$ —0,5%  $\text{O}_2$ —3,3%  $\text{CO}$ —94,7% Аг. Измерения проведены по торцевой методике. Начальное давление: 122 мм рт. ст. Температура за отраженной ударной волной: 1412 К. Метки времени через 10 мкс.

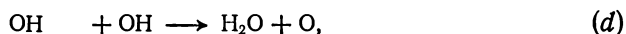
растания интенсивности ультрафиолетового излучения в два раза превышает соответствующие константы скорости нарастания интенсивности инфракрасного излучения или свечения  $\text{O—CO}$ . На основании этого сделан вывод, что нарастание ультрафиолетового излучения пропорционально произведению концентраций двух активных частиц.

## 2.3. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ $\text{H}_2\text{—O}_2$

### 2.3.1. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Быстрое горение водорода в смесях различного начального состава  $\text{H}_2\text{—O}_2$  при повышенных температурах можно объяснить на основе схемы, состоящей из следующих наиболее важных стадий:





Константы скоростей этих элементарных реакций будем обозначать  $k$  с соответствующим буквенным индексом внизу. Реакции записаны в наиболее важном для полного механизма направлении. Для констант скоростей реакций в обратном направлении будем применять буквенные индексы со знаком минус, и эти стадии необходимо включать в полную схему реакции для понимания процесса приближения системы к термодинамическому равновесию. О реакциях (a)—(d) можно не говорить особо, так как они вполне определены. Реакции (f) и (h) включают главные промежуточные частицы OH, H и O, обозначенные через I, и набор исходных реагентов и возможных продуктов  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , OH, H, O и  $\text{HO}_2$ , обозначенных через R. Для тримолекулярных реакций рекомбинации (e)—(g) константу скорости обычно записывают в виде произведения константы тримолекулярной реакции и полной концентрации, а в целях сокращения обозначений сумму  $\sum_i k_j^{M_i} [\text{M}_i]$  по всем партнерам по соударениям представим в виде произведения  $k_f[\text{M}]$ . Полную концентрацию газа обозначим через  $[\text{M}]$ .

### а) период индукции

Рассмотрим схему реакций (f)—(h) в условиях, когда  $k_a > k_f[\text{M}]$ . Реакция (f) является первоначальным источником цепных центров. Чаще всего полагают, что она приводит к образованию двух радикалов OH. В диапазоне температур 1000—2500 К реакция (f) значительно быстрее реакций диссоциации  $\text{H}_2$  [реакция (—e)] или  $\text{O}_2$  вследствие более низкой энергии активации. Первоначально возникшие промежуточные центры накапливаются и стимулируют цепное разветвление через реакции (a)—(c), имеющие первый порядок по концентрации активных центров. В этих реакциях происходит превращение исходных веществ  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  в конечный продукт  $\text{H}_2\text{O}$  и промежуточные вещества с постоянно возрастающей скоростью. С некоторого момента реакция иницирования (f) уже не играет существенной роли и концентрация активных центров нарастает экспоненциально с константой  $\phi$ . В экспоненциальной фазе развития реакции между всеми образующимися частицами поддерживаются определенные соотношения, зависящие от констант скоростей

некоторых стадий, начального состава и термодинамического состояния системы. Реакция (f) начинает заметно проявляться при высоких давлениях и низких температурах и может частично подавлять цепное разветвление и влиять на скорость экспоненциального ускорения, не меняя заметно характера процесса.

Первоначальное инициирование и последующая фаза экспоненциального роста составляют период индукции, который продолжается до тех пор, пока макроскопические изменения начальных условий не приведут к нарушению экспоненциального роста и изменению течения всей реакции. Причины этих изменений следующие: а) расходование исходных реагентов, приводящее в конце концов к замедлению реакции; б) изменение температуры и плотности газа из-за теплового эффекта реакции; в) увеличение роли реакций второго порядка по активным центрам в общей совокупности реакций. По сравнению со скоростями реакций (a)—(c) скорости реакций второго порядка по активным центрам становятся существенными только при расходовании больших количеств исходных веществ, поскольку константы скоростей реакций (a)—(c) при высоких температурах незначительно отличаются от константы скорости бимолекулярных соударений.

Как мы уже видели в разд. 2.2, с помощью наиболее чувствительных методов можно проводить исследования в периоде индукции и находить константу  $\phi$ . С помощью других методов измеряется длительность периода индукции  $t_i$  от момента нагревания смеси до начала заметных изменений в системе. В хорошем приближении величина  $t_i$  обратно пропорциональна  $\phi$ . Однако детальное описание длительности периода индукции зависит как от скорости инициирования, так и от чувствительности используемого метода измерений, и очень важно знать, сохраняется ли точная экспоненциальная характеристика скорости процесса в течение всего времени  $t_i$  или нет.

## б) основная реакция

Уже на ранних стадиях периода индукции устанавливается цепная разветвленная реакция. Несомненно, что и на более поздних стадиях кинетика реакции определяется промежуточными реагентами. После периода индукции в цепных стадиях, имеющих первый порядок по активным центрам, продолжается расходование исходных веществ  $H_2$  и  $O_2$ . Концентрации промежуточных частиц и скорости реакций с их участием достигают максимальных значений, а затем уменьшаются. Реакции, имеющие порядок по концентрации активных частиц и продуктов выше первого, постепенно начинают конкурировать с реакциями между активным центром и исходным веществом. Поэтому ре-

акция развивается от фазы ускорения, которую можно считать воспламенением, до фазы замедления, или окончательной фазы. Роль элементарных стадий инициирования, продолжения или обрыва в цепном механизме уменьшается и на смену им приходят реакции, определяющие приближение системы к химически равновесному состоянию.

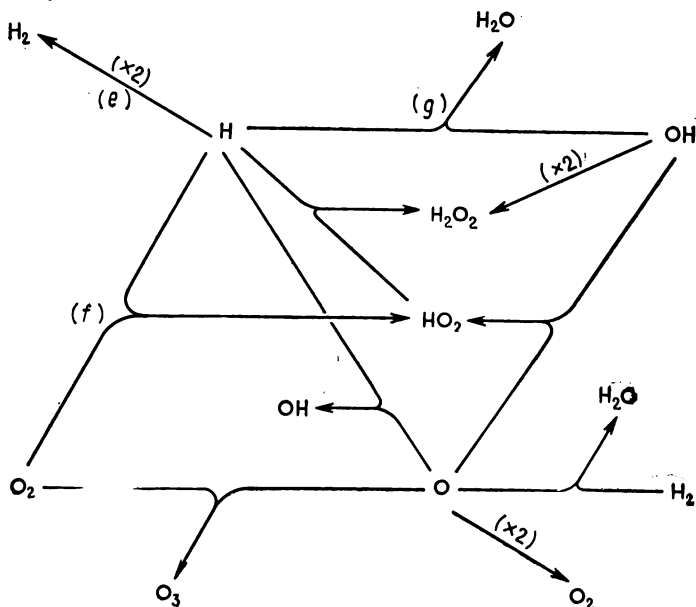


Рис. 2.7. Диаграмма, иллюстрирующая возможные тримолекулярные реакции рекомбинации в системе водород — кислород.

В условиях, когда вода — основной продукт реакции в соответствии с уравнением



происходит уменьшение полного числа молекул. В газовой фазе такое уменьшение обеспечивают тримолекулярные реакции, которые образуют стабильные молекулярные продукты из атомов и радикалов в столкновениях с участием различных третьих частиц. Реакции ассоциации или, как чаще говорят, рекомбинации являются обратными стадиями реакций диссоциации, но процессы образования рекомбинирующих частиц не рассматриваются. В механизме высокотемпературного окисления водорода основными реакциями рекомбинации служат стадии (e), (f) и (g). На рис. 2.7 схематически представлены, кроме этих реакций рекомбинации, и другие стадии, приводящие к уменьшению числа частиц, но не играющие значительной роли. Доказатель-

ства определяющей роли реакций (e), (f) и (g) рассмотрим позднее (разд. 2.3.3) путем сравнения констант скоростей для различных третьих частиц М и в зависимости от экспериментальных условий.

Одновременно с реакциями рекомбинации в системе протекают и бимолекулярные реакции между различными компонентами смеси. Кроме элементарных реакций (a), (b), (c) в прямом и обратном направлениях и реакции  $(-d)$ , нужно учитывать также реакции (o) и (h). После окончания периода индукции реакции (h) быстро удаляется нестабильный радикал  $HO_2$ , образующийся в реакции (f). Как мы полагаем, величина равновесной концентрации  $HO_2$ , определяемая скоростью реакции (h), пренебрежимо мала, чтобы влиять на состав продуктов в условиях высоких температур.

Совершенно очевидно, что перечисленные реакции не имеют столь большого влияния, как реакции (e), (f) и (g), в которых образуются новые химические связи с выделением энергии. С точки зрения получения стехиометрического состава в соответствии с реакцией (I) можно сказать, что роль бимолекулярных реакций заключается в образовании промежуточных частиц типа атомов водорода, которые затем удаляются в стадиях (e), (f) и (g). Первоначально цепной разветвленный механизм необратимо переводит исходные реагенты в промежуточные вещества. После воспламенения, когда в результате расходования исходных веществ образуются большие концентрации активных центров, бимолекулярные реакции влияют только на конечные стадии воспламенения и на кинетику протекания рекомбинационных реакций благодаря тому, что поддерживаются определенные соотношения между концентрациями реагирующих частиц. Выполнение этих соотношений обеспечено тем, что каждая реакция, в которой не происходит изменения числа частиц, протекает в соответствии с собственной константой термодинамического равновесия независимо от других диссоциативно-рекомбинационных стадий полной реакции.

Характер протекания быстрой реакции после периода индукции будет очень сложным, если среди всей совокупности стадий нет реакции, контролирующей скорость брутто-процесса. Концентрации, по меньшей мере четырех из шести частиц  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $OH$ ,  $H$  и  $O$ , могут меняться независимо, влияя на кинетику и подчиняться только общему закону сохранения для каждого химического элемента.

#### **в) скорости тримолекулярных и бимолекулярных процессов**

Наиболее существенное упрощение высокотемпературной реакции водорода с кислородом основано на особенностях кинетики тримолекулярных реакций рекомбинации при обычных

давлениях газа. Из пропорциональности скоростей реакций (e)—(g) концентрации партнеров по соударениям и из сравнения абсолютных величин и температурных зависимостей констант скоростей этих реакций и реакций (a)—(d)\*) следует, что при достаточно низких плотностях реакции рекомбинации идут с гораздо меньшими скоростями, чем бимолекулярные реакции.

Такое сильное различие между скоростями бимолекулярных реакций и тримолекулярных реакций рекомбинации (скорость последних много меньше) достигается при полных давлениях до 0,5 атм вблизи температуры 1000 К и при давлениях до 5—10 атм вблизи температуры 2000 К. Это — крайняя область режима протекания разветвленной цепной реакции, которая обеспечивает существование полуострова воспламенения при низких давлениях и температурах (разд. 2.1.2). Именно этот режим наиболее полно и детально исследовался в экспериментах со смесями  $\text{H}_2\text{—O}_2$  в ударных волнах. Действительно, изучению кинетики реакции водорода с кислородом в этом режиме после периода индукции уделено наиболее серьезное внимание. Мы перечислим и обсудим некоторые простейшие концепции, помогающие обосновать такое различие в скоростях реакций, которое появилось как итог исследований на ударных трубах или как обобщение результатов применения такого разделения в зоне продуктов горения пламен предварительно перемешанных смесей [75].

### г) число молей

Для реакции (I) в условиях высоких температур и низких давлений суммарное влияние реакций (e)—(g) определяет скорость всего процесса в конечной стадии, даже если эти реакции не выделяются таким образом, чтобы их течение стехиометрически отражалось на концентрации какого-либо промежуточного реагента или продукта. Общий тепловой эффект экзотермической реакции прямо пропорционален выходу продуктов реакций рекомбинации, но кинетический анализ позволяет строго выразить чистое влияние стадий рекомбинации через полное число молей, приходящихся на единицу массы реагирующей смеси, которое обратно пропорционально среднему молекулярному весу.

---

\*) В работе [112] тщательно измерена константа скорости реакции  $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ; для нее получено уравнение  $k = 5,5 \cdot 10^{13} \exp(-6391/RT)$  см<sup>3</sup>/(моль · с), которое плохо согласуется с низкотемпературными данными. Тем самым показана невыполнимость закона Аррениуса для этой элементарной реакции в широком температурном интервале. — *Прим. ред.*

Обозначим полное число молей через  $N$ , и в приведенных единицах это будет отношение числа молей к молю исходных веществ. Таким образом,  $N = \sum_i N_i$ , где сумма берется по всем частицам реагирующей смеси, а  $N_i$  — число молей  $i$ -го вещества. Реакции, которые образуют столько же частиц, сколько поглощают, не влияют на значение  $N$ . Следовательно, скорость изменения  $N$  однозначно связана с полной скоростью реакций диссоциации — рекомбинации согласно уравнению скорости реакции в единице объема

$$-\frac{\rho}{M_0} \frac{dN}{dt} = -\frac{\rho}{M_0} \frac{d \sum_i N_i}{dt} = R_{\text{рек}} = \sum_j (k_j [M] [A_j] [B_j] - k_{-j} [M] [C_j]), \quad (2.6)$$

где  $\rho$  — плотность,  $M_0$  — средний начальный молекулярный вес; индексом  $j$  объединены все реакции рекомбинации, в которых из частиц  $A_j$  и  $B_j$  образуется частица  $C_j$ .

Величина  $N$  является интегральной характеристикой протекания реакций диссоциации — рекомбинации во всем брутто-процессе. Первоначально в периоде индукции, когда скорости всех реакций пренебрежимо малы,  $N$  равно единице. При температурах ниже 3000 К для системы водород — кислород после окончания периода индукции  $N$  начинает монотонно уменьшаться вследствие протекания реакций  $(e)-(g)$ . Общность и полезность введенного понятия  $N$  как одного из элементов описания хода реакции позволяют использовать его для всех систем, сопровождающихся изменением  $N$ , независимо от того, является ли реакция цепной или нет, чистая ли это диссоциация или рекомбинация и как меняется  $N$  — монотонно или имеет экстремум.

#### д) состояния частичного равновесия

Число молей  $N$  — только один из параметров в соотношении между глубиной протекания реакции и составом реагирующей смеси. Другим важным элементом рассмотрения режима, где стадии рекомбинации лимитируют скорость процесса, является анализ последовательности быстрых бимолекулярных реакций в основном механизме. Действительно, уравнение (2.6) никак не отражает наличия или отсутствия в механизме реакций с сохранением числа частиц. Если такие реакции протекают, то для использования равновесных соотношений имеется гораздо меньше оснований. Быстрые бимолекулярные реакции в кинетиче-



ской схеме реакции  $\text{H}_2\text{—O}_2$  стремятся достичь и сохранить собственные приближенные равновесные соотношения при условии, что скорость рекомбинации пренебрежимо мала. Это приводит к иным соотношениям между величиной  $N$  и полным составом реагирующей системы.

Число независимых равновесных соотношений для  $N_i$  равно числу независимых стадий (обозначим это число через  $R$ ) в механизме быстрой реакции с сохранением числа частиц [76]. Если возможно изменение  $N$ , то  $R$  не может превышать величины  $(S - C - 1)$ , где  $S$  — полное число рассматриваемых частиц ( $S = \sum_i S_i$ ), а  $C$  — число стехиометрических компонентов (или независимых химических элементов) среди этих частиц. Если  $R = (S - C - 1)$ , то состав, к которому стремится система в ходе быстрых реакций, является однозначной функцией  $N$  и определяется температурой и начальным отношением исходных реагентов. Очевидно, что такая функция не зависит в явном виде от плотности.

Рассмотрим возможность такой ситуации для механизма реакции водорода с кислородом, используя все реакции от (0) до (h). Две из реакций (b) — (d) независимы и совместно с реакцией (a) дают три независимых равновесных соотношения, которые при стационарном  $N$  и начальном составе  $N_{\text{H}_2}^0$ ,  $N_{\text{O}_2}^0$  и  $N_{\text{H}_2\text{O}}^0$  устанавливают связь между концентрациями шести частиц  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}$  и  $\text{O}$ . Включение радикала  $\text{HO}_2$  и независимого равновесного условия по реакции (h) не меняет равновесного соотношения между  $N$  и составом и лишь незначительно изменяет величины  $N_i$ . Эти независимые равновесные соотношения в условиях макроскопических отклонений от равновесия за счет какого-либо другого химического процесса называются *соотношениями частичного равновесия*. Состав, определяемый этими соотношениями в сочетании с другими дополнительными ограничениями, наложенными на  $N$  (или, в общем случае, с условиями, относящимися к другим невзаимодействующим степеням свободы), представляет собой *состав частичного равновесия*.

### е) рекомбинация и частичное равновесие

Последовательный набор составов частичного равновесия, который должен характеризовать реагирующую смесь водорода с кислородом в ходе изменения  $N$  (при условии бесконечно медленного уменьшения  $N$ ), является очень полезным приближением для описания текущего состава. После окончания воспламенения и в процессе достижения условий частичного равновесия дополнительно предполагается, что скорость реакций реком-

бинации конечна и лимитирует скорость всего процесса при низких и средних давлениях.

Эти соотношения обеспечивают связь экспериментально измеренных величин в реагирующей системе с параметрами уравнения (2.6) для скорости рекомбинации. В состоянии частичного равновесия основным параметром, характеризующим протекание рекомбинации, может служить величина  $N$ , которая вполне определена, хотя и неявно, связана с концентрациями любых наблюдаемых частиц или другими столь же существенными по чувствительности параметрами системы, как, например, плотность газа.

Использование приближения частичного равновесия позволяет оценивать концентрации других ненаблюдаемых частиц и с учетом этих значений проводить анализ членов в правой части уравнения (2.6). Такая возможность оценки концентраций кинетически важных промежуточных частиц по измеренной скорости течения всей реакции является аналогом принципа квазистационарного состояния в химической кинетике, но с тем отличием, что она менее ограничена в отношении точности или общности, так как приближение частичного равновесия не предполагает малости концентраций промежуточных частиц.

Как только в ходе реакции достигнуто выполнение и поддержание всех соотношений частичного равновесия для последующей завершающей фазы реакции водорода с кислородом, остается только один канал (одна степень свободы). Все параллельные стадии рекомбинации эквивалентны в смысле их влияния на состав смеси. Дальнейшее развитие реакции таково, что для каждой реакции рекомбинации, которая поглощает на одну частицу больше, чем производит, отношение равновесного соотношения к соответствующей константе равновесия сохраняется постоянным (многочисленные реакции рекомбинации, очевидно, включают целые степени этого отношения) [75]. Поскольку парциальное равновесие с сохранением числа частиц не зависит от давления, то же самое относится и к составу продуктов реакции. В области высоких температур и низких давлений, где такое приближенное описание все еще применяется, временной масштаб фазы реакций рекомбинации обратно пропорционален второй степени полной плотности газа.

Несомненно, что достижение парциального равновесия с сохранением числа частиц — только удобное приближение, главная ценность которого в том, что равновесие поддерживается при конечной скорости рекомбинации. Основным фактором, определяющим достижение равновесия, служат относительно малая скорость тримолекулярной рекомбинации при низких давлениях газа и достаточно высокие температуры. Поскольку при увеличении температуры константы скоростей бимолекуляр-

ных реакций возрастают, в то время как константы скоростей реакций рекомбинации уменьшаются, увеличение температуры также сильно воздействует на равновесие. Разбавление смеси инертным газом непосредственно не сказывается на равновесии при данном общем давлении, а влияет лишь косвенно, так как одноатомные газы в качестве партнеров по соударениям менее эффективны в реакциях рекомбинации, чем более сложные молекулы, особенно  $\text{H}_2\text{O}$ .

При выполнении рассмотренных выше общих условий отдельные стадии бимолекулярного механизма реакции отличаются по скоростям в прямом и обратном направлениях вблизи состояния частичного равновесия, которое зависит как от самих этих стадий, так и от полного состава реагирующей системы. Именно эти различия в скоростях и определяют, какое из равновесных соотношений выполняется наиболее строго. Чем выше скорости прямой и обратной стадий, тем дольше поддерживается ее равновесное состояние. Таким образом, равновесие в реакциях (с) и (d) вызвано накоплением в ходе реакции молекул воды, а равновесие в реакциях (b) и (c) легче достигается в избытке  $\text{H}_2$ , подобно тому как равновесие в реакции (a) проще всего осуществить в избытке  $\text{O}_2$ . Соответственно очень низкие концентрации частиц в любой стадии обратимой реакции приводят к нарушению и сдвигу равновесия. Реакция (a) в богатых смесях не потребляет основных компонентов реагирующей системы, поэтому концентрация молекул  $\text{O}_2$  может существенно отличаться от своего частично равновесного значения. Однако, если концентрация молекул  $\text{O}_2$  не измеряется, это не имеет большого значения, поскольку реакции (e) и (g) дают наибольший вклад в уравнение (2.6) и величина  $N_{\text{O}_2}$  пренебрежимо мала по сравнению с полным числом молей. Точно так же пренебрежение радикалами  $\text{HO}_2$  не сказывается на приближении частично равновесного состава из-за малости  $N_{\text{HO}_2}$  в силу того, что не реакция радикалов  $\text{HO}_2$  лимитирует скорость процесса. При избытке  $\text{O}_2$  влияние малых концентраций атомов водорода на очень быструю стадию рекомбинации (f) накладывает серьезные ограничения на область применимости приближения частичного равновесия.

В завершающей стадии приближения к полному равновесию концентрации всех промежуточных частиц значительно уменьшаются, а соответственно уменьшается и скорость рекомбинации, которая имеет второй порядок по концентрации промежуточных частиц. В богатых смесях реакции (c) и (—c) сохраняют первый порядок по концентрации промежуточных продуктов и поэтому условие равновесия для нее достигается легче, в то время как реакции (a), (b) и (d) косвенно зависят от протекания реакций (e) и (g). В бедных смесях условия достижения

равновесия улучшаются только для реакции (d), так как соотношение скоростей основной реакции рекомбинации (f) и реакции (a) зависит только от полной концентрации М.

**ж) воспламенение без участия процессов рекомбинации, приводящее к сверхравновесным концентрациям атомов и радикалов**

Разница в скоростях бимолекулярных и тримолекулярных реакций в системе водород — кислород при высоких температурах и средних давлениях также приводит к значительному упрощению кинетического анализа стадии воспламенения. В таком режиме можно пренебречь обрывом цепей через радикал  $HO_2$ . Поскольку в целом процесс воспламенения определяется бимолекулярными стадиями, его развитие одинаково для каждого состава и температуры, а временной масштаб обратно пропорционален полной плотности газа.

Протекание макроскопической разветвленной цепной реакции между периодом индукции и стадией приближения к состоянию частичного равновесия имеет все же три степени свободы, даже в условиях, когда изменения  $N$  пренебрежимо малы и реакции, включающие радикал  $HO_2$ , несущественны. Используя закон сохранения химических элементов и вычисления величины  $N$ , можно найти состав частичного равновесия системы:

$$N_{H_2O}^0 + N_H^0 + N_{O_2}^0 = (N_{H_2} + N_{O_2} + N_{H_2O} + N_{OH} + N_H + N_O)_{N=1}, \quad (2.7)$$

$$2N_{H_2O}^0 + 2N_{H_2}^0 = 2N_{H_2} + 2N_{H_2O} + N_{OH} + N_H, \quad (2.8)$$

$$N_{H_2O}^0 + 2N_{O_2}^0 = 2N_{O_2} + N_{H_2O} + N_{OH} + N_O. \quad (2.9)$$

Проведя алгебраические преобразования и исключая  $N_{H_2}$ ,  $N_{O_2}$ ,  $N_{OH}$  и начальные значения  $N_i^0$  двухатомных компонентов смеси, получим

$$N_{H_2O}^0 = (N_{H_2O} - N_H - N_O)_{N=1}. \quad (2.10)$$

Это уравнение показывает, что до тех пор, пока протекание реакций рекомбинации можно не учитывать, в чисто бимолекулярной цепной разветвленной реакции из исходных двухатомных реагентов образуется такое же количество атомов Н и О, как и трехатомного продукта  $H_2O$ . Образование в реакции радикалов ОН не сказывается на выполнимости алгебраического инвариантного соотношения (2.10).

Уравнение (2.10) вместе с соотношениями частичного равновесия определяет состав смеси после воспламенения, который

приблизительно описывает промежуточную фазу между стадией воспламенения и следующей за ней замедленной стадией чисто рекомбинационных процессов. Вычисленные таким образом концентрации промежуточных частиц  $\text{OH}$ ,  $\text{H}$  и  $\text{O}$  сильно превосходят равновесные значения. Такой сверхравновесный пик концентраций, возникающий на ранних стадиях основной реакции, обусловлен просто тем, что величина  $N$  должна уменьшаться в ходе реакции. Несомненно, что текущие концентрации промежуточных частиц могут быть выше значений, соответствующих частичному равновесию после воспламенения перед тем, как будет достигнуто равновесие по отдельным бимолекулярным стадиям. Однако такие пиковые значения концентраций имеют малую продолжительность во времени по сравнению со сверхравновесными значениями, которые зависят от расходования промежуточных реагентов в стадиях рекомбинации. Во многих случаях, особенно для близких к стехиометрии смесей, такие отклонения не происходят и состав смеси после воспламенения является верхним пределом для наблюдаемых концентраций промежуточных частиц.

### **з) выводы**

Исследования реакции водорода с кислородом в ударных волнах, описанные в разд. 2.2, выявили основные качественные особенности высокотемпературного механизма реакции, рассмотренного ранее. К ним относятся: экспоненциальный рост концентраций промежуточных частиц и продуктов, период индукции, сверхравновесные концентрации активных частиц и, наконец, медленное приближение к полному равновесию. Кроме того, эти исследования позволили количественно определить наиболее важные из реакций  $(O) - (h)$  в широком диапазоне условий и измерить константы скоростей многих стадий. В следующем разд. 2.3 обсуждаются основные экспериментальные результаты этих исследований. Порядок дальнейшего рассмотрения соответствует последовательному развитию самой реакции.

## **2.3.2. КИНЕТИКА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ В УДАРНЫХ ВОЛНАХ**

### **а) скорости экспоненциального развития реакции**

Концентрации промежуточных и конечных продуктов в течение периода индукции быстрой взрывной реакции между водородом и кислородом описываются константой экспоненциального роста  $\phi$ , которые обсуждались в разд. 2.2. В ударных трубах значения  $\phi$  измерялись несколькими экспериментальными методами. С точки зрения получения количественной кинетической

информации наиболее широко применимы и удобны методы эмиссионной спектроскопии, позволяющие измерять относительную концентрацию какой-либо частицы в ходе разветвленного цепного процесса. В таких экспериментах регистрируемая интенсивность излучения пропорциональна концентрации атомов О или молекул  $H_2O$ . Рассмотрим связь между экспериментальными значениями  $\phi$ , полученными из графиков, подобных рис. 2.6, и константами скоростей реакций  $k_a-k_c$  и  $k_f$ .

Для разветвленного цепного механизма реакции водорода с кислородом Кондратьев [18] и другие авторы [39, 78, 79], учитывая только реакции (d), (a) — (c), (f), (—f) и пренебрегая всеми процессами второго порядка по активным центрам, получили систему линейных уравнений с постоянными коэффициентами для концентраций активных частиц. Эта система справедлива до тех пор, пока не изменяются начальные условия. После очень короткой стадии инициирования скорость цепной реакции нарастает экспоненциально с характеристической константой экспоненциального роста  $\phi$ , являющейся единственным положительным корнем векового уравнения. Исключая все реакции с участием радикала  $HO_2$ , к которым вернемся позже, для  $\phi$  получим кубическое уравнение

$$\phi^3 + (K_a + K_b + K_c + K_f)\phi^2 + [K_b K_c + K_f(K_b + K_c)]\phi - K_b K_c (2K_a - K_f) = 0, \quad (2.11)$$

где

$$K_a = k_a [O_2], \quad K_b = k_b [H_2], \quad K_c = k_c [H_2]$$

и

$$K_f = k_f [M] [O_2].$$

Константы  $K_i$ , входящие в уравнение (2.11), можно считать действительно постоянными, т. е. независимыми от температуры, в области между фронтом ударной волны и началом быстрого превращения реагентов.

С учетом зависимости от плотности газа и начального состава уравнение (2.11) можно переписать в более удобном виде:

$$\left\{ \frac{\phi}{2[O_2]} \right\}^3 + \frac{1}{2} \{k_a + (k_b + k_c)\eta + k_f[M]\} \left\{ \frac{\phi}{2[O_2]} \right\}^2 + \\ + \frac{1}{4} \{k_b k_c \eta^2 + k_f[M](k_b + k_c)\eta\} \left\{ \frac{\phi}{2[O_2]} \right\} - \\ - \frac{1}{8} k_b k_c \{2k_a - k_f[M]\} \eta^2 = 0, \quad (2.12)$$

где  $\eta = [H_2]/[O_2]$ .

Поскольку многие эксперименты проведены в условиях низких давлений и (или) высоких температур, когда реакция (f) несущественна, уравнение (2.12) можно упростить:

$$\left\{ \frac{\varphi}{2[\text{O}_2]} \right\}^3 + \frac{1}{2} [k_a + (k_b + k_c)\eta] \left\{ \frac{\varphi}{2[\text{O}_2]} \right\}^2 + \\ + \frac{1}{4} k_b k_c \eta^2 \left\{ \frac{\varphi}{2[\text{O}_2]} \right\} - \frac{1}{4} k_a k_b k_c \eta^2 = 0. \quad (2.13)$$

Анализируя уравнения (2.11)—(2.13), можно сделать следующие интересные выводы [65]. Во-первых, в уравнении (2.13) величина  $\varphi/2[\text{O}_2]$  является функцией только температуры и состава  $\eta$ , а не полной концентрации, как в уравнении (2.12). Во-вторых, константы  $k_b$  и  $k_c$  входят в уравнения (2.11)—(2.13) в виде суммы  $k_s = k_b + k_c$  и произведения  $k_p = k_b k_c$ , что накладывает ограничения на вычисления значений  $k_b$  и  $k_c$  из измеренных величин  $\varphi$ . Нужна дополнительная информация для определения зависимости  $\varphi$  от значений  $k_b$  или  $k_c$ . В-третьих, экстремальные значения  $\eta$  показывают чувствительность измерений  $\varphi$  к константам скоростей различных реакций и определяют граничные условия для величин  $\varphi/2[\text{O}_2]$ . Так, из уравнения (2.13) получаем  $\varphi/2[\text{O}_2] \approx k_a$  при  $\eta \gg 1$  и  $\varphi/2[\text{O}_2] \approx \eta (k_p/2)^{1/2}$  при  $\eta \ll 1$ . Измеряя  $\varphi$  в очень богатых или очень бедных водородом смесях, можно определять значения  $k_a$  и  $k_p$  соответственно. Очевидно, что наиболее удобной формой графического представления величин  $\varphi/2[\text{O}_2]$  являются аррениусовские координаты.

На рис. 2.8 представлены экспериментально измеренные значения  $\varphi$  (приведенные к удвоенной концентрации кислорода) в отраженных ударных волнах в широком диапазоне температур и величин  $\eta$ . Эти данные получены с помощью торцевой методики регистрации свечения реакции  $\text{O}—\text{CO}$ . В соответствии с уравнением (2.13) при высоких температурах данные зависят только от  $\eta$ . Зависимость  $\varphi/2[\text{O}_2]$  от полной концентрации газа [уравнения (2.11) и (2.12)] заметно проявляется для смеси с  $\eta = 0,33$  при низких температурах. Недавние инфракрасные измерения [74] для смеси с  $\eta = 10$  при верхней температурной границе 2200 К находятся в превосходном согласии с измерениями рекомбинационного излучения  $\text{O}—\text{CO}$ . Использование уравнений (2.11)—(2.13) дает несколько различных способов определения абсолютных значений констант скоростей и их аррениусовской зависимости из данных, аналогичных представленным на рис. 2.8. Рассмотрим эти способы: 1) для применения уравнения (2.13) необходимо убедиться, что  $k_f[M]$  достаточно мало [62, 63]; 2) предполагая, что  $k_f$  и (или)  $k_c$  определены независимым путем и что величина  $\varphi$  не очень чувствительна к этим константам, входящим в уравнение (2.12), можно как минимум из двух серий экспериментов с различными  $\eta$  рассчи-

тать значения  $k_a$  и  $k_b$  [62, 63, 80]; 3) значения  $k_a$ ,  $k_b k_c$  и  $(k_b + k_c)$  можно вычислить как минимум из трех серий экспериментов с различными  $\eta$  [65, 74]; 4) варьируя только долю CO и вводя в механизм стадию



параллельно с реакцией (с), можно отдельно вычислить константы  $k_a$ ,  $k_b$ ,  $k_c$  и  $k_l$  из четырех серий экспериментов с различными составами [66].

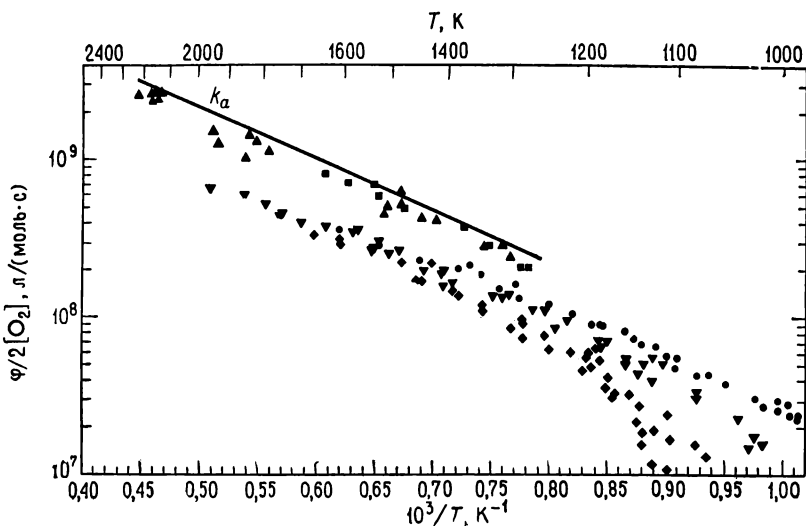


Рис. 2.8. Зависимость экспериментальных значений  $\phi/2 [O_2]$  от обратной температуры за отраженной ударной волной.

$\eta=10$ : ■ измерения по хемилюминесцентному свечению O—CO [62]; ▲ инфракрасные измерения [74];  $\eta=0,33$ : измерения по хемилюминесцентному свечению O—CO в широком диапазоне полных концентраций [●  $(0,15-1,4) \cdot 10^{-2}$  моль/л; ▼  $(1,6-3,7) \cdot 10^{-2}$  моль/л; ◆  $(5,5-9,2) \cdot 10^{-2}$  моль/л] при одинаковом начальном отношении  $H_2/O_2$  [63]. Прямая линия:  $k_a = 9,5 \cdot 10^{13} \exp(-15\,000/RT)$  см<sup>3</sup>/ (моль · с) [74].

При использовании любого из этих способов надежнее всего определяется константа  $k_a$ . Достаточно совпадающие ее значения в перекрывающемся температурном диапазоне получены в некоторых работах с богатыми водородом смесями. В диапазоне температур 1300—2200 К для  $\eta \leq 10$  получена [74] эмпирическая аррениусовская зависимость

$$k_a = 9,5 \cdot 10^{13} \exp(-15\,000/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}),$$

которую можно сравнить с различными данными на рис. 2.8. Мы считаем это выражение наиболее точным определением величины  $k_a$  в указанном температурном интервале. Более ран-



ние измерения, полученные с меньшим числом данных, немного отличаются как по абсолютным значениям  $k_a$ , так и по их температурной зависимости.

Труднее всего получить согласующиеся значения  $\phi$  при  $\eta \leq 0,3$ , когда отчетливо проявляется влияние констант  $k_b$  и  $k_c$ . С помощью торцевой методики измерения рекомбинационного излучения О—СО [65] и измерений поглощения ОН [43, 80] определены более высокие значения  $\phi$  и соответственно  $k_b$  и  $k_c$ , чем в экспериментах с менее чувствительными методами инфракрасного излучения [74] и свечения О—СО [66], регистрируемого через окно в боковой стенке ударной трубы; это может быть вызвано уменьшением скоростей цепного разветвления из-за расходования реагентов. Вопросы влияния развивающегося за падающими ударными волнами пограничного слоя на временной характер процесса и температуру в экспериментах по измерению  $\phi$  еще не решены окончательно [67].

Несмотря на эти и другие возможные трудности, эксперименты с бедными смесями показывают, что при  $T \geq 1500$  К можно с удовлетворительной точностью принять  $k_b \approx k_c$ . На основании данных по регистрации рекомбинационного свечения О—СО с торца [65] установлено, что  $k_b \approx k_c \approx 4 \cdot 10^{12}$  см<sup>3</sup>/ (моль·с) при  $T = 1600$  К. Можно сравнить эти значения с результатами других независимых работ. Например,  $k_b = 8,9 \cdot 10^{11}$  см<sup>3</sup>/ (моль·с) при  $T = 1600$  К [81], а аррениусовская экстраполяция к  $T = 1600$  К значений  $k_b$ , определенных в диапазоне  $350 \leq T \leq 1000$  К [82], приводит к  $k_b = 1,3 \cdot 10^{12}$  см<sup>3</sup>/ (моль·с). Точно так же  $k_c = 4,3 \cdot 10^{12}$  см<sup>3</sup>/ (моль·с) при  $T = 1600$  К [81], а экстраполяция из температурного интервала  $300 \leq T \leq 500$  К дает  $k_c = 1,1 \cdot 10^{12}$  см<sup>3</sup>/ (моль·с) при  $T = 1600$  К [83].

Наконец, из анализа зависимости  $\phi/2[\text{O}_2]$  от полной концентрации газа при низких температурах в смесях с  $\eta = 1,0$  и  $0,33$  с помощью уравнения (2.12) получено значение  $k_f^{\text{Ar}} = 3,3 \cdot 10^{15}$  см<sup>6</sup>/ (моль<sup>2</sup>·с) при температурах около 1100 К [63]. Результаты измерений в смесях с  $\eta = 0,33$  представлены на рис. 2.8. К величине  $k_f^{\text{Ar}}$  мы вернемся в разд. 2.3.3 при обсуждении других тримолекулярных реакций рекомбинации.

## б) времена индукции

Как уже отмечалось в разд. 2.2.1 и 2.3.1, период индукции является наиболее характерной особенностью реакции водорода с кислородом при ее исследовании в ударных волнах. Сразу после нагревания ударной волной появляется постоянный участок, где реакция идет с пренебрежимо малой (практически неизмеримой) скоростью, затем происходит резкое увеличение ско-

рости реакции, профиль которой принимает отчетливо выраженную S-образную форму. Рассмотрим количественную интерпретацию такого режима в рамках кинетического механизма реакции.

Период индукции количественно описывается временным интервалом, или *временем индукции*,  $t_i$ . Начало отсчета этого времени однозначно и точно определяется фронтом ударной волны. Гораздо сложнее определить окончание периода индукции, и для этого пока нет никаких универсальных критериев. В первом приближении, представляющем интерес в тех случаях, когда желают подчеркнуть, что время индукции характеризует временной масштаб основной реакции, его отсчитывают до появления таких специфических признаков, как перегиб, или максимум в скорости уменьшения плотности в результате экзотермической реакции либо в образовании основных, промежуточных и побочных (сопровождающихся, например, хемилюминесценцией) продуктов. Совершенно очевидно, что эти явления, вообще говоря, происходят не совсем одновременно и, даже если это отличие невелико по сравнению с более широким изменением параметров смеси (температуры состава и плотности), трудно дать точную интерпретацию для найденного таким образом периода индукции.

В предложенном способе время индукции включает какую-то долю времени макроскопического протекания реакции. Более удобным, хотя и более сложным, является другой подход, при котором стремятся ограничить измерение  $t_i$  на самых ранних стадиях экспоненциального ускорения в первоначально постоянных условиях, что позволяет избежать отклонений от уравнения (2.2). Это достигается произвольным определением  $t_i$  для некоторого малого, но воспроизводимого уровня скорости реакции, который еще возможно обнаружить экспериментально. Измеренные этим способом значения  $t_i$  постоянно будут меньше измеренных по перегибу, или максимуму, кривой какого-либо экспериментального сигнала, но тем не менее характеризуют условия протекания реакции и позволяют приближенно связать  $t_i$  с нужными параметрами.

Наиболее рационально найти связь значения  $t_i$  с кинетикой реакции по уравнению (2.2). Необходимо взять значения  $C_i$  и  $t_i$  в те моменты, когда  $\exp(\phi t_i) \gg 1$ ; тогда имеет место соотношение

$$\phi t_i = \ln C_i - \ln(W_0/\phi) \approx \text{const.} \quad (2.14)$$

Величина  $C_i$  определяется уровнем чувствительности экспериментальной методики, а эффективная величина  $C_i$  при  $t = 0$  равна  $W_0/\phi$  и меняется в зависимости от экспериментальных условий; по этой зависимости можно определять кинетику реак-

ции. Величина  $W_0/\varphi$  находится под знаком логарифма, и, если  $W_0/\varphi \ll C_i$ , величина произведения  $\varphi t_i$  слабо меняется даже при больших изменениях  $W_0/\varphi$ . Таким образом, для периода индукции, в котором основную роль играет разветвленное цепное ускорение, величину  $t_i$  главным образом определяет константа экспоненциального роста  $\varphi$ . Произведение  $\varphi t_i$  можно рассматривать как инвариант, удобный для различных приближений.

Впервые принцип постоянства  $\varphi t_i$  был развит и широко использован в работах Налбандяна [10, 84] вблизи пределов воспламенения как основа для связи измеренных значений  $t_i$  с плотностью и температурой. Для высокотемпературных условий в ударных волнах сначала рассмотрим режим, когда реакция (f), а следовательно, и инертный разбавитель, преимущественно выполняющий роль партнера по соударениям, оказывает очень слабое влияние на  $\varphi$ . Для фиксированного состава и температуры величина  $\varphi$  прямо пропорциональна плотности реагентов, а значит, длительность периода индукции  $t_i$  обратно пропорциональна плотности. Прибегая к высказанным выше соображениям относительно прямой корреляции значений  $\varphi$ , будем считать концентрацию кислорода  $O_2$  мерой плотности реагентов, а произведение  $t_i[O_2]$  запишем в виде

$$\lg \{t_i[O_2]\} = A + B/T. \quad (2.15)$$

Коэффициент **B** зависит от комбинации энергий активации реакций (a) — (c), определяющих  $\varphi$ , а также от температурной зависимости реакции (O) через величину  $\lg(W_0/\varphi)$ . Нужно отметить, что уравнение (2.15) не выполняется в условиях, близких ко второму или третьему пределу воспламенения, поскольку не учитывались реакция (f) и ее более сильная зависимость от плотности газа.

При высокотемпературных исследованиях в ударных волнах Шотт и Кинсей [26], используя метод ультрафиолетового поглощения радикалов OH и измеряя время до получения фиксированного значения  $[OH]_i$ , показали справедливость уравнения (2.15) при  $p \leq 2$  атм и  $1100 \leq T \leq 2600$  К. Некоторые данные этой работы по стехиометрическому составу смеси  $H_2 - O_2$  ( $\eta = 2,0$ ) в аргоне при различных плотностях воспроизведены на рис. 2.9. Наибольший недостаток этой работы состоит в том, что из-за невысокой точности измерений и малого диапазона отношений  $H_2/O_2$  ( $0,5 \leq \eta \leq 5$ ) не найдена точная зависимость  $\varphi$  от  $\eta$  для составов, близких к стехиометрическим, причем авторы сильно упростили кинетический анализ, предполагая, что суммарная скорость реакции лимитируется стадией разветвления (a). Однако с помощью некоторых других методов измерений для стехиометрических и близких к ним составов подтверждена правильность измерений значений  $t_i$  и справедливость уравнения

(2.15) [39, 54, 57]. Более того, несмотря на несовершенный кинетический анализ, получено значение  $k_a$  вблизи температуры 1650 К, которое отличается всего на 50% от значения  $k_a$ , найденного из тщательных прямых измерений  $\varphi$  в богатых водородом смесях.

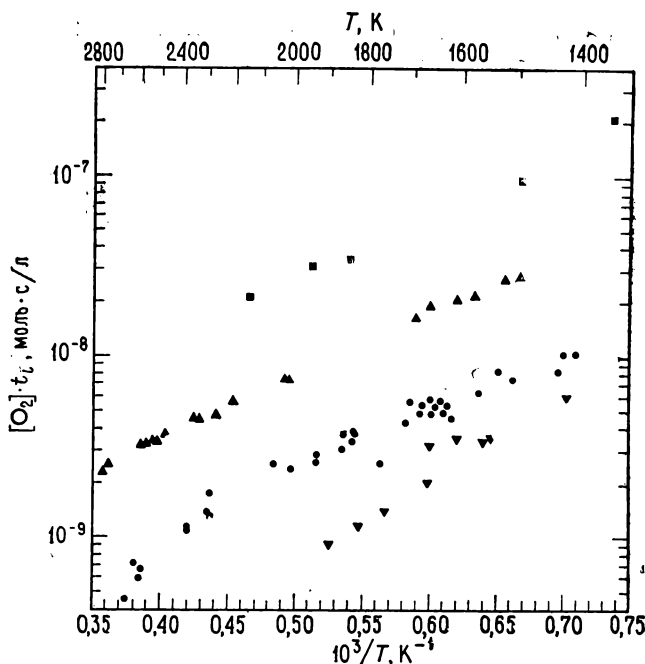


Рис. 2.9. Зависимость произведения  $[O_2] \cdot t_i$  от обратной температуры за отраженной ударной волной (по некоторым измерениям длительности периода индукции).

■, ▼ интерферометрические измерения; ▲, ● измерения по поглощению радикалов OH. Смеси: ■ 3,0%  $H_2$ —97,0%  $O_2$  ( $\eta=0,031$ ) [54]; ▲ 1,0%  $H_2$ —10,0%  $O_2$ —89,0% Ar ( $\eta=0,10$ ) [41]; ● 1,0%  $H_2$ —0,5%  $O_2$ —98,5% Ar ( $\eta=2,0$ ) [26]; ▼ 65,4%  $H_2$ —1,3%  $O_2$ —33,3% Ar ( $\eta=50$ ) [54].

Полезность исследования кинетики воспламенения смеси водорода с кислородом с помощью таких простейших измерений, как длительность периода индукции  $t_i$ , продемонстрирована еще в начале 1960 г. Наиболее точные высокотемпературные измерения проведены в очень широком диапазоне составов ( $0,0075 \leq \eta \leq 100$ ) [54]. Некоторые результаты представлены на рис. 2.9. Установлено, что значения  $t_i$  существенно зависят от величины отношения  $H_2/O_2$ ; это привело к глубокому и всестороннему исследованию [39, 78] уравнений (2.11)—(2.13). Прямые способы измерения величины  $\varphi$  были развиты позднее [62]. Простое функциональное представление данных по длительности периода индукции в широком диапазоне температур,

плотностей и составов с использованием соотношения  $\varphi t_i \approx \text{const}$  заключалось в том, что или строились отдельные кривые  $\lg \{t_i [\text{O}_2]\} - 1/T$  для каждого состава [39], которые располагались параллельно друг другу при  $1400 \leq T \leq 2300$  К, или находилась приблизительная корреляция совместного влияния и состава с помощью уравнения

$$\lg \{[\text{H}_2]^x [\text{O}_2]^y t_i\} = A' + B'/T,$$

где  $x$  и  $y$  — положительные целые [54, 55] или дробные числа [39]. Сумма этих чисел примерно равна 1, а собственные значения  $x$  и  $y$  определялись с точностью до  $\pm 0,1$ .

В дальнейшем над исследованием периода индукции с целью получения максимальной информации о константах скоростей элементарных реакций усиленно работал Гардинер с сотрудниками, который подробно изучил величины  $C_i$ ,  $\varphi$  и  $\bar{W}_0/\varphi$  и пришел к следующим выводам:

1. Независимо от механизма реакция (0) должна быть значительно быстрее и иметь более низкую энергию активации, чем реакция диссоциации водорода ( $-e$ ) или кислорода, чтобы объяснить величину и температурную зависимость  $t_i$  в диапазоне температур 1400—2200 К. Кроме того, она находится в соответствии со значениями  $k_a$ ,  $k_b$  и  $k_c$ , определенными независимо надежными методами [40].
2. При некоторых условиях колебательная релаксация  $\text{O}_2$  может быть непосредственно измерена на ранних стадиях в периоде индукции [85], но пока не отмечено заметного влияния колебательного возбуждения  $\text{O}_2$  или  $\text{H}_2$  на величину  $\varphi$  [39, 86]. Взаимодействие между колебательной релаксацией и реакцией (0) очень трудно отличить от влияния других неопределенных эффектов [41, 44].
3. Для получения надежных значений констант скоростей ( $k_a$ ,  $k_b$ ,  $k_c$  и  $k_o$ ) элементарных стадий реакции из данных по длительности периода индукции  $t_i$  необходимо значительно повысить точность измерений  $t_i$ , контролируя состояние потока и корректно учитывая поправки на неидеальность газодинамического течения в ударной трубе [87].

Для получения перечисленных выше результатов решалась система кинетических уравнений для всех важнейших частиц при учете всех реакций модельного механизма или аналитически для условий, когда расходование исходных реагентов пренебрежимо мало, или численным интегрированием для тех стадий процесса, когда становятся значительными вторичные эффекты.

### в) периоды индукции при низких температурах

Задержки воспламенения в смесях водорода с кислородом также широко исследовались в ударных волнах при температурах около 1000 К, где явно ощущается непосредственная близость взрывного предела [46, 57—59, 71, 72, 88, 89]. Для изучения этого режима главным образом применялись отраженные ударные волны, что позволяло избегать влияния различных видов неустойчивостей ударных волн (разд. 2.1.2), связанных со склонностью к самопроизвольной детонации даже довольно сильно разбавленных смесей. Изучение неразбавленных смесей при таких низких температурах проводилось при пониженных давлениях, когда задержки воспламенения были не слишком коротки для обычных методов регистрации.

Основная особенность кинетики в этом режиме заключается в сопоставлении скоростей реакций ( $\alpha$ ) и ( $f$ ), как это показано (рис. 2.8) на примере характеристических констант  $\phi$  для  $\eta = 0,33$ . Как видно из уравнений (2.11) и (2.12), это приводит к сильной зависимости  $\phi$  от величины  $[O_2]$  и разности  $(2k_a - k_f[M])$ . При фиксированной температуре  $t_i$  является функцией давления, но в этих условиях  $t_i$  резко отклоняется от обратно пропорциональной зависимости от плотности и в действительности имеет минимум примерно при  $k_f[M] = k_a$ . Поэтому температурная зависимость  $t_i$  сильно зависит от плотности реагентов и разбавителя и из уравнения (2.15) нельзя получить энергию активации элементарных стадий цепного процесса. На рис. 2.10 представлены экспериментальные данные при различных фиксированных давлениях за ударной волной, которые наглядно характеризуют такой режим реакции.

Длительность периода индукции ( $t_i \leq 0,5 - 1$  мс) для умеренно разбавленных водородно-кислородных и водородно-воздушных смесей в условиях, когда  $(2k_a - k_f[M])/k_a \geq 0,2$ , более или менее удовлетворительно описывается уравнением (2.11) с имеющимися данными по константам скоростей реакций ( $\theta$ ), ( $\alpha$ )—( $c$ ) и ( $f$ ). Многие эксперименты проведены в условиях, когда температура ниже или давление выше значений, соответствующих равенству  $2k_a = k_f[M]$ . При достаточно низких давлениях ( $p \leq 0,5$  атм) — это условие второго взрывного предела вплоть до температур 850 К. При воспламенении за отраженными ударными волнами оно реализуется при температурах выше 1000 К и давлениях в несколько атмосфер. На основании механизма реакции на третьем взрывном пределе равенство величин  $2k_a$  и  $k_f[M]$  определяет *расширенный второй предел* и отделяет высокотемпературную область быстрого воспламенения с довольно малым образованием радикала  $HO_2$  от области, которая расширяется при более низких температурах и переходит

в третий предел. В этой области высоких давлений и низких температур экспоненциальное ускорение реакции все еще может

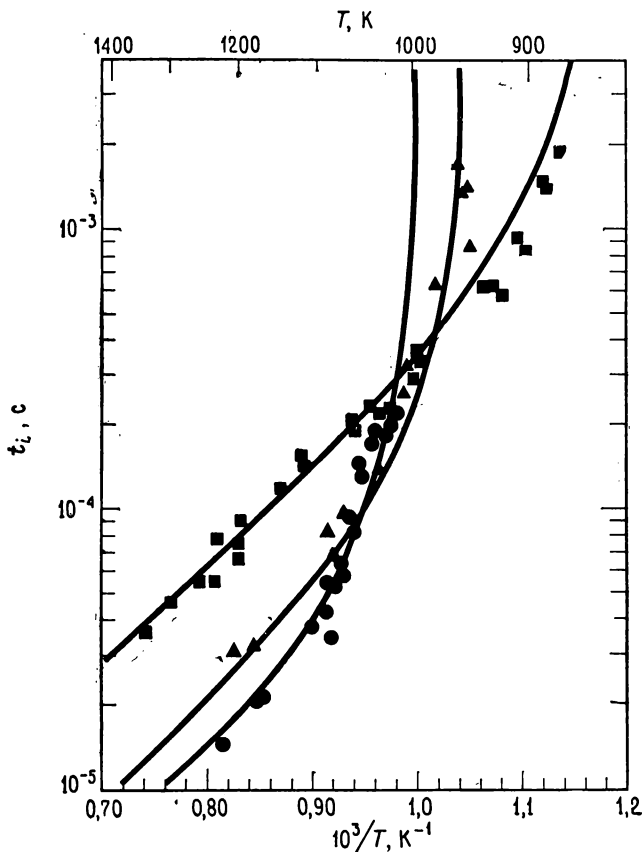


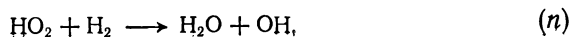
Рис. 2.10. Зависимость задержек воспламенения от температуры и давления в стехиометрической водородно-воздушной смеси (29,6%  $\text{H}_2$ —14,8 %  $\text{O}_2$ —55,6%  $\text{N}_2$ ) при температуре около 1000 К.

■ 0,41—0,49 атм; ▲ 1,4—1,47 атм; ● 1,95—2,37 атм. Сплошные кривые рассчитаны для механизма реакции при низких температурах (см. текст) с некоторым набором значений констант скоростей реакций [89].

иметь место, причем величина  $\phi$  зависит как от реакций (а) и (f), так и от возможных реакций продолжения цепей через малоактивный радикал  $\text{HO}_2$ :



или



Уравнения скорости для этого режима дают характеристическое уравнение четвертой степени, аналогичное уравнению (2.11). Из четырех корней этого уравнения только один является действительным и положительным. Эти решения были получены и тщательно проанализированы с помощью серии наборов всевозможных констант скоростей реакций [58, 59, 72, 79, 88, 89]. Соответствие с экспериментальными значениями длительности периода индукции  $t_i$  оказалось неудовлетворительным. Экспериментальные значения  $t_i$  меньше расчетных и слабее зависят от температуры, чем можно было бы ожидать из предложенного кинетического механизма.

Объяснение аномально коротких периодов индукции, по-видимому, нужно искать в газодинамических явлениях в ударных трубах [58, 59]. Из независимых экспериментов известно, что газ за отраженной ударной волной испытывает дополнительный подогрев, постоянно возрастающий по мере удаления от торца ударной трубы [90, 91]. Это явление связано главным образом с взаимодействием отраженной ударной волны с развивающимся за падающей ударной волной пограничным слоем и наиболее отчетливо выражено в газовых смесях с малой величиной отношения удельных теплоемкостей  $\gamma$ . Несомненное влияние этого вида газодинамической неидеальности в ударных волнах на значительное уменьшение задержек воспламенения против ожидаемых величин видно на шлирен-фотографиях воспламенения в неразбавленных водородно-кислородных смесях. Оказалось, что первоначальное воспламенение происходит не вблизи торца ударной трубы, где газ нагревается раньше других слоев, а на некотором удалении от торца [58, 59]. В настоящее время можно сделать по крайней мере один вывод, что эксперименты на ударных трубах не обеспечивают правильного и надежного способа изучения медленного режима воспламенения смеси водорода с кислородом при низких температурах и высоких давлениях вследствие очень неблагоприятного сочетания больших химических задержек воспламенения с исключительно сильной зависимостью их от температуры. Следовательно, пока нельзя извлечь полезной информации о реакциях ( $m$ ) и ( $n$ ) из экспериментов на ударных трубах. И даже данные о величине  $k_f$ , полученные в опытах на ударных трубах малого диаметра для неразбавленных смесей  $H_2-O_2$  [46, 71], нельзя считать достоверными, поскольку в них не наблюдались явления, отмеченные на рис. 2.10.

#### г) максимум концентрации промежуточных частиц

Очень мало внимания уделялось детальному экспериментальному исследованию стадии быстрого окисления водорода при высоких температурах, непосредственно следующей за периодом



индукции и предшествующей медленному уменьшению концентрации промежуточных частиц за счет тримолекулярных реакций рекомбинации в условиях выполнения частичного равновесия. Экспериментальное исследование этого режима в основном ограничивалось измерениями амплитуды и качественной формы максимума концентрации радикалов ОН. Кинетика реакций в этой послеиндукционной, или переходной, зоне очень сложна. С помощью численных методов и приближенного аналитического рассмотрения механизма реакции достигнуты большие успехи в понимании природы процессов, определяющих максимум концентрации радикалов ОН и атомов О и Н [42, 92].

Много информации содержится в кривых ультрафиолетового поглощения радикалов ОН в падающих ударных волнах, полученных при изучении максимума концентрации ОН [24, 42], при систематических исследованиях периодов индукции [27] и рекомбинационной кинетики [28—32]. К настоящему времени не проведены измерения  $[Н]_{\max}$ ; с помощью некалиброванной системы регистрации хемилюминесцентного свечения  $O—CO$  в условиях высоких давлений [92] проделаны только качественные измерения  $[O]_{\max}$ . Эксперименты (типичная осциллограмма представлена на рис. 2.2) в диапазоне значений  $0,33 \leq \eta \leq 13$ ,  $1300 \leq T \leq 2000$  К,  $0,8 < p < 4,6$  атм обеспечили надежную информацию о максимуме концентрации радикалов ОН, который достигается очень быстро. Спад концентрации ОН после максимума происходит сравнительно медленно и соответствует значениям  $N$  в диапазоне 0,5—1,0 (в состоянии частичного равновесия  $N = 1$ ).

Эти результаты хорошо согласуются с выводом, что до момента достижения максимальной концентрации ОН влияние тримолекулярных реакций рекомбинации незначительно и сильно зависит от общей плотности. Условия для выполнения частичного равновесия достигаются в максимуме ОН и после него. Однако абсолютная точность измерений концентраций ОН в необходимом диапазоне условий недостаточно велика для выводов как о полном изменении  $N$ , предшествующем максимуму концентрации ОН, так и об отклонении концентрации ОН или концентраций каких-либо других частиц от условий частичного равновесия, которые реализуются вслед за изменением концентрации ОН от максимальной величины для идеального значения  $N = 1$  в состоянии частичного равновесия в экспериментах с широким диапазоном изменения плотности реагирующей смеси. Наиболее надежное решение вопросов осуществлено с привлечением вычислительных методов анализа кинетического механизма реакций  $(O) \rightarrow (h)$  и тщательного отбора констант скоростей элементарных стадий. Соответствие измеренных значений  $[ОН]_{\max}$  с ожидаемыми свидетельствует о значительной

стабильности и точности спектроскопических измерений концентраций радикалов ОН при использовании разрядной лампы на парах воды. Действительно, существует полная уверенность в достижении значения  $N = 1$  в состоянии частичного равновесия при довольно низких плотностях; эта уверенность настолько велика, что квазистационарный уровень поглощения ОН вслед за быстрой зоной воспламенения служит внутренней калибровкой во многих экспериментах [24, 32, 36, 40, 42].

Таким образом, точные измерения сверхравновесных концентраций радикалов ОН существенно дополнили наши знания о кинетике реакции  $H_2-O_2$  в ударных волнах. Во-первых, даже наиболее ранние такие измерения [27] показали, что в ходе быстрого высокотемпературного воспламенения можно практически не учитывать рекомбинационных стадий; во-вторых, измерениями  $[OH]_{max}$  доказана корректность концепции частичного равновесия для описания расходования радикалов ОН после достижения максимального значения и, кроме того, доказана надежность самой методики измерений концентрации ОН [28—32].

#### **д) кратковременный пик концентраций при низких плотностях**

Исследование хода макроскопического воспламенения смесей  $H_2-O_2$  с избытком какого-либо основного реагента в ударных волнах с помощью машинного решения кинетических уравнений показало, что при определенных условиях в течение некоторого малого отрезка времени существуют сверхравновесные концентрации промежуточных частиц, которые значительно выше концентраций, соответствующих квазистационарным величинам  $N = 1$  при частичном равновесии [92]. Эти так называемые «пики концентраций» реализуются в промежутке времени между максимумом скорости цепной реакции (которому соответствует примерно 50% расходования недостающего компонента смеси) и моментом установления соотношений частичного равновесия для основных промежуточных частиц. При избытке водорода концентрации атомов О в состоянии частичного равновесия малы, особенно при низких температурах. Фактически они даже меньше промежуточных значений, которые могут достигаться прежде, чем кислород заметно израсходуется. В частности, это справедливо, когда  $k_a/k_b$  достаточно велико по сравнению с  $(K_b K_c)^{-1}$  и начальным отношением  $O_2/H_2$ . Расчеты показали, что аналогичный эффект возможен и для концентрации радикалов ОН, если  $k_a/k_c$  велико по сравнению с  $(K_c)^{-1}$ , а также для атомов Н и радикалов ОН в очень бедных смесях.

Совершенно очевидно, что крайне важно исследовать режим пиковых значений концентраций. При этом следует работать

с очень низкими плотностями, чтобы исключить возможное влияние реакций (e) — (g) и обеспечить хорошую аналитическую чувствительность для определения малых концентраций

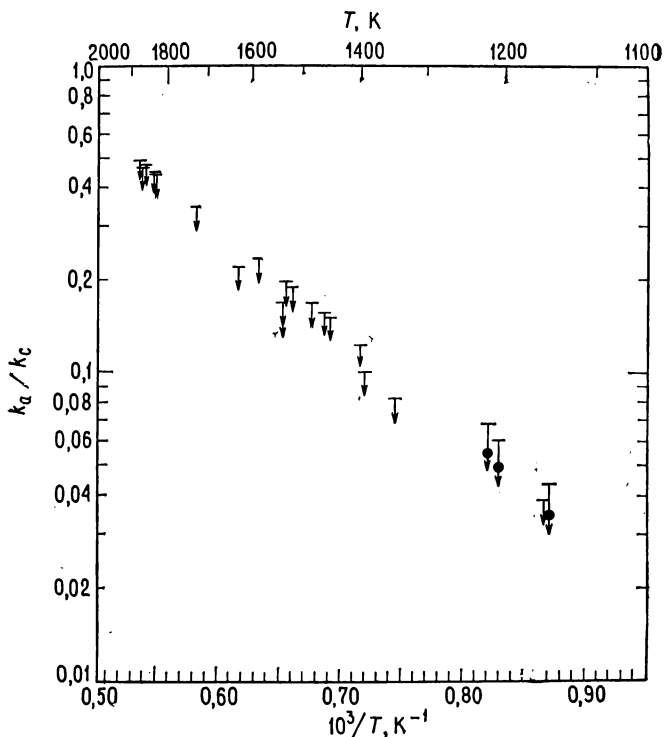


Рис. 2.11. Верхние границы значений  $k_a/k_c$ , полученные в отсутствие сверхравновесных концентраций радикалов ОН в богатых водородом смесях при температурах выше 1300 К, и значения  $k_a/k_c$  с верхними границами ошибок, полученные из наблюдений максимальных значений концентрации ОН для трех (отмечены ●) из четырех экспериментов при температурах ниже 1300 К [92].

ОН, Н или О. Кроме того, пространственное разрешение системы регистрации также должно быть высоким, чтобы наблюдать за кратковременными пиками перед достижением состояния частичного равновесия.

Имеющиеся к настоящему времени данные по максимальным концентрациям ОН в достаточно богатых смесях подтверждают отсутствие заметных пиков концентраций при температурах выше 1300 К. На основании таких экспериментов [92] установлена верхняя граница отношения  $k_a/k_c$ , которая представлена на рис. 2.11. Исходя из этих данных и значений  $k_a$ , приведенных

на рис. 2.8, можно сделать вывод, что  $k_c \geq 3,4 \cdot 10^{12} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  при  $T = 1600 \text{ К}$ . Это значение  $k_c$  нужно считать более точным, чем значение  $k_c$ , обсуждавшееся ранее и вычисленное из результатов измерений скорости экспоненциального роста в бедных смесях. Некоторые эксперименты, в которых измерялись скорости рекомбинации при высоких плотностях и температурах ниже  $1300 \text{ К}$ , подтвердили существование малых пиковых значений концентраций (величина пика не более чем в два раза превышает последующий квазистационарный уровень) и показали, что значения  $k_a/k_c$  несколько ниже верхней границы [92].

Отчетливо выраженные пики концентраций атомов кислорода можно ожидать в богатых смесях, и они могут стать основой для сравнения значений  $k_a/k_b$ , полученных из анализа скоростей экспоненциального ускорения реакции [92]. К сожалению, еще не выполнены количественные измерения значений  $k_a/k_b$  с помощью этого метода. Можно ожидать, что в дальнейшем измерения пиковых значений концентраций  $\text{OH}$  и  $\text{H}$  в ударных волнах в богатых ( $\text{H}_2\text{—O}_2$  — разбавитель) смесях позволят определить соотношения между константами  $k_a$ ,  $k_b$  и  $k_c$  независимо от измерений скоростей экспоненциального роста.

В бедных смесях ( $\text{H}_2:\text{O}_2 \leq 0,2$ ) отмечено превышение концентрации  $\text{OH}$  вплоть до 50% от последующего квазистационарного уровня, соответствующего состоянию частичного равновесия [42]. Явления, приводящие к такому росту в этом режиме, очевидно, намного сложнее, чем в богатых смесях. Это обусловлено вкладом от реакции (d) и более ранним проявлением обратных реакций из-за уменьшения значений констант равновесия, что приводит к большей эндотермичности суммарного процесса образования основных активных центров  $\text{O}$  и  $\text{OH}$ . В настоящее время не получено удовлетворительного согласия измерений максимальных концентраций  $\text{OH}$  с низкотемпературными измерениями  $k_d$  и с результатами исследований экспоненциальной фазы развития реакции [42]. Разрешение этого затруднения, вероятно, вполне возможно после более полного исследования параметров экспоненциального ускорения реакции в бедных смесях или режима реакции с образованием сверхравновесных пиков концентраций  $\text{O}$  и  $\text{OH}$  в богатых смесях.

### 2.3.3. КИНЕТИКА РЕКОМБИНАЦИИ В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

После кинетики цепного разветвления в богатых смесях при низких давлениях наиболее хорошо изучена рекомбинационная стадия высокотемпературной реакции водорода с кислородом, несмотря на оставшиеся еще неопределенности во многих константах скоростей для различных партнеров по соударениям. Такое положение обусловлено несколькими факторами. Испол-

зование метода ударной трубы для изучения процессов рекомбинации позволяет получать огромное количество данных в самых разнообразных условиях. Важное значение для обработки и интерпретации результатов измерений в стадии замедления реакции имело применение исключительно полезной концепции частичного равновесия. И наконец, серьезным упрощением для объяснения данных по рекомбинации послужил тот факт, что только относительно небольшое число тримолекулярных стадий вносит существенный вклад в уменьшение числа молей до его полностью равновесного значения в любом из данных экспериментов. Кроме того, эти рекомбинационные стадии не зависят друг от друга и протекают параллельно, в чем и заключается одно из главных отличий от цепной последовательности реакций в фазе воспламенения. Как результат всего этого для описания кинетики рекомбинации достаточно реакций  $(e) \rightarrow (g)$ . Для каждой из них получены значения констант скоростей третьего порядка для трех или четырех различных партнеров по соударениям.

В экспериментах на ударных трубах по исследованию кинетики реакций рекомбинации в реагирующих смесях водорода с кислородом использовались ультрафиолетовое поглощение радикалов  $\text{OH}$  [28—32], оптическая интерферометрия [54, 56] и инфракрасное излучение молекул  $\text{H}_2\text{O}$  [60]. Самое широкое и систематическое применение нашел метод поглощения радикалов  $\text{OH}$ , обеспечивающий наиболее надежные результаты. И именно результатам измерений этим методом уделялось главное внимание. Два других метода использовались в более узком диапазоне условий. Кроме того, они имеют значительно меньшую чувствительность; в дальнейшем результаты измерений этими методами применялись в основном только для подтверждения и сравнения с результатами, полученными по методу поглощения радикалов  $\text{OH}$ . Наличие реакций рекомбинации можно отчетливо увидеть на осциллограммах, представленных на рис. 2.2, 2.4 и 2.5.

### а) обработка скоростей рекомбинации

Кинетическая интерпретация части профиля концентрации  $\text{OH}$ , соответствующей стадиям рекомбинации, проводится с использованием приближения частичного равновесия. С помощью этого приближения ход изменения состава всей системы в процессе рекомбинации рассчитывается на основании измеренной скорости ударной волны, начального состава смеси и известных термодимических данных для ожидаемых продуктов. Для последующего описания рекомбинации изменение  $N$  от первоначального значения, равного 1, до значения  $N^{\text{eq}}$ , соответствующего

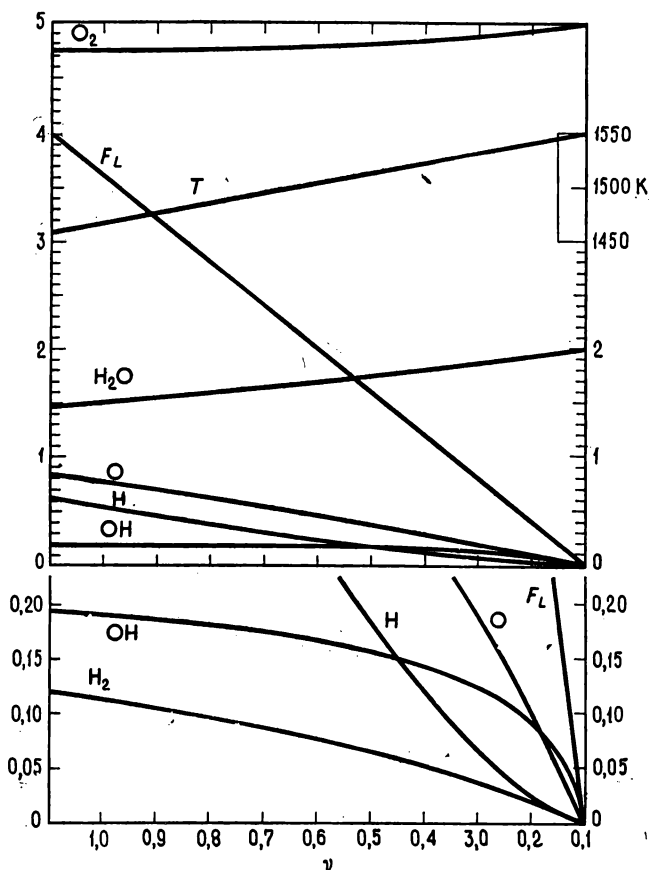


Рис. 2.12. Зависимость расчетных текущих значений концентраций частиц в состоянии частичного равновесия от параметра рекомбинации  $\nu$  для одного из экспериментов со смесью 1,0%  $H_2$ —3,0%  $O_2$ —96,0%  $Ar$  ( $\eta = 0,33$ ).

Скорость ударной волны: 1,174 км/с. По ординате слева отложены безразмерные величины  $N_i/(1-N^{eq})$  для шести наиболее важных реагентов.  $FL = (N_{OH} + 2N_O + 2N_{H_2} + 3N_H)/(1-N^{eq})$  есть функция, описывающая ансамбль рекомбинирующих частиц в бедной смеси. В нижней части рисунка в увеличенном масштабе показаны некоторые из этих зависимостей. Шкала температур на ординате справа.

щего полному равновесию, представляется с помощью нормализованного параметра рекомбинации

$$\nu = \frac{N - N^{eq}}{1 - N^{eq}}, \quad (2.16)$$

который в ходе рекомбинации меняется от 1 до 0. Поскольку за падающей ударной волной газ движется, лабораторное время связано с собственным временем частиц через выражение

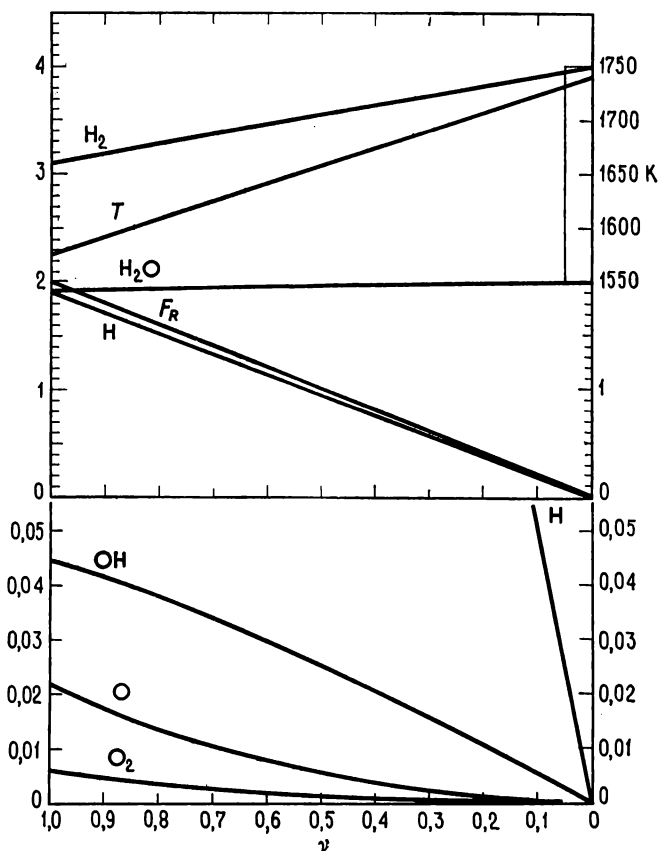


Рис. 2.13. Зависимость расчетных текущих значений концентраций частиц в состоянии частичного равновесия от параметра рекомбинации  $\nu$  для одного из экспериментов со смесью 6,0%  $\text{H}_2$  — 1,0%  $\text{O}_2$  — 93,0%  $\text{Ar}$  ( $\eta = 6,0$ ).

Скорость ударной волны: 1,256 км/с. По ординате слева отложены безразмерные величины  $N_i/(1 - N^{\text{eq}})$  для шести наиболее важных реагентов.  $F_R = (N_{\text{H}} + N_{\text{OH}} + 2N_{\text{O}} + 2N_{\text{O}_2}) / (1 - N^{\text{eq}})$  есть функция, описывающая ансамбль рекомбинирующих частиц в богатой смеси. В нижней части рисунка в увеличенном масштабе показаны некоторые из этих зависимостей. Шкала температур на ординате справа.

$d\tau = (\rho_0/\rho)dt$ , которое вводится в уравнение (2.6), после чего последнее принимает вид

$$-\frac{p_0}{RT_0}(1 - N^{\text{eq}})\frac{d\nu}{d\tau} = R_{\text{рек}} = \sum_i k_i [M][A_i][B_i]. \quad (2.17)$$

При записи этого уравнения не учитываются реакции диссоциации;  $T_0$ ,  $p_0$  и  $\rho_0$  обозначают соответственно температуру, давление и плотность газа до прихода ударной волны.

Вычисленные значения чисел молей для шести наиболее

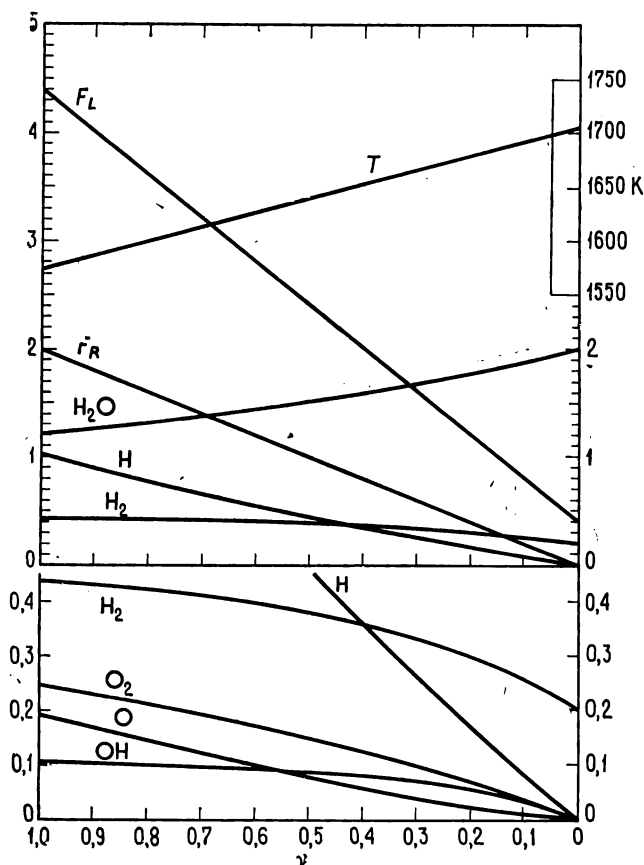


Рис. 2.14. Зависимость расчетных текущих значений концентраций частиц в состоянии частичного равновесия от параметра рекомбинации  $\nu$  для одного из экспериментов со смесью 1,65%  $H_2$ —0,75%  $O_2$ —97,60%  $Ar$  ( $\eta = 2,20$ ).

Скорость ударной волны: 1,222 км/с. По ординате слева отложены безразмерные величины  $N_i/(1 - N_{eq})$  для шести наиболее важных реагентов. Функции  $F_L$  и  $F_R$  соответствуют определениям, данным на рис. 2.12 и 2.13. В нижней части рисунка в увеличенном масштабе показаны некоторые из этих зависимостей. Шкала температур на ординате справа.

существенных частиц при условиях частичного равновесия для некоторых экспериментов представлены на рис. 2.12—2.14 как функции параметра рекомбинации  $\nu$ . В табл. 2.1 приведены соотношения между концентрациями важнейших промежуточных частиц, которые в конце концов полностью израсходуются. Эти соотношения получены с использованием принципа частичного равновесия и содержат константы равновесия и сравнительно постоянные концентрации молекул  $H_2O$ ,  $H_2$  или  $O_2$ , каждая из которых может быть в избытке.



Таблица 2.1  
Квазиравновесные соотношения между концентрациями промежуточных частиц и основных реагентов

	ОН	Н	О
Н	Избыток Н <sub>2</sub> $[H] = K_c [H_2] [OH]/[H_2O]$		
	Избыток О <sub>2</sub> $[H] = K_d [OH]^3/K_a [H_2O] [O_2]$		
О	$[O] = K_d [OH]^2/[H_2O]$	Избыток Н <sub>2</sub> $[O] = [H_2O] [H]^2/K_b K_c [H_2]^2$	
	$K_d = K_c/K_b$	Избыток О <sub>2</sub> $[O]^3 = K_a^2 K_d [O_2]^2 [H]^2/[H_2O]$	
Н <sub>2</sub> , О <sub>2</sub>	$[H]_2 [O_2] = [OH]^2/K_{IV}$ $K_{IV} = K_a K_b$	$[H_2]^3 [O_2] = [H_2O]^2 [H]^2/K_{II}$ $K_{II} = K_a K_b K_c^2 = K_a K_b^3 K_d^2$	$[H_2] [O_2] = [H_2O] [O]/K_{III}$ $K_{III} = K_a K_c$

Экспериментальные измерения концентрации  $OH$  в зависимости от  $\tau$  и вычисления текущего состава в состоянии частичного равновесия вполне достаточны для последующего использования уравнения (2.17). Поскольку функциональная зависимость входящих в правую часть этого уравнения концентраций рекомбинирующих частиц  $H$ ,  $OH$  и  $O$  от параметра  $v$  не описывается прямой линией и точность измерений концентрации  $OH$  достаточна для обнаружения этой нелинейности, уравнение (2.17) можно использовать в дифференциальной форме. Некоторые процедуры упрощения соотношений для  $v$  и  $dv/d\tau$  в выбранных точках диапазона  $0 < v < 1$  детально рассмотрены в работах [29—32].

### б) бедные, богатые и стехиометрические смеси

Некоторые исследования расходования радикалов  $OH$  в ходе реакции водорода с кислородом в ударных волнах [28—32] выявили следующие основные особенности рекомбинации. В исследованном диапазоне температур, плотностей и начальных соотношений  $H_2/O_2$  все реакции рекомбинации начинаются при  $v \approx 1$  и удовлетворительно описываются тримолекулярными реакциями, протекающими в условиях частичного равновесия. При выполнении неравенства  $8 \geq \eta \geq 0,33$  наиболее значительный вклад в рекомбинацию вносят только три реакции: (e), (f) и (g). Относительный вклад реакций (e)—(g) определяется величиной  $\eta$ . Для бедных смесей реакция (f)—единственная определяющая тримолекулярная стадия. Реакция (e) доминирует в богатых смесях, хотя вклад реакции (g) пренебрежимо мал только в случае очень большого избытка водорода. Поэтому в довольно широком диапазоне богатых составов две реакции (e) и (g) совместно определяют скорость рекомбинации, а реакция (f) и возможные другие реакции с участием  $O$  или  $O_2$  не рассматриваются. В близких к стехиометрии составах основной является реакция (g), хотя при этом реакции (e) и (f) также имеют важное значение.

Бедные составы, в которых главную роль в рекомбинации играет реакция (f), удовлетворяют неравенству  $\eta \leq 1$ . Как видно из рис. 2.12, концентрации  $O_2$  и  $H_2O$  намного превосходят концентрации других частиц и мало изменяются в интервале  $v$  от 1 до 0. При большом избытке аргона все другие частицы как партнеры по соударениям оказывают незначительное влияние, и поэтому для сравнения с результатами экспериментов уравнение (2.17) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} R_{\text{рек}} &= R^{(f)} = [H][O_2] \{ k_f^{\text{Ar}} [Ar] + k_f^{\text{H}_2\text{O}} [H_2O] + k_f^{O_2} [O_2] \} = \\ &= k_f [M][H][O_2]. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Справедливость этого уравнения иллюстрируется рис. 2.15, на котором представлена зависимость  $\ln(-dv/d\tau)$  от  $\ln[H]$  для трех экспериментов со смесью 96,0% Ag — 1,0% H<sub>2</sub> — 3,0% O<sub>2</sub> при

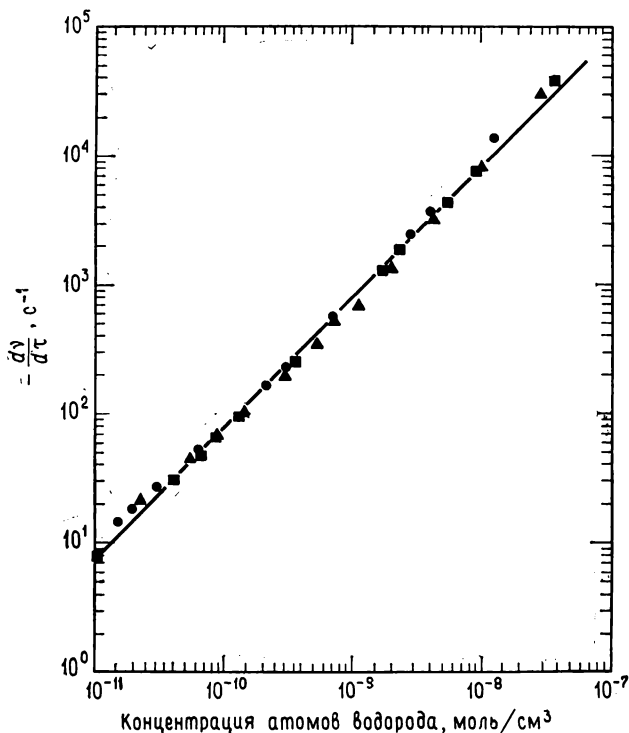


Рис. 2.15. Зависимость  $\ln(-dv/d\tau)$  от  $\ln[H]$ , полученная из трех экспериментов (■, ▲, ●) по измерению скорости рекомбинации при практически одинаковых начальных условиях в смеси 1,0% H<sub>2</sub> — 3,0% O<sub>2</sub> — 96,0% Ag ( $\eta = 0,33$ ) [29].

Начальное давление: 150 мм рт. ст. Средняя температура в зоне реакции:  $\sim 1415$  К. Диапазон изменения  $\nu$ : от 0,55 до 0,004. Время наблюдения  $\Delta\tau \sim 450$  мкс. Наклон прямой получен по методу наименьших квадратов и равен  $1,01 \pm 0,01$ .

очень близких начальных условиях. Для этой смеси и этих условий проведен расчет; показанный на рис. 2.12. Каждая точка на графике «привязана» к величине концентрации OH, полученной из исходной осциллограммы. Прямая, построенная по методу наименьших квадратов и наилучшим образом описывающая все экспериментальные точки, имеет наклон  $1,01 \pm 0,01$ , что соответствует ожидаемому значению. Более детальное изучение данных при значительном изменении  $T$ ,  $\nu$  и  $0,33 < \eta < 1$  подтвердило, что из всех тримолекулярных реакций только реакция (f) оказывает большое влияние на величину  $dv/d\tau$ .

Для достаточно богатых смесей ( $\eta \geq 3$ ), когда концентрации  $H$  и  $OH$  заметно превосходят концентрации  $O_2$  и  $O$ , особенно

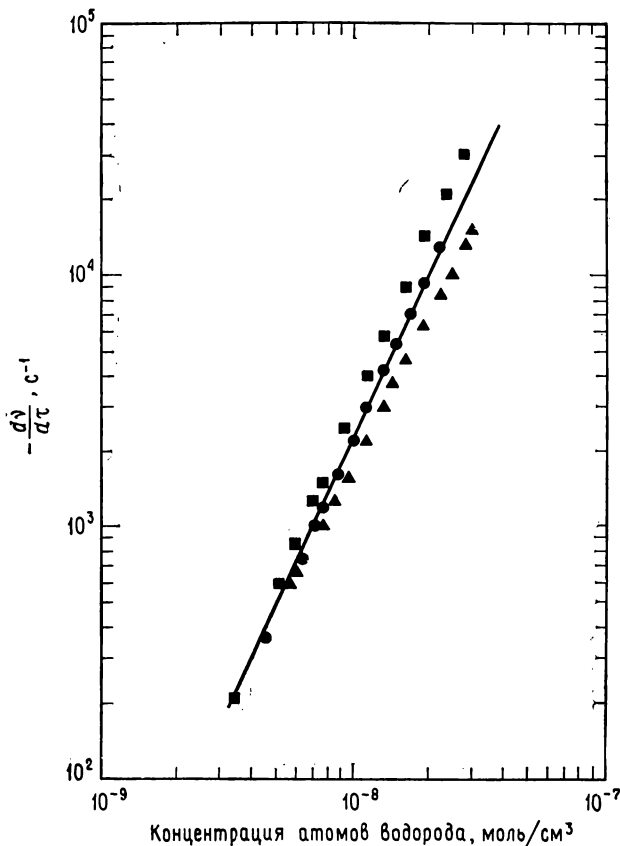


Рис. 2.16. Зависимость  $\ln(-dv/d\tau)$  от  $\ln[H]$ , полученная из трех экспериментов (■, ▲, ●) по измерению скорости рекомбинации при практически одинаковых начальных условиях в смеси 6,0%  $H_2$  — 1,0%  $O_2$  — 93,0%  $Ar$  ( $\eta = 6,0$ ).

Начальное давление: 121 мм рт. ст. Средняя температура в зоне реакции:  $\sim 1635$  К. Диапазон изменения  $v$ : от 0,75 до 0,09. Время наблюдения  $\Delta\tau \sim 240$  мкс. Наклон прямой получен по методу наименьших квадратов и равен  $2,10 \pm 0,08$ .

если  $v \rightarrow 0$  и концентрации  $H_2$  и  $H_2O$  относительно слабо зависят от изменения  $v$ , уравнение (2.17) можно представить в другой, также сравнительно простой форме. Реакция (f) не существенна, а вклады реакций (e) и (g) определяются отношением  $R^{(g)}/R^{(e)} = k_g[M][OH]/k_e[M][H]$ , которое практически постоянно при изменении  $v$  от 1 до 0 вследствие хорошо выполняющегося

в условиях частичного равновесия соотношения  $\alpha = [\text{OH}]/[\text{H}] = = [\text{H}_2\text{O}]/K_c[\text{H}_2]$ . Следовательно, можно записать

$$R_{\text{рек}} = R^{(e)} + R^{(g)} = k_{\text{набл}} [\text{M}] [\text{H}]^2, \quad (2.19)$$

где  $k_{\text{набл}}[\text{M}] = k_e[\text{M}] + \alpha k_g[\text{M}]$ . Опять учитывая избыток аргона и малое изменение  $k_{\text{набл}}[\text{M}]$  в ходе опыта, из уравнения (2.19) получим, что  $(-dv/d\tau)$  пропорционально квадрату концентрации атомов водорода. Логарифмическая зависимость  $(-dv/d\tau)$  от  $[\text{H}]$  для трех одинаковых экспериментов со смесью 93,0% Ar — 6,0%  $\text{H}_2$  — 1,0%  $\text{O}_2$  показана на рис. 2.16. Для этой смеси проведены расчеты, представленные на рис. 2.13. Поскольку значения  $v$  на этом графике в основном выше, чем на рис. 2.15, а чувствительность концентрации OH к величине  $v$  меньше, значение  $k_{\text{набл}}$ , найденное в этих экспериментах, определено не так точно, как значение  $k_f$ . Однако средний наклон по трем экспериментам равен  $2,10 \pm 0,08$ , что приблизительно указывает на эффективный второй порядок реакции.

В смесях почти стехиометрического состава ( $1 \leq \eta \leq 3$ ), например для  $\eta = 2,2$  расчет показан на рис. 2.14, все три реакции (e), (f) и (g) в процессе рекомбинации вносят практически равноценные вклады, и поэтому невозможны никакие упрощения уравнения (2.17). Эксперименты, проведенные в таких условиях, проанализированы путем вычитания из уравнения (2.17) значений  $R^{(e)}$  и  $R^{(f)}$ , измеренных в богатых и бедных смесях с одним и тем же инертным разбавителем, и последующей оценки оставшейся части. Такая обработка экспериментов обеспечивает очень высокую чувствительность к величине  $R^{(g)}$ . Проводя отбор результатов, которые наилучшим образом согласуются друг с другом по  $T$  и  $v$  и со значениями  $k_g$ , измеренными в богатых смесях, когда реакция (f) не существенна, можно исключить из дальнейшего рассмотрения другие возможные стадии рекомбинации, представленные на рис. 2.7.

### **в) порядки реакций и ансамбль частиц со сверхравновесными концентрациями**

Здесь рассмотрены приближенные, но очень полезные упрощения уравнения (2.17) для богатых и бедных составов и их взаимосвязь с более привычными терминами, например порядок реакции, которые широко используются в работах по изучению рекомбинации в зоне догорания газов в пламенах [14]. В богатых смесях, которые наиболее интенсивно изучались в пламенах, концентрации H и OH пропорциональны не только друг другу, но и величине  $v$  (рис. 2.13); при этом  $v$  становится достаточно малым, что позволяет с высокой точностью пренебречь концентрациями O и  $\text{O}_2$ . Таким образом, производные  $(-dv/dt)$  и

( $-d[H]/dt$ ) или ( $-d[OH]/dt$ ) связаны между собой простыми соотношениями. Из уравнения (2.19) видно, что расходование любой из этих промежуточных частиц описывается уравнением второго порядка. Именно такие способы анализа экспериментальных данных использовались в ранних работах на ударных трубах [28].

Вернемся снова к рис. 2.13. Функция  $F_R$  определяет точное соотношение между  $\Delta N_H$ ,  $\Delta v$  и соответствующими изменениями концентраций других частиц. Эта функция является простейшей из бесконечного семейства эквивалентных линейных соотношений, связывающих изменения концентраций выбранных частиц, которые могут быть получены [77] из правой части уравнения (2.7) путем исключения  $N_{H_2O}$  и  $N_{H_2}$  или  $N_{O_2}$  с помощью уравнений (2.8) и (2.9); при этом в числителе уравнения (2.16) все остальные  $N_i^{eq}$  можно считать с достаточной точностью равными нулю. Эти функции описывают ансамбль радикалов со сверхравновесными концентрациями в ходе их расходования в зоне рекомбинации [14].

Функция  $F_L$ , играющая аналогичную роль в случае бедных составов, представлена на рис. 2.12, из которого видно, что асимптотическое поведение с пределом  $\lim_{v \rightarrow 0} \frac{\Delta N_{OH}}{\Delta v (1 - N^{eq})} = 4$  достигается только при таких низких значениях  $v$ , которые можно считать практически недостижимыми при изучении рекомбинации в ударных волнах.

Наконец, обе эти функции для смесей, близких к стехиометрии, при рекомбинации в условиях частичного равновесия показаны на рис. 2.14. Видно, что функции  $F_R$  и  $F_L$  являются линейными по отношению к  $\Delta v$  и не зависят от  $\eta$ , хотя для всех составов, кроме строго стехиометрических, только одна из них должна быть пропорциональна  $v$ .

### г) влияние партнеров по соударениям

Из экспериментальных данных типа представленных на рис. 2.15 и 2.16 можно с помощью уравнений (2.18) и (2.19) найти значения констант  $k_f[M]$  и  $k_{набл}[M]$  соответственно. Для каждого партнера по соударениям широкое варьирование состава реагирующей смеси позволяет получить эффективные константы скоростей  $k_f^{M_i}$  элементарных тримолекулярных реакций рекомбинации (e) — (g), практически не зависящие от температуры. Таким способом в аргоне [28—32] и азоте [31, 32] были измерены значения шести констант скоростей элементарных реакций (e) — (g) с  $M_i = Ar$  и  $N_2$ , которые приведены в табл. 2.2.

При добавлении в реагирующую смесь заметного количества паров воды получена важная информация о других константах

Таблица 2.2

Константы скоростей некоторых тримолекулярных реакций,  
определенные по поглощению ОН в интервале температур  
1300—1900 К [32]<sup>a</sup>

Реакция ( $j =$ )	$k_f^{N_2}$	$k_f^{Ar}$	$k_f^{H_2O}$	$k_f^{H_2}$	$k_f^{O_2}$	$k_f^{H_2O} / k_f^{Ar}$	$k_f^{H_2} / k_f^{Ar}$	$k_f^{O_2} / k_f^{Ar}$
<i>e</i>	6	7,5	$\leq 100$	$15^b$	—	$\leq 13$	2	—
<i>f</i>	21	22	540	—	$\leq 43$	25	—	$\leq 2,0$
<i>g</i>	$86^B$	33	660	$\leq 1600$	—	20	$\leq 50$	—

<sup>a</sup> Единицы:  $10^{14}$  см<sup>6</sup>/(моль<sup>2</sup>·с). Все значения, кроме значений  $k_f^{N_2}$ , определены недавно при использовании двух источников света (разд. 2.2.1) [на основании данных, полученных в аргоне на той же самой установке и тем же методом [29—31], найдены значения констант скоростей для азота, которые примерно в 1,5, 1,5 и 1,6 раза больше значений  $k_f^{Ar}$  для реакций (*e*), (*f*) и (*g*) соответственно].

<sup>b</sup> Значение определено экстраполяцией выражения, взятого из табл. I в работе [93], при температуре 1700 К и использовано для оценки  $k_e^{H_2O}$ ,  $k_g^{H_2O}$  и  $k_g^{H_2}$ .

<sup>B</sup> Значение оценено посредством деления  $k_g[M]$  на полную концентрацию газа  $[M]$  и, следовательно, не является точным, поскольку не учтено влияние других партнеров по соударениям.

в уравнениях (2.18) и (2.19), включая характерные значения  $k_f^{H_2O}$  и  $k_g^{H_2O}$ . Реально достижимые пределы по концентрациям  $H_2$  и  $O_2$  оказались недостаточными для нахождения значений констант скоростей  $k_e^{H_2}$  и  $k_f^{O_2}$ . Поэтому были проведены независимые измерения константы  $k_e^{H_2}$  для определения величины того малого вклада, который она вносит в значения  $k_{набл}$  для богатых смесей. Верхняя граница значений константы  $k_f^{O_2}$  оценивалась из экспериментальных данных, полученных с бедными смесями. Эти результаты также представлены в табл. 2.2.

Путем простого изменения состава смеси невозможно разделить вычислить значения  $k_e^{H_2O}$  и  $k_g^{H_2O}$  из измерений  $k_{набл}$  в богатых смесях. Это ограничение отчетливо видно, если полностью записать все слагаемые уравнения (2.19), т. е.

$$k_{набл}[M] = k_e^{Ar}[Ar] + k_e^{H_2O}[H_2O] + k_e^{H_2}[H_2] + \\ + \alpha k_g^{Ar}[Ar] + \alpha k_g^{H_2O}[H_2O] + \alpha k_g^{H_2}[H_2], \quad (2.20)$$

где  $\alpha = [H_2O]/K_c[H_2]$ . Члены уравнения (2.20), содержащие  $k_e^{H_2O}$  и  $k_g^{H_2}$ , характеризуются одинаковой зависимостью от состава:

$$k_e^{H_2O}[H_2O] + \alpha k_g^{H_2}[H_2] = (k_e^{H_2O} + K_c^{-1}k_g^{H_2})[H_2O]. \quad (2.21)$$

Поэтому в условиях, когда значение  $K_c$  не настолько велико, чтобы можно было пренебречь вторым слагаемым, может быть выделена только сумма  $(k_e^{H_2O} + K_c^{-1}k_g^{H_2})$ . Диапазон температуры, необходимый для достижения больших изменений значений  $K_c$ , выходит за пределы наиболее удобного и легко реализуемого режима исследований стадий рекомбинации в ударных волнах (или пламенах) [32]. Следовательно, для этих двух констант можно определить только верхнюю границу значений.

Из абсорбционных измерений ОН в ударных волнах получены восемь констант скоростей тримолекулярных реакций рекомбинации, а для других трех найдена верхняя граница значений. Все эти константы скоростей реакций рекомбинации собраны в табл. 2.2 и в диапазоне температур 1300—1900 К их можно считать вполне надежными. Значение  $k_f^{Ar}$ , равное  $2,2 \cdot 10^{15}$  см<sup>6</sup>/(моль<sup>2</sup>·с), хорошо совпадает со значением  $3,3 \cdot 10^{15}$  см<sup>6</sup>/(моль<sup>2</sup>·с), полученным ранее [63] из измерений скорости экспоненциального ускорения реакции при температуре около 1100 К. Не удивительно, что обнаруживается небольшая отрицательная энергия активации для константы  $k_f^{Ar}$ . Константы скоростей  $k_e^{Ar}$  и  $k_g^{Ar}$  можно сравнить с экспериментальными значениями констант скоростей диссоциации  $H_2$  [12, 93] и  $H_2O$  [48, 94] в аргоне, полученными в работах на ударных трубах. Из измерений константы скорости диссоциации  $H_2$  при 1700 К с использованием константы равновесия получено  $k_e^{Ar} = 7,4 \cdot 10^{14}$  [12] и  $5,9 \cdot 10^{14}$  см<sup>6</sup>/(моль<sup>2</sup>·с) [93]. Из измерений константы скорости диссоциации  $H_2O$  имеем  $k_g^{Ar} = 1,9 \cdot 10^{15}$  [94] и  $3,2 \cdot 10^{15}$  см<sup>6</sup>/(моль<sup>2</sup>·с) [48] при той же температуре. Найдено, что отношение  $k_g^{H_2O}/k_g^{Ar}$  примерно равно 20 [48]. Эти значения достаточно близки к значениям в табл. 2.2. Сравнение их с константами скоростей реакций рекомбинации, полученными с помощью других методов исследования реакции водорода с кислородом, проводится ниже в разд. 2.3.4.

#### д) изучение рекомбинации с помощью измерений плотности и инфракрасного излучения

При интерферометрических исследованиях реакции кислорода с водородом в ударных трубах в первую очередь изучались явления в периоде индукции. Однако в последнее время полный профиль плотности был исследован для некоторых богатых, бедных и близких к стехиометрии смесей  $H_2-O_2-Ar$  с применением методов численного интегрирования для предполагаемого механизма реакции [56]. Показано, что характерные особенности профиля плотности перед окончанием зоны с постоянной плотностью слабо зависят от кинетики рекомбинации. Между тем



последующая форма профиля в значительной степени объясняется тримолекулярными реакциями (e) — (g). Определенным образом меняя значения констант скоростей реакций рекомбинации, варьируя экспериментальные условия и подбирая режим, когда кинетика рекомбинации наиболее чувствительна к реакциям (f) или (g) соответственно, удалось в интервале температур 1400—3000 К получить температурные зависимости констант  $k_f^{\text{Ar}}$  и  $k_g^{\text{Ar}}$  в обычном виде  $k_i^{\text{M}_i} = AT^{-m}$ . Джекобс и сотр. [93] нашли достаточно хорошее выражение для  $k_e^{\text{Ar}}$ . Необходимо отметить, что каждая из трех констант слабо зависит от температуры ( $1,0 \geq m \geq 0,5$ ). При температуре 1700 К константы скорости имеют следующие значения:  $k_e^{\text{Ar}} = 5,9 \cdot 10^{14}$ ,  $k_f^{\text{Ar}} = 1,9 \cdot 10^{15}$  и  $k_g^{\text{Ar}} = 3,6 \cdot 10^{15}$  см<sup>6</sup>/(моль<sup>2</sup> · с); они превосходно согласуются с данными табл. 2.2.

Количественный анализ профиля сигнала инфракрасного излучения молекулы Н<sub>2</sub>О в бедных смесях Н<sub>2</sub>—О<sub>2</sub>—Ar ( $\eta = 1,0$  и 0,5) ограничен методическими возможностями [60]. Используя эмпирическую калибровку, приближение частичного равновесия и уравнение (2.18) в этих условиях, можно оценить величины  $k_f[\text{M}]$ . С учетом поправки на малый вклад  $\text{M}_i = \text{H}_2\text{O}$  и с применением отношения  $k_f^{\text{H}_2\text{O}}/k_f^{\text{Ar}} = 25$  из табл. 2.2 получено среднее значение  $k_f^{\text{Ar}} = 3,0 \cdot 10^{15}$  см<sup>6</sup>/(моль<sup>2</sup> · с). Как и в случае абсорбционных измерений ОН, оказалось, что  $k_f^{\text{Ar}}$  по существу не зависит от  $\nu$ ; это указывает на реакцию (f) как единственную важную тримолекулярную реакцию в зоне рекомбинации.

Кроме того, проведено качественное сравнение результатов экспериментов с использованием методик поглощения ОН и излучения Н<sub>2</sub>О в смесях различного состава ( $2,2 \geq \eta \geq 0,33$ ) [60]. Значения констант, взятые из табл. 2.2, использовались для численной машинной обработки типичных кривых инфракрасного излучения в процессе рекомбинации. Соответствие расчета с экспериментом удовлетворительное.

Как и в случае интерферометрических измерений, принципиальное значение инфракрасных эмиссионных экспериментов прежде всего заключается в подтверждении правильности нашего понимания кинетики рекомбинации в реагирующих смесях водорода с кислородом. Превосходное согласие с экспериментальными результатами абсорбционных измерений ОН отмечено в широком диапазоне температур, плотностей, начальных отношений Н<sub>2</sub>/О<sub>2</sub> и величин  $\nu$ . Одной из главных особенностей анализа кривых концентраций Н<sub>2</sub>О и ОН является предположение о справедливости приближения частичного равновесия при всех значениях  $\nu$ . Соответствие между двумя независимыми сериями экспериментальных результатов дает убедительное доказатель-

ство правильности этого приближения для широкого диапазона условий реакций, для которых ранее справедливость этого приближения не проверялась.

### 2.3.4. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ В ДРУГИХ УСЛОВИЯХ

Исследования кинетики высокотемпературной реакции водорода с кислородом на ударных трубах значительно расширили и дополнили информацию, полученную другими методами. В этом разделе основное внимание уделяется важным количественным результатам, полученным при исследовании ламинарных пламен предварительно перемешанных смесей и изучении параметров первого и второго взрывных пределов.

#### а) исследования структуры пламени

Многочисленные исследования структуры пламени  $H_2-O_2$  (разбавитель) с помощью самых разнообразных экспериментальных методик широко представлены в литературе. В нашу задачу не входит детальное обсуждение этих работ, а заинтересованным читателям можно рекомендовать прекрасные монографии [14—16], уже цитированные ранее. Мы проведем очень сжатое рассмотрение кинетических результатов таких исследований, причем основное внимание уделим сравнению с данными экспериментов, выполненных на ударных трубах.

Измерения независимых от времени профилей температуры и состава в различных сечениях, перпендикулярных направлению распространения пламени, обеспечивают получение информации, необходимой для количественных исследований реакции водорода с кислородом при высоких температурах. Изучение структуры пламени в основной и вторичной зонах реакции проводится разнообразными экспериментальными методами с помощью термодпар, масс-спектрометров (измерения концентраций стабильных реагентов), спектрометров ЭПР и различной оптической аппаратуры (измерения концентраций промежуточных частиц). Разбавление смесей и понижение давления ниже атмосферного приводит к относительно низким температурам продуктов горения, что соответствует малым скоростям всего процесса горения и обеспечивает пространственное разрешение, достаточное для экспериментальных измерений в основной зоне реакции.

Наиболее интересная в химическом отношении часть пламени в разбавленных или неразбавленных водородно-кислородных смесях ограничена вверх по потоку тем сечением, где диффузия промежуточных частиц и (или) передача тепла приводят к заметной реакции в смеси. Последующая основная зона реакции характеризуется значительными градиентами температуры и

концентраций, которые свидетельствуют об активном протекании реакции и выделении большого количества тепла из-за экзотермичности системы. Далее по направлению распространения пламени происходит переход во вторичную зону реакции. Граница, разделяющая зоны, не может быть точно зафиксирована, но она примерно соответствует началу области, где температура и концентрации стабильных компонентов по существу неизменны. После этой зоны ход реакции наиболее отчетливо прослеживается по уменьшению концентраций промежуточных частиц, что означает приближение системы к полному равновесию.

В принципе главные кинетические особенности высокотемпературной реакции водорода с кислородом, описанные ранее, за исключением реакции инициирования (0), чью роль выполняют диффузия промежуточных частиц и передача тепла в области, где еще не произошло воспламенения, поддаются изучению при тщательном исследовании структуры пламени. Основные экспериментальные ограничения таких исследований обусловлены трудоемкостью точного измерения профилей концентраций промежуточных частиц и неопределенностью в величинах поправок при учете диффузии. Кроме того, как и в случае экспериментов в ударных волнах, недостаточна чувствительность измерений к протеканию некоторых важных элементарных реакций. Численные методы расчета скорости и детальной структуры пламени развиты недавно [95] и уже с успехом используются [95, 96] для таких относительно простых пламен, обеспечивая возможность определения влияния этих и каких-либо других ограничений на кинетическую информацию, извлекаемую из измерений профиля реакции.

Изучение структуры основной и вторичной зон пламени  $\text{H}_2 - \text{O}_2$  (разбавитель) позволило определить константы скоростей  $k_a - k_c$  бимолекулярных стадий, сделать важные выводы о механизме рекомбинации и измерить значения некоторых констант скоростей тримолекулярных реакций  $k_e^{M_1} - k_g^{M_1}$ . При изучении низкотемпературного пламени водорода с кислородом при давлениях ниже атмосферного [96] получены значения констант  $k_a$  и  $k_c$ , которые можно сравнить с константами, измеренными на ударных трубах. Для средней температуры пламени около 900 К найденное значение  $k_a$  равно  $1,9 \cdot 10^{10} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ , что превосходно согласуется со значением  $2,2 \cdot 10^{10} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ , вычисленным на основании измерений температурной зависимости  $k_a$  (рис. 2.8) в ударных волнах. Сравнение со значением  $k_c$  [напомним, что в экспериментах на ударных трубах  $k_c \geq 3,4 \times 10^{12} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  при  $T = 1600 \text{ К}$ ] можно провести путем экстраполяции аррениусовского уравнения для  $k_c$ , полученного в интервале 500—1500 К, что дает  $k_c = 2,9 \cdot 10^{12} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  при

температуре 1600 К. Подобное сравнение со значением  $k_b$  из экспериментов в ударных волнах [ $k_b \sim 4 \cdot 10^{12}$  см<sup>3</sup>/(моль·с) при  $T = 1600$  К] возможно путем экстраполяции аррениусовского уравнения для  $k_b$  [15]. Вычисленное при 1600 К значение  $k_b$  равно  $5,6 \cdot 10^{11}$  см<sup>3</sup>/(моль·с). Различия между соответствующими значениями  $k_b$  и  $k_c$ , измеренными в ударных волнах и пламенах, отражают трудность определения этих констант скоростей при любой экспериментальной методике и указывают на необходимость более тщательных измерений обеих констант при высоких температурах.

Рассмотрим теперь влияние тримолекулярных реакций рекомбинации (e) — (g) на структуру пламени. Именно эти три стадии являются единственными реакциями, влияние которых на стабильное распространение пламени экспериментально установлено.

Исследования структуры основной зоны богатых [95—97] и бедных [98] пламен показали, что реакция (f) играет важную роль в формировании профилей температуры и концентрации в условиях, когда расходование исходных веществ еще незначительно. Это — следствие относительно низких температур и больших концентраций молекул кислорода, присутствующих на ранних стадиях основной реакции. При таких температурах существенно возрастает роль реакции (f) по отношению к элементарной стадии разветвления цепей (a). С развитием реакции влияние стадии (f) относительно других элементарных стадий в богатых смесях значительно уменьшается. Однако при наличии избытка  $O_2$  реакция (f) сохраняет свое воздействие на измеряемые профили по всей основной зоне реакции, особенно на профиль температуры, который крайне чувствителен к скорости выделения химической энергии.

Точные количественные измерения  $k_f$  в таких исследованиях ограничиваются неопределенностью относительных вкладов различных партнеров  $M_i$  по соударениям. Систематическое изучение этих эффектов не проводилось. В недавнем исследовании [96] структуры богатого пламени получено среднее значение  $k_f = 3 \cdot 10^{16}$  см<sup>6</sup>/(моль<sup>2</sup>·с) для некоторого состава смеси при  $T = 600$  К [96]. Аналогично измерения температуры и концентрации в основной зоне реакции бедного пламени дали  $k_f^{M_i} = 1 \cdot 10^{17}$  см<sup>6</sup>/(моль<sup>2</sup>·с) при  $T = 1000-1350$  К, где  $M_i$  отождествлялось с  $H_2O$  [98]. Следует отметить, что оба этих значения находятся в удовлетворительном согласии с данными табл. 2.2 при учете поправок на влияние состава.

Исследования рекомбинации в зоне догорания газов сыграли огромную роль в понимании кинетики реакции водорода с кислородом при высоких температурах [22, 75]. Это справедливо,

несмотря на значительные экспериментальные ограничения, связанные, в частности, с невозможностью широкого варьирования состава смеси, что уже отмечалось в предыдущем разделе. Равновесие реакций (*b*) и (*c*) в зоне догорания богатых пламен установлено еще в 1956 г. [75]. Наблюдаемая скорость расходования атомов водорода зависит по третьему порядку от полной плотности и имеет второй порядок по концентрации атомов водорода [75], что соответствует принятому сейчас механизму рекомбинации через стадии (*e*) и (*g*) в состоянии частичного равновесия. Последующие работы [14, 23] со слегка обедненными водородом смесями подтвердили установление равновесия реакции (*d*) немного дальше по зоне догорания газов. Как предполагалось, скорость расходования радикалов ОН зависит от концентрации ОН в третьей степени [14, 23]. Оба эти исследования предшествовали идентичным исследованиям на ударных трубах.

Оценка наиболее важных констант скоростей тримолекулярных реакций по результатам изучения зоны догорания газов ограничена сравнительной сложностью самой зоны, где идут реакции рекомбинации, появлением неустойчивости пламени при составах с  $\eta < 0,5-1,0$  [23] и малочисленностью надежных спектроскопических методов диагностики, подходящих для работы с бедными смесями [99]. Сложность зоны протекания реакции рекомбинации является следствием относительно большого процентного содержания исходных реагентов, необходимого для поддержания стабильного пламени. По крайней мере три частицы *M* обладают потенциальными возможностями ускорения рекомбинации в зоне догорания нестехиометрических смесей благодаря реакциям (*e*) — (*g*).

Несмотря на эти трудности, при изучении структуры богатых пламен получено много важной информации о константах скоростей  $k_e^{M_i}$  и  $k_g^{M_i}$ , в частности для  $M_i = N_2, H_2$  и  $H_2O$ . В табл. 2.3 приведены данные трех детальных исследований реакций рекомбинации в таких смесях [100—102]. Как и в случае экспериментов на ударных трубах, оценка констант  $k_e^{H_2O}$  и  $k_g^{H_2}$  осложняется наличием равновесия реакции (*c*) и обычно можно определить только верхние границы этих констант скоростей.

Существует значительное различие в значениях констант скоростей реакций, представленных в табл. 2.3, и там, где сравнение возможно, — между значениями констант из табл. 2.2 и 2.3. Это различие связано с соответствующими экспериментальными неопределенностями. Нет никаких причин считать, что или пламена, или ударные трубы являются наилучшим методом определения этих констант. Для обоих методов главная трудность и принципиальный источник неопределенности в оценке констант скоростей элементарных тримолекулярных реакций ре-

Таблица 2.3

Константы скоростей реакций рекомбинации,  
измеренные в зоне догорания богатых пламен [ $10^{14} \text{ см}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$ ]

Реакция ( $j =$ )	$k_j^{\text{Ar}}$	$k_j^{\text{N}_2}$	$k_j^{\text{H}_2\text{O}}$	$k_j^{\text{H}_2}$	$k_j^{\text{N}_2} / k_j^{\text{Ar}}$	Литера- тура	Температура, К
$e$	—	5,4	$\leq 36$	86	—	101	1400
$e$	—	8,5	8,5	55	—	100	1072
$e$	18	19	$\leq 30$	—	1,0	102	1900
$g$	—	470	1020	$\leq 3630$	—	101	1400
$g$	—	550	550	—	—	100	1072
$g$	32	32	270	$\leq 430$	1,0	102	1900

комбинации заключается в вычислении их значений из экспериментально измеренных полных скоростей всех реакций рекомбинации. Доказательством этого может служить недавно проведенное удовлетворительное сравнение полных скоростей реакций рекомбинации в условиях, типичных для зоны догорания газов, с экспериментальными результатами, полученными на ударных трубах и приведенными в табл. 2.2 [32]. Данные табл. 2.2 и 2.3 представляют собой оптимальные значения, которые можно получить при исследовании высокотемпературного горения водородно-кислородных смесей, без принципиального улучшения существующих экспериментальных методов [102].

## б) исследования изотермических взрывных пределов

Полуколичественное описание взрывных пределов в смесях водорода с кислородом дано в разд. 2.1.2. При начальном давлении немного меньше 1 атм для взрыва существует одно пороговое значение температуры между типичными предельными температурами 700 и 900 К, которое определяется соответствующей изотермической кинетикой разветвления цепей. Точнее, эта граница, разделяющая режимы медленной, квазиустойчивой и быстрой взрывной реакций, определяется равенством скоростей образования активных центров в стадиях разветвления и их исчезновения в стадиях обрыва.

В случае одного активного центра и для реакций обрыва и для реакций разветвления первого порядка по его концентрации [уравнения (2.1) и (2.2)] граничное условие взрыва определяется равенством нулю фактора автоускорения  $\phi$ . Кондратьев [18] и другие авторы показали, что уравнения (2.1) и (2.2) обеспечивают удовлетворительное описание временного развития реакции

между водородом и кислородом в области взрывного предела, где концентрация цепных центров  $C$  отождествляется с концентрацией атомов водорода, а скорость разветвления  $f$  — с  $2k_2[O_2]$ , причем изменение концентраций цепных центров  $O$  и  $OH$  описывается квазистационарными соотношениями (разд. 2.1.1), а обрыв контролируется или реакцией ( $f$ ), или эффективной гибелью атомов водорода на стенках реакционного сосуда. Имеются обширные экспериментальные доказательства, что эти требования выполнены при всех условиях, типичных для определения взрывных пределов при давлениях ниже атмосферного: исключение составляют только очень бедные смеси [103]. Следовательно, экспериментальные параметры, определяющие положение границы полуострова воспламенения, также должны удовлетворять равенству  $\varphi = 0$ . На основании этого можно заключить, что необходимо лишь знать конкретное выражение для скорости обрыва  $g$  в уравнениях (2.1) и (2.2), чтобы извлечь из предельных параметров полезную кинетическую информацию.

Первый, или нижний, взрывной предел определяется конкуренцией между реакцией разветвления цепей ( $a$ ) и гибелью атомов водорода на стенке. Соответствующее выражение для  $g$  является функцией таких факторов, как геометрия реакционного сосуда и механизм (кинетический или диффузионный), контролирующий скорость гибели атомов водорода на стенке [18], и может быть оценено с помощью независимых экспериментальных и теоретических исследований; это позволяет получить значения  $k_a$ . В качестве примера можно указать на работу [104], в которой проведены тщательные измерения предельных значений температур и давлений и вычислены величины  $k_a$ , удовлетворяющие равенству  $\varphi = 0$ . При  $T = 900$  К найдено значение  $k_a = 2,0 \cdot 10^{10}$  см<sup>3</sup>/(моль·с), что превосходно согласуется с результатами экспериментов в ударных волнах и пламенах, рассмотренными ранее.

В условиях более высоких давлений, типичных для второго, или верхнего, предела, тримолекулярная реакция рекомбинации ( $f$ ) эффективно удаляет атомы водорода и конкурирует со стадией ( $a$ ); тогда выражение для  $g$  имеет простой вид:  $g = k_f[M][O_2]$ . Таким образом, если при предельной температуре известно значение  $k_a$ , то значение  $k_f[M]$  оценивается на основании равенства  $\varphi = 0$ . Варьируя состав смеси и определяя соответствующие предельные параметры, получим систему алгебраических уравнений, решение которой позволяет найти значения  $k_f^{M_i}$ . Пользуясь значением  $k_a = 6 \cdot 10^9$  см<sup>3</sup>/(моль·с) при  $T = 813$  К [что сравнимо со значением  $8,7 \cdot 10^9$  см<sup>3</sup>/(моль·с), полученным экстраполяцией аррениусовского уравнения (рис. 2.8) для опытов на ударных трубах] и измеряя параметры второго предела,

Болдвин [105] нашел значение  $k_f^{Ar} = 1,7 \cdot 10^{15} \text{ см}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$ , которое близко к данным высокотемпературных измерений, но все же ниже их. При исследовании параметров второго предела получены также отношения  $k_f^{M_i}/k_f^{Ar}$  для  $M_i = N_2, H_2O, H_2$  и  $O_2$ , которые равны соответственно 2,2, 32, 5,0 и 1,8 [106]. Эти значения удовлетворительно согласуются с данными табл. 2.2 там, где такое сравнение возможно.

### 2.3.5. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ПУТИ РАЗВИТИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Заканчивая эту главу, подведем итог современному состоянию знаний о кинетике реакции водорода с кислородом при высоких температурах. Можно уверенно утверждать, что сегодня главные кинетические особенности реакции объяснены и поняты достаточно хорошо. С некоторыми изменениями основной механизм в целом подобен механизму реакции в области низких температур ниже взрывных пределов. Принципиальное различие заключается в характере реакций обрыва: при высоких температурах реакции на стенках заменяются гомогенными тримолекулярными реакциями рекомбинации, что приводит к большим и нестационарным концентрациям реакционноспособных промежуточных активных центров, а перекиси не накапливаются в таких заметных количествах, как это имеет место при низких температурах.

Константы скоростей многих наиболее важных элементарных реакций при высоких температурах в настоящее время измерены довольно хорошо. Особенно это касается  $k_a$  и эффективных значений  $k_f[M]$  и  $k_{набл}[M]$ , определяющих кинетику рекомбинации в тех смесях, которые были непосредственно изучены. Необходимо значительно улучшить точность измерений скорости рекомбинации, прежде чем можно будет найти более надежные значения  $k_e^{M_i}$ ,  $k_f^{M_i}$  и  $k_g^{M_i}$  для отдельных партнеров по соударениям. Также желательно иметь больше информации о константах скоростей важных бимолекулярных реакций  $k_b$ ,  $k_c$  и  $k_d$  при высоких температурах. Некоторые константы могут быть получены без особых усовершенствований существующих экспериментальных методов путем дальнейшего изучения неравновесных концентраций промежуточных частиц в конце стадии воспламенения в специально подобранных условиях для нестехиометрических составов и при углубленном исследовании режима экспоненциального ускорения реакции в бедных смесях (разд. 2.3.2).

Некоторые детали кинетического механизма реакции при высоких температурах еще должны быть выяснены. Наиболее важными среди них нужно считать определение констант скоростей



и состава частиц, возникающих в реакции (0), за счет которой развивается процесс разветвления, и исследование реакции (h), в которой осуществляется расходование образующегося в реакции (f) малоактивного радикала  $\text{HO}_2$ , что предотвращает накопление  $\text{HO}_2$  после воспламенения. Для эффективного решения этих вопросов необходимо иметь строгие критерии, поскольку развитие полной реакции не очень чувствительно к наличию этих стадий. Вклад реакции (0) можно косвенно оценить по достаточно точным измерениям длительности периода индукции или с помощью прямых весьма чувствительных методов измерения скорости развития реакции до начала фазы экспоненциального ускорения. Любой из предложенных способов требует тщательного контроля над температурой и составом смеси и, в частности, исключения влияния примесей, которые могут способствовать зарождению цепей. Измерения длительности периода индукции и интерпретация этих данных, предложенная Гардинером с сотрудниками, привели к наиболее интересным результатам. Для изучения реакции (h) можно рекомендовать два возможных подхода: 1) очень чувствительные измерения концентрации радикала  $\text{HO}_2$  при рекомбинации в бедных смесях и обработка их в квазистационарных условиях, т. е. при  $R^{(h)} = R^{(f)}$ ; 2) изучение кинетики рекомбинации в бедных смесях при температурах выше 2000 К, где можно ожидать, что полная скорость рекомбинации будет определяться конкуренцией между стадиями (h) и  $(-f)$ .

Необходимо также уточнить роль радикала  $\text{HO}_2$  как активного центра в разветвленном цепном процессе воспламенения при высоких температурах и давлениях выше расширенного условия второго взрывного предела, т. е. когда  $k_f[M] \geq 2k_a$ .

Как уже обсуждалось в разд. 2.3.2, исследования в ударных волнах так называемого режима высоких давлений и низких температур около 1000 К не дали удовлетворительных результатов вследствие того, что необходимые времена наблюдения превышали те, которые удавалось достичь в отраженных ударных волнах при достаточно хорошем контроле над температурой. Однако, по-видимому, можно добиться заметных успехов за счет небольших модификаций метода измерения длительности периода индукции или метода измерения экспоненциального ускорения реакции путем повышения рабочих давлений на порядок величины (примерно до  $10^2$  атм) и температуры до 1400 К и выше, которые легко реализуются в ударных волнах. В таких условиях быстрое воспламенение неизбежно, поскольку реакция  $(-f)$  будет активно возвращать в систему атомы водорода при распаде  $\text{HO}_2$ . Заранее трудно определить вклад реакций (m) или (n) в ускорение процесса цепного разветвления при таких температурах и давлениях.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bradley J. N.*, Shock Waves in Chemistry and Physics (John Wiley and Sons, New York, 1962).  
*Гейдон А., Герл И.*, Ударная труба в химической физике высоких температур, «Мир», М., 1966.
2. *Greene E. F., Toennies J. P.*, Chemical Reactions in Shock Waves (Academic Press, New York, 1964).
3. *Hurle I. R.*, Reports on Progress in Physics, Vol. 30, Part 1, Institute of Physics and the Physical Society, London, p. 149 (1967).
4. *Strehlow R. A.*, Progress in High Temperature Physics and Chemistry, 3, 1 (1969).
5. *Belford R. L., Strehlow R. A.*, Ann. Rev. Phys. Chem., 20, 247 (1969).
6. *Dainton F. S.*, Chain Reactions: An Introduction (Methuen and Company, Ltd., London, 1956).
7. *Бенсон С.*, Основы химической кинетики, «Мир», М., 1964, гл. 3, 13 и 14.
8. *Sullivan J. H.*, J. Chem. Phys., 30, 1292 (1959).
9. *Garstang W. L., Hinshelwood C. N.*, Proc. Roy. Soc., A130, 640 (1931).
10. *Hinshelwood C. N.*, The Kinetics of Chemical Change (Oxford University Press, Oxford, 1940), Chapter 7.
11. *Семенов Н. Н.*, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1958.
12. *Кондратьев В. Н.*, Comprehensive Chemical Kinetics, Volume 2, The Theory of Kinetics (C. H. Bamford and C. F. H. Tipper, Editors, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London and New York, 1969), Chapter 2.
13. *Myerson A. L., Watt W. S.*, J. Chem. Phys., 49, 425 (1968).
14. *White D. R., Cary K. H.*, Phys. Fluids, 6, 749 (1963).
15. *Fenimore C. P.*, Chemistry in Premixed Flames (Pergamon Press, New York, 1964).
16. *Fristrom R. M., Westenberg A. A.*, Flame Structure (McGraw-Hill Book Company, New York, 1965), Chapter 14.
17. *Bradley J. N.*, Flame and Combustion Phenomena (Methuen and Company, Ltd., London, 1969), Chapters 3, 5—6.
18. *Льюис Б., Эльбе Г.*, Горение, пламя и взрывы в газах, «Мир», М., 1968, гл. 1—4.
19. *Кондратьев В. Н.*, Кинетика и механизм газофазных реакций, «Наука», М., 1974, гл. 9 и 10.
20. *Ковальский А. А.*, Phys. Z. Sow., 4, 723 (1933).
21. *Кармилова Л. В., Налбандян А. Б., Семенов Н. Н.*, ЖФХ, 32, 1193 (1958).
22. *Oldenberg O., Rieke F. F.*, J. Chem. Phys., 6, 779 (1938).
23. *Kaskan W. E.*, Combustion and Flame, 2, 229 (1958).
24. *Kaskan W. E.*, Combustion and Flame, 2, 286 (1958); *ibid.*, 3, 29, 39 (1959).
25. *Houghton W. M., Jachimowski C. J.*, Appl. Opt., 9, 329 (1970).
26. *Bauer S. H., Schott G. L., Duff R. E.*, J. Chem. Phys., 28, 1089 (1958).
27. *Schott G. L., Kinsey J. L.*, J. Chem. Phys., 29, 1177 (1958).
28. *Schott G. L.*, J. Chem. Phys., 32, 710 (1960).
29. *Schott G. L., Bird P. F.*, J. Chem. Phys., 41, 2869 (1964).
30. *Getzinger R. W., Schott G. L.*, J. Chem. Phys., 43, 3237 (1965).
31. *Getzinger R. W.*, 11th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1967), p. 117.
32. *Getzinger R. W., Blair L. S.*, Phys. Fluids, 12, 176 (1969).
33. *Getzinger R. W., Blair L. S.*, Combustion and Flame, 13, 271 (1969).
34. *Gilkerson W. R., Davidson N.*, J. Chem. Phys., 23, 687 (1955).
35. *Kistiakowsky G. B., Kydd P. H.*, J. Chem. Phys., 25, 824 (1956).
36. *Just T., Wagner H. Gg.*, Z. Physik. Chem. (Frankfurt), 13, 241 (1957).
37. *Bird P. F.*, M. S. Thesis, University of New Mexico, Albuquerque, 1961.
38. *Bird P. F., Schott G. L.*, J. Quant. Spectry Radiative Transfer, 5, 783 (1965).

38. *Stubbeman R. F., Gardiner W. C., Jr.*, J. Phys. Chem., 68, 3169 (1964); J. Chem. Phys., 40, 1771 (1964).
39. *Asaba T., Gardiner W. C., Jr., Stubbeman R. F.*, 10th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1965), p. 295.
40. *Ripley D. L., Gardiner W. C., Jr.*, J. Chem. Phys., 44, 2285 (1966).
41. *Ripley D. L.*, Dissertation, University of Texas, Austin, 1967.
42. *Gardiner W. C., Jr., Morinaga K., Ripley D. L., Takeyama T.*, J. Chem. Phys., 48, 1665 (1968).
43. *Gardiner W. C., Jr., Morinaga K., Ripley D. L., Takeyama T.*, Phys. Fluids, 12, 120 (1969).
44. *Wakefield C. B.*, Dissertation, University of Texas, Austin, 1969.
45. *Walker B. F.*, Dissertation, University of Texas, Austin, 1970.
46. *Miyama H., Takeyama T.*, J. Chem. Phys., 41, 2287 (1965).
47. *Just T., Wagner H. Gg.*, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 64, 501 (1960).
48. *Homer J. B., Hurle I. R.*, Proc. Roy. Soc., A314, 585 (1970).
49. *Watt W. S., Myerson A. L.*, J. Chem. Phys., 51, 1638 (1969).
50. *Meyer E., Olschewski H. A., Troe J., Wagner H. Gg.*, 12th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1969), p. 345.
51. *Troe J.*, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 73, 946 (1969).
52. *Alpher R. A., White D. R.*, Phys. Fluids, 2, 153 (1959).
53. *White D. R.*, Phys. Fluids, 4, 40 (1961).
54. *White D. R., Moore G. E.*, 10th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1965), p. 785.
55. *White D. R.*, 11th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1967), p. 147.
56. *Browne W. G., White D. R., Smookler G. R.*, 12th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1969), p. 557.
57. *Strehlow R. A., Cohen A.*, Phys. Fluids, 5, 97 (1962).
58. *Cohen A., Larson J.*, Report Number 1386, Ballistic Research Laboratories, Aberdeen Proving Ground, Maryland, 1967.
59. *Воеводский В. В., Солоухин Р. И.*, 10th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1965), p. 279; *Солоухин Р. И.*, Ударные волны и детонация в газах, Физматгиз, М., 1963, гл. 4.
60. *Blair L. S., Getzinger R. W.*, Combustion and Flame, 14, 5 (1970).
61. *Von Rosenberg C. W., Pratt N. H., Bray K. N. C.*, J. Quant. Spectry Radiative Transfer, 10, 1155 (1970).
62. *Gutman D., Schott G. L.*, J. Chem. Phys., 46, 4576 (1967).
63. *Gutman D., Hardwidge E. A., Dougherty F. A., Lutz R. W.*, J. Chem. Phys., 47, 4400 (1967).
64. *Gutman D., Lutz R. W., Jacobs N., Hardwidge E. A., Schott G. L.*, J. Chem. Phys., 48, 5689 (1968).
65. *Schott G. L.*, 12th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1969), p. 569.
66. *Brabbs T. A., Belles F. E., Brokaw R. S.*, 13th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1971), p. 129.
67. *Belles F. E., Brabbs T. A.*, 13th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1971), p. 165.
68. *Гейдон А.*, Спектроскопия пламен, ИЛ, М., 1959, гл. 5.
69. *Padley P. J.*, Trans. Faraday Soc., 56, 449 (1960).
70. *Steinberg M., Kaskan W. E.*, 5th Int. Symp. on Combustion (Reinhold Press, New York, 1955), p. 664.
71. *Fujimoto S.*, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 1233 (1963).
72. *Skinner G. B., Ringrose G. H.*, J. Chem. Phys., 42, 2190 (1965).
73. *Belles F. E., Lauver M. R.*, J. Chem. Phys., 40, 415 (1964).
74. *Getzinger R. W., Blair L. S., Olson D. B.*, Proceedings of the Seventh International Shock Tube Symposium (I. I. Glass, Editor, University of Toronto Press, 1970), p. 605.

75. Bulewicz E. M., James C. G., Sugden T. M., Proc. Roy. Soc., A235, 89 (1956).
76. Prigogine I., Defay R., J. Chem. Phys., 15, 614 (1947).
77. Kaskan W. E., Schott G. L., Combustion and Flame, 6, 73 (1962).
78. Brokaw R. S., 10th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1965), p. 269.
79. Wakefield C. B., Ripley D. L., Gardiner W. C., Jr., J. Chem. Phys., 50, 325 (1969).
80. Jachimowski C. J., Houghton W. M., Combustion and Flame, 15, 125 (1970).
81. Baulch D. L., Drysdale D. D., Lloyd A. C., High Temperature Reaction Rate Data (Department of Physical Chemistry, University of Leeds, England, 1968), № 2.
82. Westenberg A. A., de Haas N., J. Chem. Phys., 50, 2512 (1969).
83. Greiner N. R., J. Chem. Phys., 51, 5049 (1969).
84. Налбандян А. Б., Acta Physicochim. U. R. S. S., 19, 483 (1944).
85. White D. R., Millikan R. C., J. Chem. Phys., 39, 2107 (1963).
86. Belles F. E., Lauver M. R., 10th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1965), p. 285.
87. Olson D. B., M. A. Thesis, University of Texas, Austin, 1969.
88. Just T., Schmalz F., AGARD Conf. Proc. № 34, 2, 19 (1968).
89. Schmalz F., DLR FB 71-08, Deutsche Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt, Institut für Luftstrahlantriebe, Porz-Wahn, 1971.
90. Rudinger G., Phys. Fluids, 4, 1463 (1961).
91. Gardiner W. C., Jr., Wakefield C. B., Astronautica Acta, 15, 399 (1970).
92. Hamilton C. W., Schott G. L., 11th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1967), p. 635.
93. Jacobs T. A., Giedt R. R., Cohen N., J. Chem. Phys., 47, 54 (1967).
94. Olschewski H. A., Troe J., Wagner H. Gg., 11th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1967), p. 155.
95. Dixon-Lewis G., Proc. Roy. Soc., A317, 235 (1970).
96. Eberius K. H., Hoyermann K., Wagner H. Gg., 13th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1971), p. 713.
97. Dixon-Lewis G., Williams A., Nature, 196, 1309 (1962).
98. Fenimore C. P., Jones G. W., 10th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1965), p. 489.
99. McEwan M. J., Phillips L. F., Combustion and Flame, 11, 63 (1967).
100. Dixon-Lewis G., Sutton M. M., Williams A., 10th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1965), p. 495.
101. Rosenfeld J. L. J., Sugden T. M., Combustion and Flame, 8, 44 (1964).
102. Halstead C. J., Jenkins D. R., Combustion and Flame, 14, 321 (1970).
103. Baldwin R. R., Trans. Faraday Soc., 52, 1344 (1956).
104. Kurzus S. C., Boudart M., Combustion and Flame, 12, 477 (1968).
105. Baldwin R. R., 9th Int. Symp. on Combustion (Academic Press, New York and London, 1963), p. 218.
106. Baldwin R. R., Brooks C. T., Trans. Faraday Soc., 58, 1782 (1962).

### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

107. Заслонко И. С., Козарко С. М., Мозжухин Е. В., Изв. АН СССР, сер. хим., 1, 31 (1970).
108. Солоухин Р. И., Труды НИИ Механики МГУ, № 21 (1973).
109. Нестерихин Ю. И., Солоухин Р. И., Методы скоростных измерений в газодинамике и физике плазмы, Физматгиз, М., 1968.
110. Заслонко И. С., Козарко С. М., Мозжухин Е. В., Кинетика и катализ, 10, 1197 (1969).
111. Schott G. L., Combustion and Flame, 21, 357 (1973).
112. Rawlins W. T., Gardiner W. C., J. Chem. Phys., 60, 4676 (1974).

## **Глава 3**

# **ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ И ИОНИЗАЦИЯ В ПЛАМЕНАХ**

**Ф. Пейдж**

**Department of Chemistry,  
University of Aston in Birmingham, England**

### **3.1. ПЛАМЯ**

#### **3.1.1. ЧТО ТАКОЕ ПЛАМЯ?**

Несмотря на то что суть понятия «пламя» ясна каждому, достаточно полного описания этого явления не существует. Пламя возникает в результате экзотермической реакции в газе, однако не все такие реакции способны поддерживать пламена. Температура пламени может меняться в широких пределах: от нескольких сотен до пяти и более тысяч градусов. При таких температурах пламена светятся вследствие излучения молекул нагретого газа или сплошного излучения твердых частиц. Отметим, что со многими другими явлениями пламена имеют ряд общих свойств, хотя некоторые пламена могут и не обладать всеми характерными чертами. В большинстве случаев это обусловлено сложной природой пламен, которую невозможно описать в рамках равновесной теории.

#### **3.1.2. СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ**

Рассмотрим экзотермически реагирующую смесь двух газов А и В, которая образует продукты реакции С и D. Если начальная температура горючей смеси такова, что реакция протекает медленно и имеет большую энергию активации, то в течение заметного времени смесь будет оставаться без изменений, т. е. находиться в метастабильном состоянии. Пусть в некоторой точке объема такой практически стабильной горючей смеси в результате внешнего воздействия температура газа увеличилась. В соответствии с законом Аррениуса скорость реакции будет экспоненциально возрастать в результате все большего выделения тепла. Это тепло нагревает близлежащие слои газа до температуры, достаточной для начала реакции в этом слое. Следовательно, реакция будет распространяться по всему объему горючей смеси, и реагирующую систему можно условно раз-

делить на три области: *зону подогрева, зону реакции и зону продуктов сгорания*. При этом температура газа изменяется от начальной температуры исходной смеси до высокой температуры продуктов горения. Таким образом, в обычном понимании пламя представляет собой совокупность вышеназванных зон.

### 3.1.3. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ

Схема, представленная на рис. 3.1, иллюстрирует подвижный комплекс, в котором зона реакции непрерывно распространяется по исходной смеси газов от момента воспламенения до

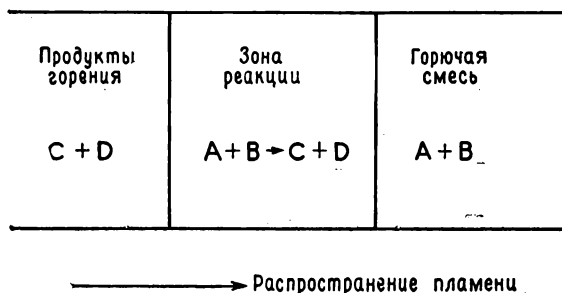


Рис. 3.1. Схема пламени.

полного расходования горючей смеси со скоростью, соответствующей скорости расходования исходного компонента. Если система замкнута, как, например, в цилиндре внутреннего сгорания, то горение прекращается в отличие от пламени бунзеновской горелки, которая представляет собой незамкнутую систему с неограниченным источником горючей смеси. В последнем случае движение зоны реакции может уравновеситься потоком газа, и пламя становится неподвижным в пространстве.

Скорость, с которой распространяется зона реакции, определяется скоростями процессов, ответственных за химическое превращение исходных реагентов. Если предполагать, что это достигается только передачей тепла, то скорость инициирования будет функцией теплопроводности исходных реагентов. Однако реакции во многих пламенах происходят по цепному механизму с участием свободных радикалов, обычно содержащих атомы водорода; следовательно, инициирование может быть вызвано диффузией свободных радикалов в область несгоревшего газа. Скорость диффузии атомов водорода существенно выше как скорости диффузии других радикалов, так и их теплопроводности; поэтому не удивительно, что скорость распространения пламени может быть непосредственно связана с концентрацией атомов водорода [1]. (рис. 3.2).

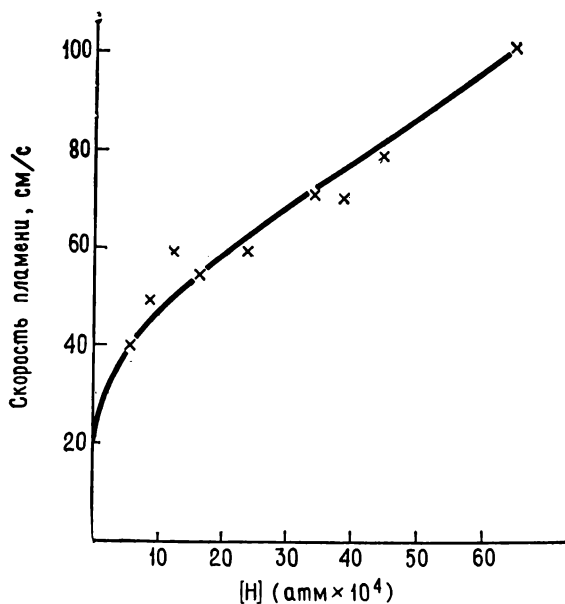


Рис. 3.2. Зависимость скорости горения от концентрации атомов водорода [11, 12].

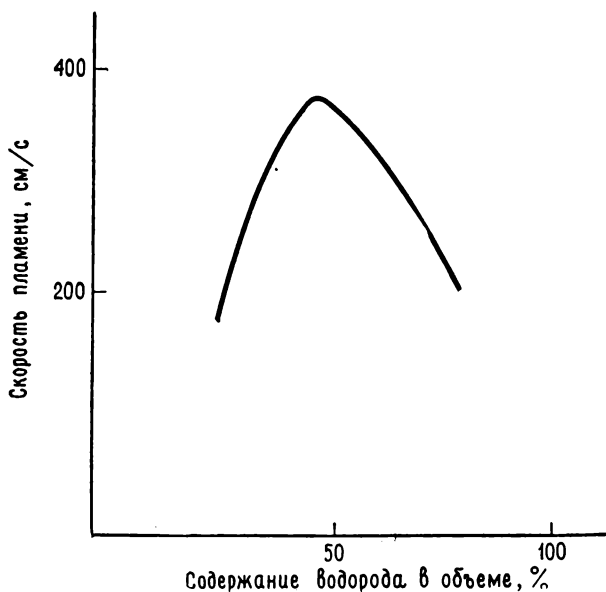


Рис. 3.3. Зависимость скорости горения от состава горючей смеси,

### 3.1.4. СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ

Скорость, с которой зона реакции движется по исходной смеси газов, называется *скоростью горения* относительно несгоревшей смеси. Поскольку зона реакции может иметь большую площадь и, по крайней мере при атмосферном давлении, незначительную толщину, ее можно условно рассматривать как поверхность или границу между продуктами горения и несгоревшими газами. Эта поверхность называется *фронтом пламени*. В качестве нормальной скорости горения понимается скорость горения в направлении, перпендикулярном к фронту пламени. Нормальная скорость горения, являясь функцией состава исходной смеси газов, изменяется от нескольких см/с до многих м/с и зависит от вида горючего и окислителя [2]; величина ее приблизительно может быть связана с кинетикой реакции горения. Область изменения наблюдаемых скоростей горения для различных соотношений топливо/окислитель менее значительна, но она все же достаточно велика, как показано на рис. 3.3 [3].

### 3.1.5. СТАБИЛИЗАЦИЯ ПЛАМЕНИ

Считается, что пламя стабилизировано, когда фронт пламени остается неподвижным в пространстве. Это достигается в том случае, если линейная скорость потока исходного газа равна нормальной скорости горения. Этот критерий, казалось бы, задает очень строгую зависимость между скоростью потока газа и составом смеси. Однако на практике наблюдаются очень широкие пределы устойчивости пламени на газовой горелке (рис. 3.4). При очень малых скоростях потока газа пламя может проскочить внутрь трубки газовой горелки, в то время как в случае сильных потоков пламя срывается, отделяясь от среза горелки. Поскольку пламя устойчиво в широкой области промежуточных скоростей потока, нет необходимости точно знать механизм его стабилизации.

Течение горючей смеси, вытекающей из горелки, обычно происходит в ламинарном режиме (полностью турбулентный режим достигается только при очень больших скоростях потока), и распределение осевой скорости потока в поперечном сечении трубки подчиняется параболическому закону. При этом трудно понять, что для реального пламени нет возможности уравновесить поток горючей смеси одной-единственной скоростью горения.

Объяснение этого парадокса можно найти на рис. 3.2, из которого видно, что скорость горения есть линейная функция концентрации атомов водорода. Стенки горелки или другое стабилизирующее тело будут эффективно поглощать атомы водорода, предназначенные для переноса тепла или, что вероятнее,



для диффузии в исходную смесь, благодаря чему инициируются цепные процессы превращения реагентов. Поэтому возникает градиент концентрации атомов водорода в поперечном сечении пламени; концентрация атомов водорода меняется от нуля у стенки до максимальной величины в центре потока, что и отражается в изменении скорости горения в поперечном сечении потока. С увеличением скорости потока горячей смеси пламя

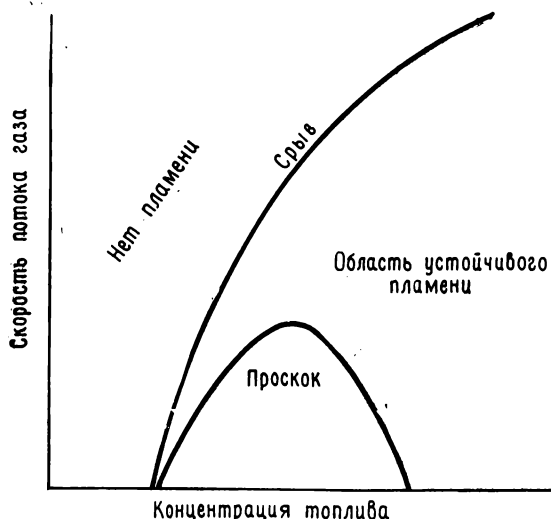


Рис. 3.4. Пределы устойчивости пламени.

отодвигается от стабилизирующей стенки, причем уменьшаются потери атомов водорода; в результате скорость горения возрастает до тех пор, пока не станет равной скорости газа в какой-либо точке профиля потока. При этом пламя меняет свою форму, но остается в устойчивом положении (рис. 3.5).

Обычная форма стабилизированного на трубке пламени аппроксимируется конусом, половина угла при вершине обозначена  $\theta$  (рис. 3.6). В каждой точке фронта пламени результирующая скоростей потока в осевом направлении задается выражением

$$V = U_f / \sin \theta. \quad (3.1)$$

Линейная скорость газа = (нормальная скорость пламени) /  $\sin \theta$ .

Это соотношение можно уточнить, если использовать отношение площадей сечения трубки и фронта пламени вместо  $\sin \theta$ . Установлено, что соотношение (3.1) справедливо в достаточно широких пределах. Если скорость потока слишком велика, то стабилизация пламени не обеспечивается рассмотренным выше

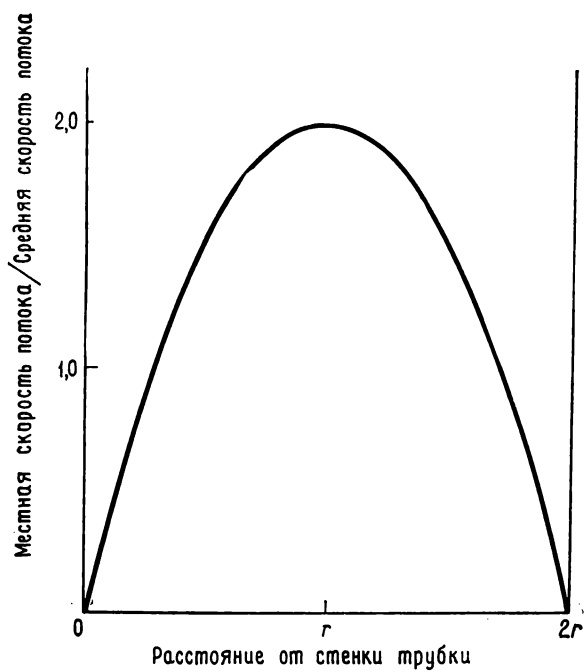


Рис. 3.5. Профиль скорости ламинарного потока газа в трубке.

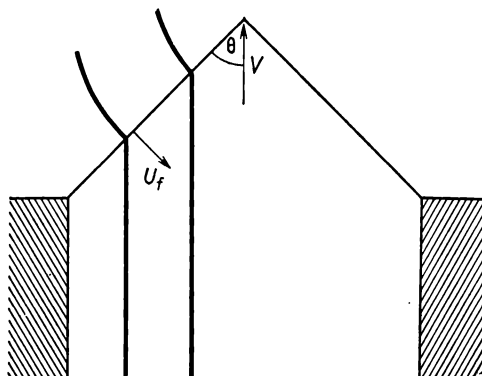


Рис. 3.6. Определение нормальной скорости горения.

механизмом; существует также нижний предел скорости потока, при котором  $\sin \theta = 1$  или  $V = U_f$ . В последнем случае пламя располагается в плоскости поперечного сечения газовой трубки у ее входа и любое последующее уменьшение потока приводит к проскоку пламени внутрь трубки. Эффективность механизма стабилизации возрастает на более коротких расстояниях, поэтому всегда существует некий предельный диаметр, ниже которого проскока не наблюдается. Этот экспериментальный факт давно используется в безопасных лампах Стефенсона — Деви.

### 3.1.6. ХАРАКТЕРНЫЕ ВРЕМЕНА РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ В ПЛАМЕНАХ

Поскольку стабилизация пламени определяется скоростью горения и скоростью потока горючей смеси, а стабилизированное пламя неподвижно в пространстве, появляется возможность связать временные и пространственные параметры.

Водородно-воздушное пламя имеет скорость горения порядка 0,5 м/с, а линейная скорость потока газа может быть выше этой величины и составляет обычно около 1,0 м/с. Такое пламя должно было бы слегка сжиматься, если бы процесс горения был изотермичен. Однако в действительности сгоревший газ имеет температуру порядка 2000 К и поэтому испытывает семикратное расширение. Некоторую часть составляет поперечное расширение, а наиболее значительная часть дает ускорение продуктов реакции, в результате происходит перепад давления во фронте пламени. Скорость сгоревших газов относительно фронта порядка 2 м/с; расстояние в 1 см при такой скорости сгоревшие газы проходят за 500 мкс. Для изучения пламен применяются различные приборы с разрешением 100 мкс. В частности, пламенный фотометр позволяет проводить измерения с разрешением 10 мкс.

Временное разрешение 1 мс необходимо даже при изучении медленно горящих пламен и при использовании аппаратуры с плохим пространственным разрешением. Эта величина фактически характеризует типичный временной масштаб химических процессов в пламени.

В качестве примера приведем параметры, характерные для пламени при 1 атм.

	В течение 1 мс		
	Молекула	Атом водорода	Электрон
Длина диффузионного пути, см	0,06	0,15	2,2
Число столкновений	$3,0 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^7$	$10^9$

Число столкновений показывает, что реакция молекул при парциальном давлении менее 0,01 атм будет несущественной (т. е.

время полупревращения более 1 мс), если энергия активации реакции больше 67 кДж/моль (или 100 кДж/моль для атомов водорода). Тримолекулярные столкновения происходят в 1000 раз реже, скорость таких процессов мала, поэтому они легко наблюдаются экспериментально.

### 3.1.7. ТЕОРИИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ И ГАШЕНИЯ ПЛАМЕНИ

К сожалению, для наиболее сложных систем возможностей детального описания химической кинетики становится все меньше и меньше. Это, в частности, справедливо для распространения пламени в углеводородно-воздушных смесях, где предложено множество возможных промежуточных частиц и механизмов и измерено очень мало важных параметров. Те из них, которые легко наблюдаются (скорость горения и диаметр тушения), по своей природе являются скорее физическими, а не химическими величинами. Их существование можно объяснить преимущественно физическими процессами, даже если влияние химии состоит в том, что разные топлива имеют различную скорость горения при одинаковом стехиометрическом составе. Невозможность наблюдения за текущими концентрациями и состоянием всех частиц в процессе распространения пламени привела к разработке теоретических моделей, описывающих отдельные наблюдаемые особенности горения. По процессам, лежащим в основе этих теорий, их можно классифицировать на следующие: а) тепловую, б) диффузионно-тепловую, в) теорию диффузии радикалов и г) кинетическую.

(а) Чисто тепловая теория, развитая Лешателье [4], Нуссельтом [5] и Бертло [6, 7], предполагает, что горючая смесь реагирует, если температура исходного газа достигнет некой критической температуры воспламенения  $T_i$ . Нагревание газа происходит потоком тепла из нагретой зоны продуктов сгорания, имеющей температуру  $T_f$ , в зону подогрева. При таких предположениях скорость пламени определяется уравнением

$$U_f = \frac{K\kappa}{C_p} \frac{T_f - T_i}{T_i - T_0}, \quad (3.2)$$

где  $\kappa$  — коэффициент теплопроводности,  $C_p$  — теплоемкость при постоянном давлении и  $K$  — константа пропорциональности. В большинстве ранних работ делались попытки вычислить значение этой константы, однако они имели ограниченный успех. Тем не менее показано, что скорость пламени изменяется не по линейному закону, а как корень квадратный из разности температур.

(б) Существенным недостатком тепловой теории является предположение, что перенос энтальпии в пламени осуществляется только за счет теплопроводности, причем в зоне продуктов

сгорания она достигает максимума. Диффузия, которая не учитывалась в тепловой теории, в действительности тоже участвует в переносе энтальпии как в зону реакции и исходную смесь, так и в зону продуктов сгорания. При этом величина энтальпии в зоне реакции остается постоянной. Это обстоятельство дало возможность Семенову [8] применить уравнение сохранения массы и энергии совместно с обобщенной скоростью реакции и вывести уравнение для скорости пламени, которое для реакции второго порядка имеет вид

$$U_f = \sqrt{\frac{2\lambda_f k_a C_p^2(f) \left[\frac{T_f}{T_i}\right]^2 \left[\frac{\lambda}{C_p \rho D_o}\right]^2 \left[\frac{RT_f}{\Delta E}\right]^3 \left[\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right]^2 \exp(-\Delta E/RT_o)}{C_p^3} \cdot (T_f - T_i)^3}. \quad (3.3)$$

Уравнение Семенова широко используется при интерпретации экспериментальных данных по скоростям распространения медленных пламен [9, 10], однако оно неудовлетворительно предсказывает наблюдаемую зависимость скорости пламени от давления. Это уравнение также неприменимо для быстрых пламен, где определяющую роль играют цепные разветвленные реакции с участием атомов водорода. Такие пламена имеют малую энергию активации и распространяются намного быстрее, чем углеводородные, для которых первоначально и применялось уравнение (3.3). Высокая скорость таких пламен определяется не температурой горения или потоком тепла в исходную смесь газов, как в тепловой теории, и не скоростью диффузии исходных компонентов в зону реакции, как в диффузионной теории, а, скорее, скоростью, с которой активные центры — радикалы и атомы — диффундируют в горючую смесь и инициируют реакцию.

(в) Эта точка зрения была развита Тенфордом и Пизом [11, 12] в результате исследования скорости горения в смеси окиси углерода с кислородом. Оказалось, что скорость зависит от концентрации атомов водорода, которые приводят к цепному механизму реакции горения. Тенфорд и Пиз получили соотношение

$$U_f^2 = \sum \frac{k_i D_i P_i}{B_i} L \theta, \quad (3.4)$$

где  $k_i$  — константа скорости распространения,  $D_i$  — коэффициент диффузии,  $P_i$  — парциальное давление,  $B_i$  — константа, характеризующая реакции рекомбинации радикалов (индекс обозначает  $i$ -й радикал),  $L$  — число молекул в единице объема при температуре пламени и  $\theta$  — стехиометрический коэффициент, учитывающий разбавление избыточным компонентом смесей, отличающихся от стехиометрических.

Теория Тенфорда — Пиза хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями для быстрогорящих пламен [13, 14].

однако коэффициенты диффузии и парциальное давление необходимо получить независимыми вычислениями. Экспериментальные исследования (разд. 3.5) показали, что концентрация атомов водорода в зоне реакции может быть на порядок больше равновесной концентрации. Недавно в пламенах были измерены

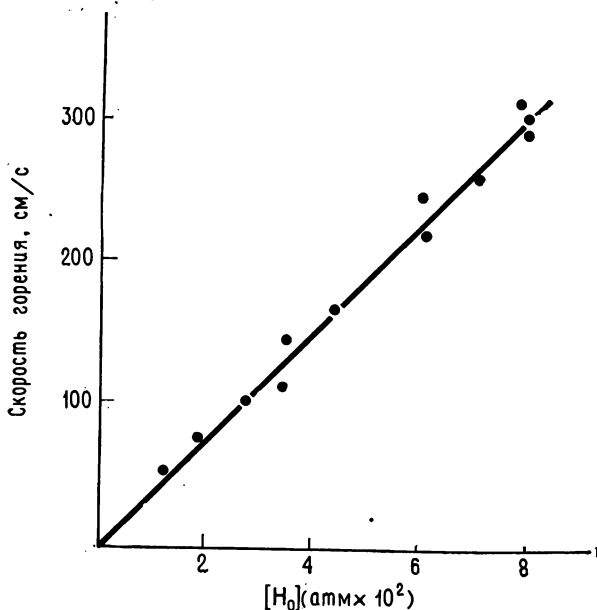


Рис. 3.7. Зависимость скорости горения водородных пламен от концентрации атомов водорода [15].

[14а] коэффициенты диффузии ряда простейших радикалов, что, безусловно, расширит возможности применения этой теории.

Не удивительно, что в некоторых случаях обнаружено несоответствие с теорией Тенфорда — Пиза. Наилучшее согласие с теорией Тенфорда — Пиза получено на водородно-кислородном пламени. Пэдди и Сагден [15] экспериментально определили зависимость скорости горения смеси водорода с кислородом от концентрации атомов водорода в зоне реакции (рис. 3.7). Полученное ими превосходное согласие скорее указывает на правильность механизма для данного конкретного пламени, а не на общую применимость теории.

(г) Некоторый успех имели попытки разработать более полную теорию распространения пламени, основанную на важной роли свободных радикалов, с применением как достаточно полных кинетических схем реакции, так и кинетической теории газов. Тем не менее необходимость получения практических реше-

ний заставляла вводить такие усредненные и линейные приближения [16], которые искажали истинную картину явлений. Полный анализ уравнений с применением вычислительной техники в настоящее время вполне возможен, так как константы скоростей элементарных стадий приблизительно известны, но это дает мало новой информации о механизме распространения пламени.

### 3.1.8. ГАШЕНИЕ ПЛАМЕНИ

Определение гасящего расстояния подобно задаче об определении скорости горения пламени. *Гасящим расстоянием* называется минимальное расстояние между двумя параллельными плоскостями, при котором пламя все еще распространяется в горючей смеси, а не гаснет. В случае горелки круглого сечения гасящее расстояние соответствует диаметру трубки и называется *диаметром гашения* или *затухания*.

Действие стенок проявляется как в охлаждении пламени, так и в обрыве цепей при цепном механизме реакции. Теория в первом приближении предсказывает обратно пропорциональную зависимость гасящего расстояния от скорости горения и отчасти зависимость от геометрии горелки [17]. Однако влияние стенок на кинетику реакций в пламенах является косвенным, и, в частности, этим определяется конструкция горелок, применяемых в экспериментальных исследованиях пламен.

## 3.2. СИСТЕМАТИКА РЕАКЦИЙ В ПЛАМЕНАХ

### 3.2.1. ОБЩЕЕ РАССМОТРЕНИЕ

В настоящее время пламена получены для широчайшего класса химических систем в самых разнообразных физических условиях. В последующих разделах мы ограничимся конкретными пламенами, в которых топливо, окислитель, разбавитель и всевозможные добавки перемешиваются до поступления в горелку. В основном это быстрогорящие пламена при атмосферном давлении, типичными представителями которых являются водородно-кислородные. Кроме того, мы рассмотрим горение смесей ацетилен с кислородом и окиси углерода с кислородом. Все рассмотрение проводится в предположении ламинарного, а не турбулентного режима горения, причем пламя нас интересует как удобный способ создания высоких температур, при которых могут быть изучены химические реакции. В ходе изложения могут встретиться вопросы, связанные с влиянием различных добавок на газовые пламена. Как правило, такие добавки не изменяют деталей химического механизма и не оказывают влияния на перенос вещества в пламени.

Температура продуктов горения в некоторой степени зависит от начальной температуры свежей смеси и конструкции горелки. Она может быть как низкой (1400 К) в очень разбавленном водородном пламени, так и высокой (3300 К) в случае неразбавленной стехиометрической смеси. Многие работы проделаны в температурном интервале 2000—2500 К, причем почти в центре этого интервала при температуре 2102 К энергии 40 кДж/моль соответствует больцмановский множитель, равный 0,1. Поскольку эта температура в семь раз больше комнатной, энергетические барьеры в пламенах при этой температуре в семь раз менее важны, чем при комнатной. Это обстоятельство указывает на важную роль энтропии реакции: определяющими являются реакции, в которых образуется множество промежуточных частиц. Поэтому химический механизм реакций в пламенах обусловлен простейшими частицами: атомами, двухатомными молекулами, некоторыми трехатомными, но обычно не более сложными. Поскольку в реакциях участвуют простейшие молекулы, обобщенная энтропия активации мала, т. е. частотные факторы «нормальные» и сечение равно газокинетическому. Из этого следует, что время полупревращения большинства бимолекулярных процессов порядка микросекунд, что на три порядка меньше временного масштаба газового потока, следовательно, процессы в пламени можно считать равновесными. Молекула испытывает около  $10^{10}$  столкновений в секунду, а значит, время полупревращения реагентов меньше миллисекунды, если произведение больцмановского множителя и парциального давления партнеров реакции больше  $10^{-7}$ . Такая ситуация достигается только для реагирующих добавок или в случае большой энергии активации реакции.

### 3.2.2. ШКАЛА ВРЕМЕН И КОНЦЕНТРАЦИЙ

Рассмотрим временные характеристики процессов в пламенах несколько подробнее. Точная шкала времен зависит как от конкретного состава горючей смеси, так и от используемой горелки, причем наилучшими горелками являются те, которые образуют цилиндрическое ламинарное пламя, а не кистеобразное, со множеством маленьких конусов реакции. Такие горелки представляют собой связку (пучок) капиллярных трубок (горелки мекеровского типа). Чтобы избежать снижения давления, необходимо использовать капилляры как можно большего диаметра, учитывая при этом величину гасящего расстояния для пламени конкретной смеси газов [18]. Сгоревший нагретый газ занимает объем  $V_v$ , больший объема  $V_u$  исходной горючей смеси газов. Капиллярные трубки располагаются так, что общая площадь поперечного сечения трубок ( $A_u$ ) и площадь насадки горелки



( $A_B$ ) связаны соотношением

$$(A_B/A_u)^3 = (V_B/V_u)^2. \quad (3.5)$$

При таких условиях пламя имеет цилиндрическую форму с диаметром, равным диаметру горелки, а скорость продуктов горения ( $U_B$ ) определяется выражением

$$U_B = U_u (V_B/V_u)^{1/3}. \quad (3.6)$$

Если пламя не цилиндрическое и в некотором сечении потока имеет площадь  $A_B$ , то скорость продуктов горения в этом сечении равна

$$U_B = U_u \frac{V_B}{A_B} \frac{A_u}{V_u}, \quad (3.7)$$

причем для расчета требуются измерения диаметра пламени.

Величина отношения  $V_B/V_u$  получается из закона сохранения массы:

$$V_B = V_u \frac{T_B}{T_u} \frac{P_u}{P_B}. \quad (3.8)$$

Перепад давления ( $P_u - P_B$ ) необходим для создания потока газа через горелку и содержит члены, многие из которых являются аэродинамическими величинами. Ускорение газов в зоне реакции может быть связано с разностью давления в этой зоне. Эта разность невелика и ею часто пренебрегают.

Вследствие реакции в пламени происходит изменение объема газа, которое существенно для пламен с малым разбавлением горючей смеси. В случае горения водорода с кислородом три объема свежей смеси дают два объема молекул воды, и это необходимо учесть в соотношении для объема  $V_B$ ; дальнейшая поправка к величине  $V_B$  связана с тем, что при высоких температурах в пламени начинает сказываться диссоциация воды на радикал  $\text{OH}$  и  $\text{H}$ .

Скорость продуктов горения ( $U_B$ ) определяется соотношением

$$U_B = U_u \left( \frac{T_B}{T_u} \frac{P_u}{P_B} \right)^{1/3} \quad (3.9)$$

или, если перепад давления мал, приближенным выражением

$$U_B = U_u (T_B/T_u)^{1/3}. \quad (3.10)$$

Скорость продуктов горения, грубо говоря, вдвое превышает скорость исходной смеси газов.

Область допустимых скоростей горючей смеси зависит от нескольких факторов. Слишком большая скорость может привести либо к срыву пламени, либо к турбулентному режиму горе-

ния, если поток превысит критическое число Рейнольдса для данной горелки. При слишком слабом потоке пламя или проскочит внутрь капилляров горелки, или погаснет, если диаметр капилляров меньше диаметра гашения. Каждый фактор зависит от конструкции горелки и состава исходной смеси газов, но оказывается, что область допустимых скоростей потока не слишком ограничена; это особенно видно при горении быстрогорящих топлив. Если расходуется около  $4,5 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/с горючей смеси, то водород или ацетилен образует пламя диаметром 1 см при достаточно широком изменении состава смеси. В таком пламени скорость продуктов горения равна

$$U_B \approx 0,02 \cdot T \text{ м/с.}$$

Таким образом, 4 см соответствуют приблизительно 1 мс при 2000 К.

На пламя заметное влияние оказывает диффузия атмосферного воздуха, в котором происходит догорание избытка горючего и в конечном счете охлаждение горячих газов вследствие разбавления. При использовании защитного экрана из инертных газов [19] или, что предпочтительнее, вторичного пламени [20] это влияние можно устранить. Характерная высота пламени при нормальных экспериментальных условиях составляет около 15 см (4 мс) и вполне достаточна для проведения измерений.

Временное разрешение экспериментальной установки зависит от конкретных особенностей регистрирующих приборов. Так, резонаторные устройства и микроволновые приборы имеют плохое разрешение. Характерные размеры регистрирующих элементов этих устройств в среднем составляют 5 см и более. Все же размеры микроволновых резонаторов в некоторых случаях можно уменьшить до 3 мм в высоту. Зонды Ленгмюра — Вильямса имеют диаметр около 1 мм, хотя размер экранирующего слоя может быть значительно больше. Спектроскопические приборы с  $f/12$  обеспечивают пространственное разрешение до 0,5 мм и имеют временное разрешение порядка 10 мкс. Электрические приборы, используемые для изучения явлений ионизации, по временному разрешению приблизительно на порядок уступают фотометрическим. Тем не менее временное разрешение в диапазоне 0,1—4 мс удовлетворяет требованиям большинства экспериментальных работ. Как правило, в таких экспериментах ограничения накладываются точностью измерений, а не временным разрешением используемых приборов.

### 3.2.3 КОНЦЕНТРАЦИЯ РАЗЛИЧНЫХ ЧАСТИЦ В ПЛАМЕНАХ

Поскольку большинство пламен изучено при атмосферном давлении, для обозначения концентраций удобно пользоваться парциальным давлением в атмосферах или мольной долей.

Исходная смесь газов состоит из топлива, окислителя и разбавителя; например, водородное пламя при 2200 К образуется горючей смесью, содержащей 0,400 атм  $H_2$ , 0,139 атм  $O_2$  и 0,460 атм  $N_2$ . Эти величины меняются, если в пламя добавлять какие-либо вещества; так, в одном из экспериментов для изучения влияния на пламя хлористого калия часть азота была насыщена парами хлороформа при парциальном давлении 0,008 атм. В дальнейшем это приводило к образованию 0,2 моль хлорида калия, из последнего получалось  $7 \cdot 10^{-5}$  атм калия и 0,018 атм воды [21]. Поэтому результирующий состав исходной смеси газов содержал следующие компоненты:

Водород	0,391	Вода	0,018
Кислород	0,136	Хлороформ	0,008
Азот	0,447	Хлорид калия	< 0,0001

Все составляющие смеси газов можно для удобства разделить, как это сделано выше, на две группы: компоненты первой группы назовем *основными*, а второй — *второстепенными*. Ясно, что концентрация основного компонента практически постоянна для любой реакции с второстепенным компонентом, и для любой пары таких равновесных реакций отношение концентраций второстепенных компонентов равно отношению концентраций основных.

В зоне реакции пламени появляются новые частицы и состав газа меняется. Вода теперь становится основным компонентом, а кислород — второстепенным, при этом концентрация атомов и радикалов, пренебрежимо малая при комнатной температуре, достигает значительной величины. Состав продуктов горения имеет приблизительно следующие компоненты:

Азот	0,447
Вода	0,290
Водород	0,101
Кислород	$4,2 \cdot 10^{-8}$
Атомы кислорода	$3,1 \cdot 10^{-7}$
Атомы водорода	$18,5 \cdot 10^{-4}$
Радикалы гидроксила	$5,5 \cdot 10^{-4}$
Оксид углерода	0,008
Атомы хлора	$3,1 \cdot 10^{-5}$
Хлористый водород	0,022
Атомы калия	$4 \cdot 10^{-5}$
Гидроокись калия	$2 \cdot 10^{-6}$
Хлорид калия	$3 \cdot 10^{-6}$
Заряженные частицы	$10^{-9}$

Между основными и второстепенными частицами все еще существует различие, и, как оказалось, оно имеет важное значение при анализе кинетики реакций в пламенах. Следует заметить, что наряду с основными частицами (парциальное давление

$\approx 0,1$  атм) и добавками, которые обычно совершенно не проявляют себя в кинетическом отношении (парциальное давление  $\approx 0,01$  атм), существует группа свободных радикалов и заряженных частиц с парциальным давлением порядка  $10^{-4}$  атм и менее, обладающая большой реакционной способностью и играющая заметную роль в кинетике реакций в пламенах.

### 3.2.4. РАВНОВЕСНЫЕ РЕАКЦИИ

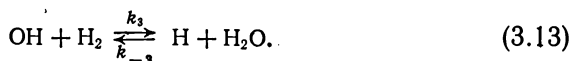
Ранее было указано, что время полупревращения реагентов в некоторой реакции меньше 1 мс, если произведение больцмановского множителя и парциального давления реагирующих частиц больше  $10^{-7}$ . Рассмотрение характерных времен показало, что реакции можно считать протекающей равновесно, т. е. отклонение от равновесного распределения концентраций в ходе реакции незначительно, если время полупревращения исходных компонентов меньше, чем временное разрешение экспериментальной установки (менее 100 мкс). Поэтому критическая величина произведения [концентрация]  $\times$  [больцмановский множитель] должна быть больше  $10^{-6}$ . Поскольку концентрации многих частиц имеют именно такой порядок величины, очевидно, что их можно определить, рассматривая кинетические, а не термодинамические процессы. Сложная структура пламени как реагирующей системы не позволяет детально определить временные концентрационные зависимости каждой частицы, поэтому для концентрации второстепенных компонентов приходится предполагать квазистационарность. Однако необдуманное применение этого подхода для анализа кинетического механизма реакции без обоснования его справедливости может привести к ошибкам. Это всегда вызывает необходимость рассмотрения применимости принципа квазистационарности.

Процессы горения в зоне реакции относятся к классу цепных разветвленных реакций. Элементарные стадии таких реакций можно классифицировать следующим образом: (а) зарождение, (б) разветвление, (в) продолжение и (г) обрыв цепей.

При рассмотрении равновесных реакций процессами зарождения можно пренебречь. Стадии разветвления и продолжения должны быть достаточно быстрыми, так как их влияние на кинетику процесса ограничено зоной реакции. Стадии обрыва цепей обычно довольно медленны и определяют переход от зоны реакции к равновесному состоянию при высокой температуре.

Продолжение и разветвление цепей в реакции  $\text{H}_2\text{—O}_2$  можно представить следующими стадиями:





Если рассматривать молекулу кислорода как устойчивую, а атом кислорода как радикал, то первая стадия является разветвляющей в том смысле, что увеличивает свободную валентность от единицы до трех. При значительном увеличении концентрации радикалов O и H обратные реакции действуют как стадии обрыва цепей, уменьшая число свободных валентностей. С другой стороны, рассматривая молекулу кислорода как бирадикал, поскольку ее состояние триплетное, нетрудно заметить, что все три реакции, в левой и правой частях, имеют по три, две и одной свободной валентности соответственно. Поэтому общее число свободных валентностей не изменяется, а влияние обратных реакций сводится к их перераспределению в процессе горения. Полная валентность в ходе всего процесса определяется концентрацией  $\text{O}_2$  в исходной смеси. Этот факт можно выразить следующим уравнением:

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{радикал})}{dt} &= 2 \frac{d(\text{O}_2)}{dt} + 2 \frac{d(\text{O})}{dt} + \frac{d(\text{H})}{dt} + \frac{d(\text{OH})}{dt} = \\ &= 2(k_{-1}[\text{O}][\text{OH}] - k_1[\text{H}][\text{O}_2]) + \\ &+ 2(k_1[\text{H}][\text{O}_2] - k_{-1}[\text{O}][\text{OH}] - k_2[\text{O}][\text{H}_2] + \\ &+ k_{-2}[\text{H}][\text{OH}]) + k_{-1}[\text{O}][\text{OH}] - k_1[\text{H}][\text{O}_2] + \\ &+ k_2[\text{O}][\text{H}_2] - k_{-2}[\text{H}][\text{OH}] + \\ &+ k_3[\text{OH}][\text{H}_2] - k_{-3}[\text{H}][\text{H}_2\text{O}] + \\ &+ k_1[\text{H}][\text{O}_2] - k_{-1}[\text{O}][\text{OH}] + \\ &+ k_2[\text{O}][\text{H}_2] - k_{-2}[\text{H}][\text{OH}] - \\ &- k_3[\text{OH}][\text{H}_2] + k_{-3}[\text{H}][\text{H}_2\text{O}] = 0. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Таким образом, свободная валентность постоянна, если только какие-нибудь другие реакции не приведут к обрыву цепных процессов. Одним из примеров таких реакций могут служить тримолекулярные процессы типа



или аналогичные процессы с участием радикалов OH. Эти реакции медленны и фактически имеют характерные времена, сравнимые с временами пребывания частиц в пламени. Концентрация свободных радикалов в водородном пламени в пределах области наблюдения спадает к своему равновесному уровню.

Однако это присуще не всем пламенам; например, углеводородные пламена имеют меньшие отклонения от равновесия вследствие более быстрых стадий обрыва цепей.

Сверхравновесная концентрация атомов водорода или других радикалов быстро достигает постоянного уровня благодаря быстрым обменным бимолекулярным стадиям продолжения цепей:



В результате этого выполняется соотношение

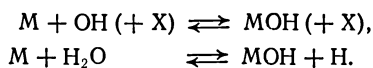
$$\frac{[\text{H}]}{[\text{OH}]} = \frac{[\text{H}]_{\text{равн}}}{[\text{OH}]_{\text{равн}}} = K_3 \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]}, \quad (3.17)$$

где индекс «равн» означает равновесную концентрацию, а  $K_3$  — константа равновесия реакции. Это соотношение является следствием того факта, что вода и водород — основные компоненты смеси газов и отношение их концентраций фактически не зависит от перехода системы к состоянию равновесия. Следовательно,

$$\frac{[\text{H}]}{[\text{H}]_{\text{равн}}} = \frac{[\text{OH}]}{[\text{OH}]_{\text{равн}}} = \gamma, \quad (3.18)$$

где  $\gamma$  — *параметр неравновесности*. Подобные аргументы можно привести для концентраций O и O<sub>2</sub>, значения которых выше равновесных и определяются множителем  $\gamma^2$ .

Поскольку концентрации свободных радикалов, образующихся в пламени, приходят к равновесным значениям из-за взаимодействия с основными компонентами, радикалы сами могут воздействовать на второстепенные компоненты, которые таким путем будут распределяться по всевозможным состояниям. Заметим, что такие взаимодействия могут происходить как с избыточным, так и с нормальным содержанием радикалов в системе. Например, гидроокись металла можно получить в двух различных процессах [22]:



Отношение концентраций  $[\text{MOH}]/[\text{M}]$ , обозначаемое в литературе как  $\phi_{\text{M}}$ , в первой реакции прямо пропорционально  $[\text{OH}]$ , а во второй — обратно пропорционально  $[\text{H}]$ . Если концентрации H и OH равновесны, то величина  $\phi_{\text{M}}$  одинакова в обоих случаях. В неравновесных условиях следует записать

$$\phi_{\text{M}}^{(1)} = K_1 [\text{OH}] = K_1 \gamma [\text{OH}]_{\text{равн}}, \quad (3.19)$$

$$\phi_{\text{M}}^{(2)} = K_2 [\text{H}_2\text{O}]/[\text{H}] = K_2 [\text{H}_2\text{O}]/\gamma [\text{H}]_{\text{равн}} = K_1 [\text{OH}]_{\text{равн}}/\gamma, \quad (3.20)$$

так как

$$K_1 = \frac{K_2 [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}]_{\text{равн}} [\text{OH}]_{\text{равн}}} \quad (3.21)$$

Поэтому значение  $\phi_{\text{M}}^{(1)}$  больше  $\phi_{\text{M}}^{\text{равн}}$  в соответствии с множителем  $\gamma$ , в то время как  $\phi_{\text{M}}^{(2)}$  меньше  $\phi_{\text{M}}^{\text{равн}}$ . Одновременное протекание в системе сразу двух таких процессов должно было бы приводить к каталитической рекомбинации атомов водорода. Однако это не случается, так как в каждом конкретном случае равновесие достигается только за счет того или иного процесса.

Сагден рассмотрел кинетическую схему реакций, которая приводит к определяющему влиянию одного из процессов [22]. Он показал, что, вероятно, каждая из реакций в пределах достигаемого временного разрешения обеспечивает равновесие между металлом и гидроксидом: наблюдаемая величина  $\phi$  не отстает от локальной концентрации радикала. При низкой энергии диссоциации связи  $\text{M}-\text{OH}$  это равновесие достигается в первой реакции, в противном случае — во второй. Если константы скоростей обеих реакций имеют нормальные значения, то следует ожидать, что первая обладает небольшой или нулевой энергией активации, но, являясь тримолекулярным процессом, должна иметь эффективность порядка  $10^{-4}$ . Поскольку эта величина содержит число столкновений с второстепенным компонентом  $\text{OH}$ , ее нужно уменьшить на порядок [3]. Таким образом, за  $10^7$  столкновений атома металла будет происходить один элементарный химический акт. Эффективность второй реакции равна единице, но она происходит с участием основного компонента, концентрация которого обычно около  $10^{-1}$  атм. Энергия активации такой реакции по крайней мере не меньше теплоты реакции, поэтому вторая реакция будет медленней первой, если больцмановский множитель не больше  $10^{-6}$ . При температуре 1800 К этой величине соответствует энергия активации 210 кДж/моль. Теплота реакции представляет собой разность энергий связей  $\text{M}-\text{OH}$  и  $\text{H}-\text{OH}$ . Принимая последнюю равной 515 кДж/моль при 1800 К, можно увидеть, что тримолекулярные процессы будут быстрее, если только энергия связи  $\text{M}-\text{OH}$  не больше 300 кДж/моль.

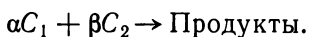
### 3.2.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ ПО РАДИКАЛАМ

Часто необходимо выяснить механизм реакции в более сложных системах, чем рассмотренные выше. При этом использование параметров неравновесности можно распространить на другие случаи, кроме рассмотренных ранее гидроокисей, если применить идею, выдвинутую Паурбейксом в электрохимии [23]. Скорость некоторого лимитирующего процесса можно предста-

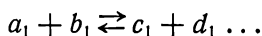
вить уравнением

$$\text{Скорость} = kC_1^\alpha C_2^\beta \dots \text{ и т. д.,}$$

где сам процесс схематически записывается в виде



В то же самое время концентрации  $C_1$  и  $C_2$  связаны с другими частицами равновесными реакциями



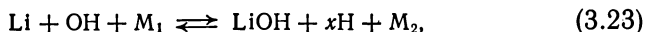
Если эти реакции действительно равновесны в пределах справедливости квазистационарного приближения, то последнее выражение можно переписать как алгебраическое уравнение

$$a_1 + b_1 - c_1 - d_1 \dots = 0. \quad (3.22)$$

Совместное рассмотрение полной системы таких уравнений с уравнением для лимитирующего процесса позволяет упростить последнее уравнение, исключив ряд независимых переменных, связанных друг с другом уравнениями равновесных реакций.

При исследовании кинетики реакций в пламенах этот метод можно применить для определения возможного механизма реакции на основе наблюдаемой зависимости скорости реакции от концентрации атомов водорода. Так, например, в пламени с добавками лития наблюдалось уменьшение интенсивности излучения лития с высотой: концентрация лития зависела от концентрации атомов водорода, а содержание гидроокиси лития в системе увеличивалось с уменьшением концентрации атомов водорода (рис. 3.8).

Если реакцию с участием атомов лития записать в виде



где  $M_1$  и  $M_2$  — некоторые основные молекулярные частицы в синглетном состоянии, то

$$\text{Li} + \text{OH} - \text{LiOH} - x\text{H} + \sum M = 0. \quad (3.24)$$

Это уравнение можно объединить с уравнением баланса для H и OH в виде

$$\text{H} - \text{OH} + \sum M = 0 \quad (3.25)$$

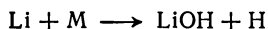
и получить

$$\text{Li} - \text{LiOH} + (1 - x) \text{H} + \sum M = 0. \quad (3.26)$$

Общее число свободных валентностей должно быть четным, так что  $x = 1$  (Li изменяется симбатно с H) либо  $(2 - x)$  равно нулю или четно. Простейшее решение этих соотношений дает



$x \equiv 2$  (решение  $x = 4$  относится к столкновению многих частиц), поэтому уравнения реакций можно представить так:



или



Последнее уравнение соответствует очень сложной реакции, следовательно, первое с  $\text{M} = \text{H}_2\text{O}$  предпочтительнее.

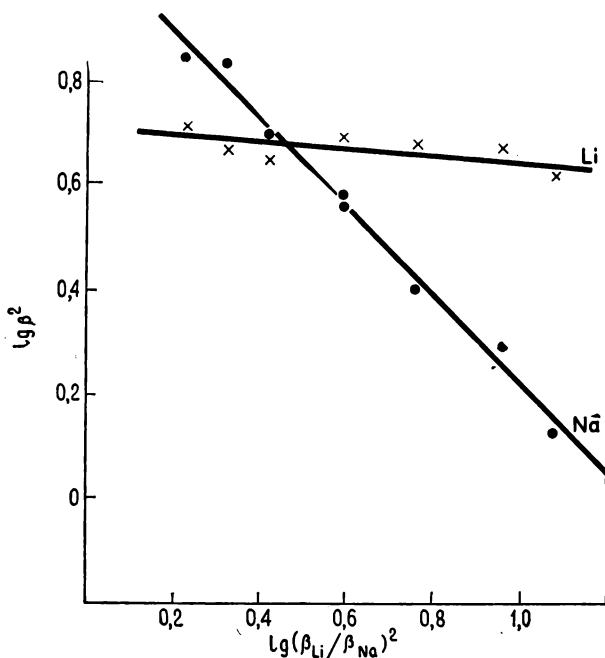


Рис. 3.8. Порядок реакции по атомам водорода в процессе ионизации щелочных металлов.

Пейдж и Сагден [24] использовали подобный подход при рассмотрении явления ионизации щелочных металлов в пламенах. Они обнаружили, что концентрация электронов в водородном пламени с добавками лития не зависит от концентрации атомов водорода. Однако с добавками натрия квадрат концентрации электронов изменяется обратно пропорционально концентрации атомов водорода.

Возможными частицами, участвующими в процессах ионизации, являются  $\text{A}$ ,  $\text{A}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{e}$  и  $\text{AOH}$ . Относительно этих частиц

уравнение Паурбейкса можно записать следующим образом:

$$A - A^+ - e + xH - \sum M = 0, \quad (3.27)$$

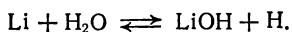
$$OH^- - e + yH - \sum M = 0, \quad (3.28)$$

$$A - AOH + zH - \sum M = 0. \quad (3.29)$$

Эти соотношения соответствуют гипотетическим константам равновесия, которые можно связать с уравнениями сохранения заряда и сохранения частиц  $A$ , получив в результате связь между концентрацией электронов и полным количеством  $A$ . Для нахождения порядка концентрации электронов по отношению к концентрации атомов водорода эти уравнения при определенных условиях упрощают. Во всех случаях степень ионизации незначительна, так что  $A^+ \ll A$ :

- (1)  $OH^-$ ,  $AOH$  малы, порядок  $= x/2$ ;
- (2)  $OH^-$  мала,  $AOH$  преобладает, порядок  $= (x - z)/2$ ;
- (3)  $OH^-$  преобладает,  $AOH$  мала, порядок  $= (x + y)/2$ ;
- (4)  $OH^-$ ,  $AOH$  преобладают, порядок  $= (x - z)/2$ .

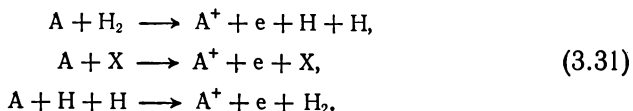
В опытах с добавками лития, для которых подходят случаи (2) или (4), обнаружен нулевой порядок, в то время как для натрия (его гидроокись неустойчива), которому соответствуют случаи (1) или (3), найден порядок, равный  $-1/2$ . Следовательно,  $z = -1$  и  $LiOH$  образуется в реакции



Как и прежде, общее число свободных валентностей должно быть четным для каждого уравнения Паурбейкса, поэтому  $x$  четно, а  $y$  нечетно. Возможными решениями являются

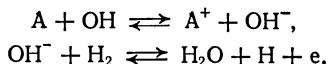
$$\begin{aligned} x &= -2, & y &= 1; \\ x &= 0, & y &= -1; \\ x &= 2, & y &= -3. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Они соответствуют процессам ионизации



Пейдж и Сагден, рассмотрев только случаи (3) и (4), пришли к заключению, что решение  $x = 0$ ,  $y = -1$  наиболее приемлемо на том основании, что другие схемы реакций в некоторых стадиях включали столкновение четырех частиц. Кроме того, они

доказали, что из энергетических соображений простейшие процессы не пригодны, и предпочли линейную комбинацию таких простых процессов:



Более поздние масс-спектрометрические исследования подвергли сомнению эти выводы, поскольку в пламенах не удалось обнаружить ионов  $OH^-$  в количествах, достаточных для обоснования используемых приближений [25]. Если рассмотреть альтернативное приближение [случай (1)], то его решение  $x = -1$  находится в противоречии с основным предположением, что  $x$  четно. Объяснение порядка по концентрации атомов водорода нужно было искать не в механизме равновесной реакции, а каким-либо другим путем. Поэтому эти исследования следует рассматривать скорее как остроумное применение кинетики, нежели как положительный вклад в понимание процессов ионизации. Тем не менее они способствовали развитию более поздних работ по процессам ионизации в присутствии фосфора и галогенов (разд. 3.7.6).

### 3.2.6. КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПЛАМЕНИ

Полезно уточнить представленную ранее схему пламени и более детально рассмотреть различные зоны (рис. 3.9). Исходная смесь, нагретая вследствие теплопроводности и диффузии атомов водорода, поступает в зону реакции при температуре около 700 К, причем в результате диффузии из зоны реакции концентрация радикалов превышает равновесную. Быстрая химическая реакция, происходящая благодаря высокой концентрации радикалов, подобна реакции окисления исходной горючей смеси. Часто эти радикалы возбуждены сверхравновесно. Поскольку энергия в этой зоне не успевает распределиться равномерно, не существует и определенной температуры. Физическое равновесие в газе устанавливается достаточно быстро, и продукты горения покидают зону реакции при температуре около 1500 К, однако и концентрация и распределение радикалов еще превышают равновесные значения. В следующей стадии в результате быстрых равновесных реакций достигается парциальное химическое равновесие, хотя общая концентрация радикалов остается сверхравновесной; температура при этом слегка увеличивается. Последующая область характеризуется уменьшением концентрации радикалов и как следствие этого выделением тепла; температура увеличивается на величину порядка 500 К и приближается к своему конечному значению. Затем следует область расширения, где концентрация радикалов уменьшается

незначительно, а температура среды практически остается постоянной, так как потери тепла на излучение, конвекцию и диффузионное охлаждение компенсируются выделением тепла за

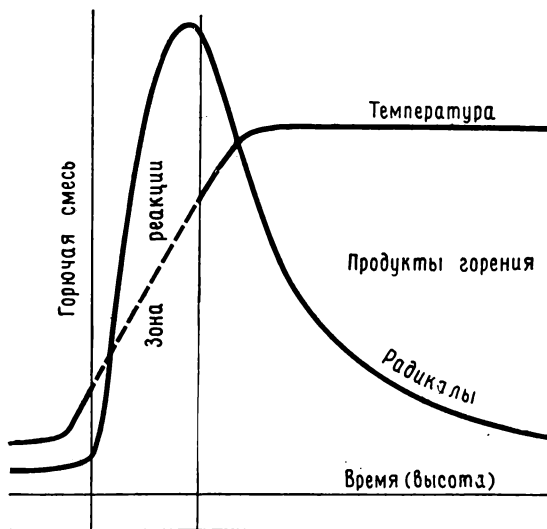


Рис. 3.9. Распределение различных параметров в пламени.

счет рекомбинации радикалов и догорания избытка топлива. Наконец, влияние разбавления продуктов окружающим воздухом становится доминирующим, пламя охлаждается и превращается в горячий газ.

### 3.3. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

#### 3.3.1. ВВЕДЕНИЕ

Для изучения кинетики реакций в пламенах необходимо использовать методики для определения концентраций важнейших частиц. Поскольку эти методики отличаются большой оригинальностью, интересно кратко рассмотреть их основные особенности. Пламя является открытой реагирующей системой, и поэтому трудно использовать классические способы извлечения и заделки пробы газа; Фристром и др. [26, 27] сконструировали подходящие аэродинамические зонды и обсудили проблемы, связанные с их использованием.

Значительно больше пользы в исследовании высокотемпературных пламен принесли измерения концентраций возбужденных и ионизированных частиц. Наиболее ранние исследования

[28, 29] связаны с определением постоянной составляющей проводимости газа в пламени либо между двумя электродами, либо между электродом и горелкой [30]; этот метод измерения в основном применяется в газовой хроматографии. Это дало главным образом качественные результаты, но в то же время изучение эффекта Холла [31] подтвердило, что носителем отрицательного заряда в пламени является электрон. Последние работы показали возрастающую сложность и постоянное улучшение аналитических возможностей методик и их временного разрешения. Методики измерений можно разделить на три группы: спектроскопические, электрические и масс-спектрометрические.

### 3.3.2. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Существует очень много работ, посвященных изучению спектров пламен, тем не менее применение спектроскопии для исследования кинетики реакции в пламенах началось после введения фотометрии пламени как основного аналитического метода. До этого интерес к изучению спектров пламен был вызван возможностью показать наличие промежуточных частиц в процессах горения [32]. Экспериментально они определялись по излучению возбужденных частиц и не могли применяться для определения концентрации частиц в основном состоянии. Такие задачи можно было решить с помощью спектра поглощения, однако трудности, связанные с получением большого и однородного пламени, необходимого в этом случае, не позволяли измерять концентрации частиц в основном состоянии до тех пор, пока не появились горелки с многократным прохождением поглощаемого излучения [33].

Очень полезными в исследованиях оказались эмиссионные спектры пламен с добавками других веществ, например натрия [34—37]. Во-первых, количество добавки можно варьировать, изменяя концентрацию соли в распыле; во-вторых, появилась возможность сравнить интенсивности двух резонансных линий и проверить справедливость теплового возбуждения. То же самое можно сделать, измерив интенсивность одной линии, но при разных температурах [38].

Интенсивность резонансного излучения с длиной волны  $\lambda$  при температуре  $T$  и толщине слоя газа  $l$  равна

$$I = \frac{8\pi ahc}{\lambda^3} \exp(-hc/\lambda kT) \int [1 - \exp(-k_\nu l)] d\nu, \quad (3.32)$$

где  $k_\nu$  — коэффициент поглощения. При низких концентрациях излучающих частиц ( $k_\nu l \ll 1$ ) интеграл в уравнении (3.32) преобразуется в соотношение  $(\pi e^2/mc) N_0 f l$ , где  $N_0$  — число излучающих частиц в основном состоянии,  $f$  — вероятность излу-

тельного перехода для некоторой линии. Таким образом,

$$I = \left( \frac{8\pi^2 a h e^2}{m} \right) \left( \frac{1}{\lambda^3} \right) (N_0 f l) [\exp(-hc/\lambda kT)]. \quad (3.33)$$

Выражение для  $k_\nu$  является сложным и определяется влиянием различных факторов уширения спектральной линии. При больших значениях  $N_0 f l$  наиболее существенно лорентцево ударное уширение, которое, как показали Джеймс и Сагден [39], при-

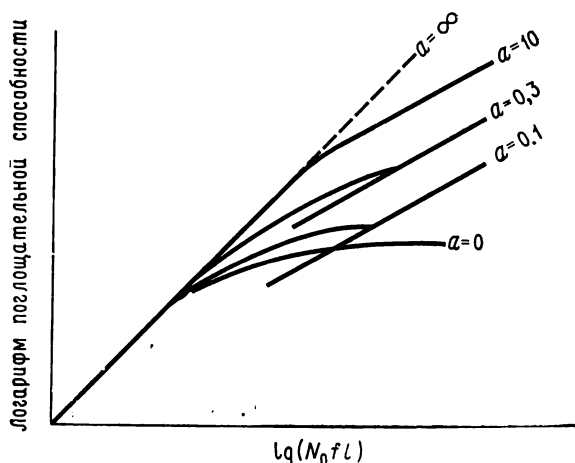


Рис. 3.10. Зависимость Ван-дер-Хельда.

водит к тому, что  $I$  пропорциональна  $\sqrt{N_0 f l}$ . Детальный теоретический анализ зависимости  $\lg I$  от  $\lg(N_0 f l)$  (рис. 3.10), включая изменение наклона графика от 1 до  $1/2$ , проведен Ван-дер-Хельдом [40], поэтому такие зависимости обычно называют вандерхельдовскими. Однако часто это понятие ошибочно распространяют на любые зависимости, где наблюдается переход от линейного закона к корню квадратному из концентрации, какой бы ни была причина такого перехода. Недавно опубликован превосходный обзор по процессам активации и дезактивации в пламенах [40a].

Интенсивность излучения регистрируется обычно фотоэлементом, причем концентрация атомов в пламени связана с концентрацией распыленной соли фактором атомизации. Этот фактор, как и чувствительность фотоэлемента, можно определить экспериментально. Однако на практике нет необходимости изменять каждый член в отдельности; достаточно калибровочную

зависимость величины фототока от концентрации паров раствора соли совместить с теоретически полученным графиком Ван-дер-Хельда.

### 3.3.3. КАЛИБРОВКА СПЕКТРОМЕТРА

Интенсивность излучения обычно измеряется с помощью фотоумножителя и монохроматора. В ранних исследованиях для выделения спектральной атомной линии использовались оптические фильтры, что, безусловно, ограничивало возможности спектрометрического анализа. Значительно больше информации дает изучение многих линий или спектральных полос с помощью призмных или дифракционных монохроматоров. Обычно для улучшения отношения сигнал/шум модулированный световой поток от пламени регистрируется в режиме двухканального синхронного детектирования с использованием фазочувствительного детектора, усилителя с большим коэффициентом усиления и самописца.

Спектральная чувствительность фотоэлемента и монохроматора зависит от длины волны, поэтому, если в эксперименте необходимо сравнить измерения, сделанные в различных спектральных областях, нужны соответствующие калибровочные зависимости. Для этой цели удобно использовать вольфрамовую лампу, измерив ее эмиссионные характеристики в широкой спектральной области при различных температурах. Интенсивность прошедшего через монохроматор света можно затем определить исходя из известной эмиссионной способности вольфрама и аппаратурной функции монохроматора.

### 3.3.4. ТЕПЛОВОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ

Принципиальная особенность уравнения (3.33), связывающего интенсивность излучения с концентрацией частиц в основном состоянии, состоит в том, что оно справедливо в условиях теплового равновесия. Убедиться в выполнении этого условия можно тремя способами. Во-первых, измерить температуру пламени методами обращения спектральных линий и сравнить ее с температурой, определенной каким-либо другим методом или по линиям, которые заведомо находятся в равновесии. Во-вторых, сопоставить измеренные интенсивности двух спектральных линий и проверить их соответствие уравнению (3.33). Если нет ограничений на состав исследуемого газа, то этот способ можно распространить на случай двух различных атомов. Наконец, третий и наиболее общий метод состоит в преобразовании уравнения (3.33) к виду

$$\ln I = \ln N + \ln \frac{8\pi^2 a h e^2 f l}{m \lambda^3} - \frac{hc}{\lambda k T}. \quad (3.34)$$

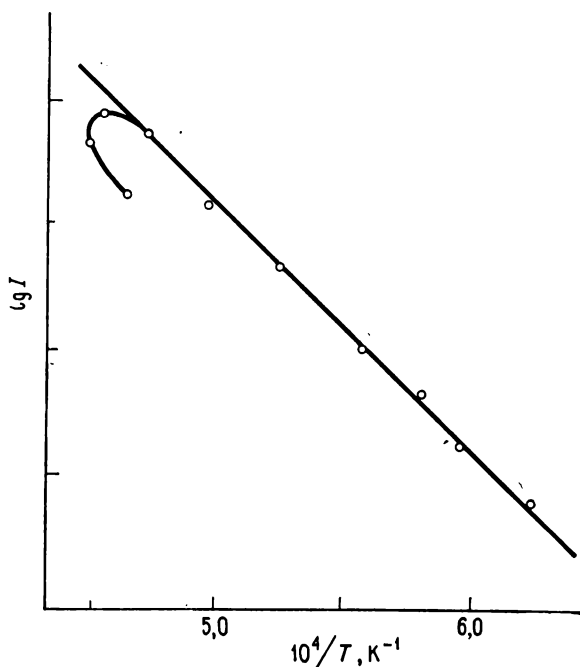


Рис. 3.11. Интенсивность излучения NaD в ряде пламен.

Зависимость  $\lg I$  от  $1/T$  должна выражаться прямой линией (рис. 3.11), наклон которой соответствует энергии возбуждения при измерениях на данной длине волны [38].

### 3.3.5. ДРУГИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДИКИ

Спектроскопические исследования не ограничиваются резонансными линиями металлов и электронным возбуждением. В настоящее время широко изучено излучение электронно-возбужденных многоатомных молекул, например CuOH [41], а также ИК-излучение таких частиц и вращательно-колебательная структура в области электронного перехода. Атомные спектры поглощения использовались в фотометрии пламени для определения заселенности основного состояния в линейной области зависимости Ван-дер-Хельда. Сагден и Джеймс [38] применили наиболее удобный метод атомно-абсорбционной спектроскопии — метод двух пламен — в нелинейной области этой зависимости. В этой области интенсивность пропорциональна корню квадратному из  $N/l$ . Если измерить интенсивность двух пламен



раздельно, а затем вместе, когда излучение одного из них проходит через другое пламя, то для изменения величины интенсивности излучения можно записать

$$\Delta I = I_1 + I_2 - I_{12}. \quad (3.35)$$

Поскольку  $I = k \sqrt{N} f l$ , соотношение (3.35) преобразуется к виду (рис. 3.12)

$$\frac{\Delta I}{\sqrt{N}} = a - b \sqrt{N}. \quad (3.36)$$

Спектры некоторых пламен больше похожи на сплошные, чем на линейчатые, и анализируются так же, как и линейчатые, но,

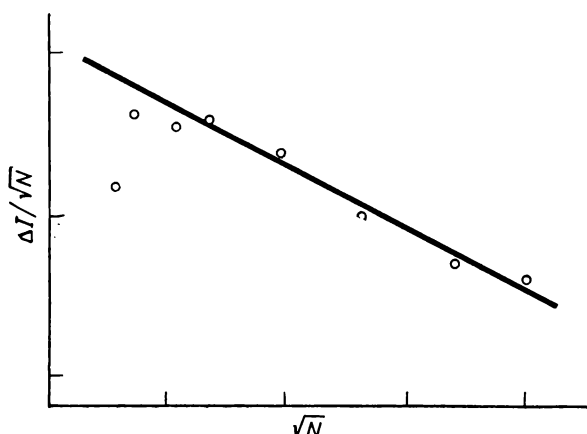


Рис. 3.12. Методика двух пламен Джеймса — Сагдена.

к сожалению, не позволяют проводить абсолютные измерения. Тем не менее они использованы при изучении процессов горения и в особенности рекомбинационных континуумов щелочной металл — гидроксил,  $H-OH$  и  $NO-O$ .

### 3.3.6. МИКРОВОЛНОВАЯ ТЕХНИКА

Для изучения ионизации в пламенах необходимы методики, позволяющие измерять концентрации ионов. Существует много трудностей, как в экспериментальном плане, так и в интерпретации результатов, связанных с измерением постоянной составляющей проводимости пламени, поэтому приходится учитывать специфические особенности исследуемых систем.

Обычно концентрация электронов определяется по переменной составляющей проводимости, а концентрация положительных ионов — по постоянной составляющей, ограниченной диффузией носителей заряда. Масс-спектрометрия применяется для

более тонких измерений как с положительными, так и с отрицательными частицами.

Переменную составляющую можно определить, изучая поглощение радиоволн микроволнового диапазона настройкой в резонанс либо промежуточного контура в области мегагерц, либо резонатора в микроволновой области.

Коэффициент затухания  $\beta$  (дБ/см) радиоволн микроволнового диапазона с частотой  $\omega$  в пламени, содержащем  $n$  ионов массой  $m$  в единице объема, равен

$$\beta = \frac{17,36\pi n e^2}{mc} \left( \frac{\omega_c}{\omega^2 + \omega_c^2} \right). \quad (3.37)$$

Множитель 17,36 возникает вследствие использования децибела как единицы измерения затухания и магнитной проницаемости, взятой равной единице. Точное значение  $\beta$  определяется суммой по всем ионизированным частицам. Однако масса иона много больше массы электрона, поэтому, если только частота волн  $\omega$  ненамного меньше частоты столкновений  $\omega_c$ , наиболее существенный вклад в затухание вносят электроны.

Для определения концентрации электронов по формуле (3.37) необходимо знать частоту столкновений электронов. Белчер и Сагден [42], сравнивая затухание микроволн при различных значениях  $\omega$ , нашли для частоты  $\omega_c$  значение  $8,8 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ . Но более поздние исследования [45, 54] показали, что эта частота была занижена в три раза, поэтому концентрация электронов, измеренная в этих и последующих работах, использующих то же значение частоты [60], оказалась слишком низкой [43, 44]. Низкие концентрации электронов приписывали присутствию в системе ионов  $\text{OH}^-$  [46—48] и использовали это в дальнейших исследованиях. Теория столкновений дает более высокое значение частоты  $\omega_c$ , тем самым отвергая возможность считать радикалы  $\text{OH}$  основным ионизированным компонентом.

Пейдж, Санди и Вильямс [49] исследовали температурную зависимость частоты столкновений и показали, что она связана с температурой и составом газа формулой

$$\omega_c = [\text{H}_2\text{O}] T^{-3/2}. \quad (3.38)$$

Поскольку эта зависимость получена в пламенах богатой смеси и при довольно низких температурах, в первом приближении концентрация воды будет пропорциональна температуре. Исходя из этого можно утверждать, что частота столкновений пропорциональна  $T^{-1/2}$ . Эти авторы пришли к выводу, что при тепловых энергиях электронов сечение столкновений молекул воды много больше, чем для других частиц, однако доказательство этого факта в достаточно широкой области экспериментальных усло-

вий не проводилось. Булевич и Пэдди [50], применив сходную методику циклотронного резонанса, исследовали зависимость электронно-молекулярного сечения при использовании различных горючих в пламени. Как оказалось, увеличение концентрации водорода в топливе и, следовательно, воды в продуктах сгорания приводит к увеличению сечения столкновений.

Микроволновой резонатор, впервые примененный для изучения пламен Сагденом и Трашем [51], имеет некоторые преимущества перед непосредственным измерением затухания радиоволн. В реальных условиях теоретическое уравнение, описывающее поглощение радиоволн в изучаемой системе, не решается, поэтому необходимы калибровочные опыты с известной концентрацией электронов. Ситуация изменилась в результате разработки Хорсфильдом [52] и Пенникуком [53] контура, связанного с  $E_{010}$ -резонатором, и применения его для изучения ионизации пламен Сагденом, Пэдди и Дженсеном [55, 56]. Резонатор в вертикальной плоскости мог иметь свободные размеры, что позволяло проводить измерения в достаточно узком слое пламени и получать пространственное разрешение порядка 2 мм. Для калибровки использовались щелочные металлы, обычно цезий; при этом предполагалось достижение равновесной ионизации цезия, но методика вполне допускала исследование кинетики ионизации щелочного металла.

Необходимость калибровки резонаторного устройства отпадает в промежуточной области микроволн, поэтому Сагден и Смит [47], Ньюстабб [57], Вильямс [58] и Боргерс [59] применили индуктивно-емкостные контуры в диапазоне мегагерц в различных конструктивном оформлении. Среди этих авторов только Ньюстабб немного занимался кинетикой ионизации. Дело в том, что в данном диапазоне радиоволн выполняется неравенство  $\omega \gg \omega_c$ ; при этом определяющая роль электронов в затухании радиосигнала утрачивается. В принципе это дает возможность получить информацию о тяжелых ионизированных частицах. Однако очень плохое разрешение метода и искажение поля в непроводящих пламенах ограничивают его применение, несмотря на высокую чувствительность.

### 3.3.7. ЗОНДОВЫЕ МЕТОДИКИ

Одним из наиболее эффективных методов измерения концентрации положительных ионов является использование электростатических зондов Ленгмюра [61, 62] с отрицательным потенциалом и в режиме, когда ток ограничен диффузией. На рис. 3.13 показана обычная вольт-амперная характеристика маленького сферического зонда, введенного в нейтральную плазму; поверхность второго электрода значительно больше поверхности

зонда. Измерения подобных зондовых характеристик широко применяются при изучении плазмы.

Токи насыщения вольт-амперных характеристик определенным образом связаны с концентрацией соответствующих ионов,

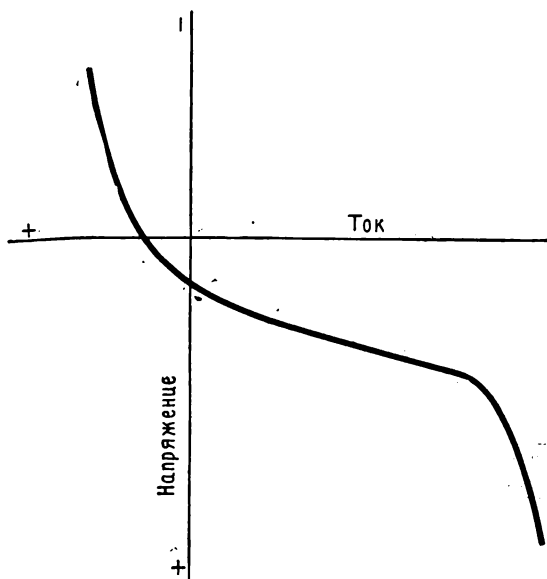


Рис. 3.13. Зондовая характеристика.

причем предполагается, что зонд является холодным или, точнее, не способным к эмиссии электронов. Это условно справедливо для нейтральной плазмы и в довольно широком температурном интервале — от десятков до тысяч градусов. Однако всегда необходимо учитывать, что в условиях пламени температура зонда вследствие теплопередачи может достигнуть величины, достаточной для начала термоэлектронной эмиссии. Этот факт как раз не принимался во внимание в большинстве ранних работ [63, 65] вплоть до работы Кинбара и Накамура [64]. Для исключения возможности такой экспериментальной ошибки Калькот и др. [66—70] применили охлаждение зонда водой, а Санди и Вильямс [71, 72] сконструировали медленно вращающийся по окружности зонд, который применялся во многих последних экспериментальных работах по изучению кинетики ионизации в пламени. В последней методике зонд, надлежащим образом изолированный и укрепленный на вращающейся консоли, перемещается через пламя, и в момент прохождения пламени осциллограф регистрирует величину зондового тока.

В другом варианте этого метода с помощью кривошипного механизма осуществлялось возвратно-поступательное движение зонда в пламени.

Соотношение, связывающее зондовый ток с концентрацией ионов в пламени, получено Су и Лемом [73, 74]:

$$N_0 = \frac{1}{4\pi kT} \times \frac{1}{(4r_p \mu^2)^{2/3}} \left( \frac{I^2}{\phi_p} \right)^{2/3}. \quad (3.39)$$

Несмотря на то что выражение (3.39) справедливо как для положительных, так и для отрицательных ионов, в основном оно используется для определения концентрации положительных ионов, температура которых близка к газовой температуре пламени [163, 167]. Некоторые сомнения имеются относительно электронной температуры, которая, по данным Ингельса [75, 76] и Калькота, должна быть значительно выше. Однако Вильямс [77] показал, что утечка тока в системе может приводить к такому же экспериментальному результату, как и высокая электронная температура. Ввиду такой неопределенности концентрацию электронов лучше измерять с помощью резонаторов в СВЧ-диапазоне.

### 3.3.8. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Как оказалось, масс-спектрометр стал наиболее мощным инструментом в исследовании пламен и в настоящее время применяется в обычном варианте как для изучения собственной ионизации пламени (масс-спектрометр без источника), так и для определения концентрации незаряженных частиц (при этом используется источник ионов). Обширный обзор по масс-спектрометрии пламен сделал Мэттьюз [78]. В него включены ранние работы по исследованию радикалов в метановых пламенах [79, 80] и поздние исследования состава продуктов горения [81, 82]. Большинство работ связано с пламенами при низких давлениях, где влияние рекомбинации радикалов в процессе отбора пробы из пламени сведено к минимуму. Проблемы отбора пробы в масс-спектрометрических измерениях часто встают перед исследователями, которые изучают собственную ионизацию в пламенах. Для изучения ацетилено-кислородных пламен при давлении в несколько мм рт. ст. Калькот и Рейтер [83] использовали радиочастотный масс-спектрометр, который благодаря небольшим размерам пригоден для работы при относительно высоких давлениях. Деккерс и Ван-Тиггелен [84—87] изучили горение различных комбинаций топлива с окислителями при низких давлениях. Однако наиболее важный результат исследования механизма и кинетики реакции ионов в пламенах при атмосферном давлении получен в работах Сагдена, Ньюстатба [88—90], а также в других работах, в которых использовался масс-спек-

рометр с тройной откачкой. В этих экспериментах масс-спектрометр применялся без источника ионизированных частиц, а отбор пробы производился коротким коническим зондом с маленьким отверстием при вершине. Для того чтобы уменьшить влияние каталитического действия зонда, на его поверхность напыляли золото. Ионы через отверстие в зонде попадали в первую откачанную камеру масс-спектрометра. Эти авторы преодолели большие трудности, связанные с конструкцией камер масс-спектрометра и системы ионных линз, чтобы по возможности уменьшить вероятность протекания реакций внутри прибора. Влияние пограничного слоя на стенках пробоотборника проверялось посредством изменения диаметра отверстия.

К настоящему времени обнаружено слишком много положительных ионов, чтобы можно было закончить их систематику. Вообще говоря, число и разновидность ионов возрастают с обогащением компонентов, однако это утверждение часто несправедливо для ионов, содержащих атомы кислорода. Отрицательные ионы встречаются намного реже, чем положительные, за исключением, пожалуй, холодных пламен, где легко могут происходить реакции присоединения [91—94], или пламен, содержащих электроотрицательные элементы, например галогены. Грин и Сагден [95] изучили отрицательные ионы в зоне реакции водородного пламени, содержащего следы ацетилена. Найдено большое число углеродсодержащих частиц с коротким временем жизни, концентрация которых сильно зависит от количества ацетилена, добавленного в горючую смесь.

### **3.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПЛАМЕНИ**

#### **3.4.1. ВВЕДЕНИЕ**

Несмотря на то что пламя создает идеальные условия для изучения кинетики химических реакций при высоких температурах и для некоторых реакций плазма действительно является в этом смысле идеальным, для получения разумных представлений о кинетике процессов необходима детальная информация о локальных концентрациях частиц, принимающих участие в реакциях. Однако, прежде чем определять их, нужно знать локальную температуру и характерные времена изучаемых явлений. Здесь кратко рассмотрены основные методы определения локальных параметров пламен.

#### **3.4.2. ТЕМПЕРАТУРА И ВРЕМЯ**

Наиболее распространенным методом определения температуры пламени является метод обращения спектральных линий. Суть его состоит в следующем: в пламя добавляется элемент,

обычно натрий, который имеет легко возбуждаемую и наблюдаемую резонансную линию. Эта резонансная спектральная линия рассматривается в спектроскопе на фоне сплошного излучения вспомогательной лампы, яркостная температура которой известна. Если температура пламени больше температуры лампы, то резонансная линия проявляет себя в излучении, а в противном случае — в поглощении на данной длине волны. Процесс обращения достигается при изменении температуры свечения лампы до температуры пламени; при этом интенсивность излучения лампы и резонансной линии будет одинаковой. Затем температура лампы измеряется независимо с помощью пирометра. Подробное описание данной методики можно найти в ряде работ [96, 97].

Временные масштабы в пламени получаются из линейной скорости потока, которая рассчитывается на основании известной площади поперечного сечения пламени и скорости объемного расходования исходной смеси, связанной со скоростью потока, составом продуктов горения и их температурой. Состав газа для данной цели можно определить приблизительно, не учитывая влияние второстепенных компонентов, поскольку они очень слабо воздействуют на полный поток вещества в секунду:

$$\begin{aligned} \frac{dt}{dx} &= \text{время (в секундах), соответствующее одному метру} = \\ &= \frac{\text{куб. метр исходной смеси, протекающей за секунду}}{\text{площадь пламени в кв. метрах}} \times \\ &\times \left( \text{число молей продуктов горения, полученное из одного моля исходной смеси} \right) \times \\ &\times \frac{\text{температура исходной смеси}}{\text{температура продуктов горения}}. \end{aligned}$$

Отношение молей вычисляется из данного состава исходной смеси газа и продуктов горения.

### 3.4.3. ФОТОМЕТРИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПЛАМЕНИ

Концентрации второстепенных частиц в продуктах горения (атомов H, радикалов OH и др.) можно измерить различными способами. Большинство из них относится к фотометрическим измерениям, среди которых методика сравнения Булевица, Джеймса и Сагдена [98] наиболее эффективна.

Интенсивность излучения света в пламени, содержащем свободные атомы (обычно натрий или литий), задается уравнением

$$I = K N_0 f l \lambda^{-3} \exp(-hc/\lambda kT), \quad (3.40)$$

где  $\lambda$  — длина волны света (предполагается резонансное излучение),  $N_0$  — число атомов в основном состоянии и  $f$  — вероят-

ность перехода. Подробно это уравнение обсуждалось Митчелом и Земанским [99] и Мавродино [100], а для случая интегральной интенсивности молекулярных полос — Пеннером [101].

Джеймс и Сагден [39] использовали уравнение (3.40) для описания свечения пламен с добавками щелочных металлов и показали, что если излучение атомов натрия удовлетворительно согласуется с этим выражением, то излучение пламен, содержащих атомы лития, гораздо меньше ожидаемой величины вследствие образования значительного количества трудно диссоциирующих молекул гидроокиси лития.

Если пламя насыщено парами эквимолекулярных растворов двух элементов и первый из них (например, Na) в отличие от другого (например, Li) не образует сложных соединений, то парциальное давление этих элементов во всех фазах состояний пропорционально концентрации растворов и в ходе процесса остается постоянным, а общее парциальное давление второго элемента ( $X_{20}$ ) представляет собой сумму парциальных давлений свободного металла ( $X_2$ ) и гидроокиси ( $X_2\text{OH}$ ):

$$[X_{20}] = [X_2] + [X_2\text{OH}] = [X_2](1 + \phi_2),$$

где

$$\phi_2 = [X_2\text{OH}]/[X_2].$$

Поскольку  $[X_1] = [X_{10}] = [X_{20}]$ , имеем

$$[X_1] = [X_2](1 + \phi_2)$$

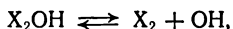
или

$$[X_1]/[X_2] = 1 + \phi_2.$$

Отношение интенсивностей  $I_1/I_2$  с учетом уравнения (3.40) можно записать в виде

$$I_1/I_2 = (N_1/N_2) (f_1/f_2) (\lambda_2/\lambda_1)^3 \exp \{(-hc/kT) [(1/\lambda_1) - (1/\lambda_2)]\}.$$

Длины волн и вероятности переходов двух резонансных линий хорошо известны, поэтому отношение интенсивностей приводит к отношению парциальных давлений свободных атомов  $X_1$  и  $X_2$  и, следовательно, к величине  $\phi_2$ . Если  $K\phi_2$  является константой равновесия реакции



то

$$K\phi_2 = [\text{OH}]/\phi_2.$$

Концентрация гидроксила может быть вычислена на основании известного состава горючей смеси; при этом график зависимости  $\lg [\text{OH}]/\phi_2$  от  $1/T$  должен давать прямую линию, наклон которой соответствует энергии диссоциации  $X_2\text{OH}$ . На практике получается кривая, которая стремится к предельному наклону



(рис. 3.14). Как оказалось, кривизна является функцией высоты сечения пламени, при увеличении которой кривизна уменьшается.

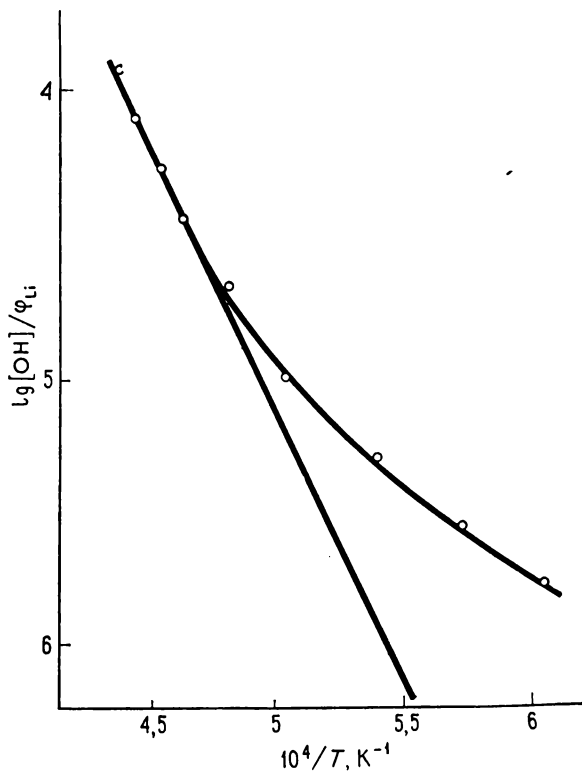
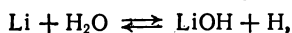


Рис. 3.14. Определение энергии диссоциации гидроксида лития по фотометрическим измерениям [38, 39].

Экспериментальные наблюдения согласуются с предположением, что гидроксид лития образуется в быстрой, равновесной реакции между атомами лития и молекулами воды:



$$K_1 = \frac{[\text{LiOH}][\text{H}]}{[\text{Li}][\text{H}_2\text{O}]}, \quad (3.41)$$

$$\phi = K_1 [\text{H}_2\text{O}]/[\text{H}]$$

или

$$[\text{H}] = K_1 [\text{H}_2\text{O}]/\phi. \quad (3.42)$$

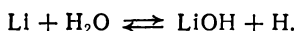
Сверхравновесная концентрация атомов водорода, образуется в зоне реакции и в дальнейшем в результате медленных три-

молекулярных рекомбинационных процессов, стремится к своему равновесному значению, т. е. избыток атомов водорода уменьшается с увеличением высоты сечения и температуры. Эти рассуждения качественно объясняют форму кривой, найденную Джеймсом и Сагденом.

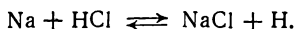
Уравнение (3.42) позволяет проделать обратную процедуру: по известным значениям  $\phi$  и  $K_1$  рассчитать парциальное давление атомов водорода. Однако для этого надо знать точную величину энергии диссоциации LiOH, которая определяется экспериментально на основании измерений  $\phi$ ; поэтому такая процедура до некоторой степени является замкнутой. Аналогичные измерения выполнили многие авторы, но среди них наиболее надежные принадлежат Коттону и Дженкинсу, использовавшим абсорбционную методику [102]. Повторив подобные измерения, Зигерс и Алкемейд [103] получили усредненное значение энергии диссоциации  $D_0^2 = 438 \pm 4$  кДж/моль ( $104,5 \pm 1$  ккал/моль). Совместное рассмотрение этой величины с результатами Коттона и Дженкинса для  $K_1$  при температуре 2370 К приводит к выражению  $K_1 = 1,6 \cdot 10^9 \exp(-53220/RT)$ .

#### 3.4.4. МЕТОД НАТРИЙ/ХЛОР

Основой метода Na/Li, изложенного выше, является быстрая, равновесная реакция



При добавлении галогена в пламя, содержащее щелочной металл, в результате аналогичной реакции образуется алкилгалогенид:



Поэтому изучение такой реакции позволяет также определить концентрацию атомов водорода. В принципе для этой цели можно использовать любой щелочной металл, однако во всех случаях (кроме натрия) образование гидроокиси усложняет поставленную задачу. Хлор в отличие от брома и иода существует в связанном виде в соответствующей кислоте, а исключительная прочность связи HF приводит к тому, что атомарный фтор практически не используется. Таким образом, в этом методе применяются только Na и Cl.

Интенсивность резонансного излучения щелочного металла падает по мере того, как в пламени возрастает концентрация атомов галогена, приводящая к уменьшению количества свободных атомов.

Если

$$K_y = \frac{[\text{NaY}][\text{H}]}{[\text{Na}][\text{HY}]},$$

то

$$I_0/I = \frac{\text{полная концентрация Na}}{\text{концентрация свободного Na}} = \\ = ([\text{NaY}] + [\text{Na}])/[\text{Na}] = \frac{[\text{NaY}]}{[\text{Na}]} + 1.$$

Следовательно,

$$[\text{H}] = K_y [\text{HY}] [\text{Na}]/[\text{NaY}] = K_y [\text{HY}] [I/(I_0 - I)].$$

Как показано Булевичем, Джеймсом и Сагденом, концентрация атомов водорода, определенная этим методом, согласуется с концентрацией, найденной по методу Na/Li. Подробно этот вопрос изучался Филлипсом и Мак-Эваном [104, 105]. Применение метода Na/Cl требует особого внимания к конструкции горелки, так как он может быть использован только в специальных условиях. Например, присутствие в системе резины приводит к быстрой потере атомов галогена [106]. Этот эффект впервые наблюдался, хотя и не был объяснен, Коллинсом и Полкинхорном [107].

### 3.4.5. КОНЦЕНТРАЦИЯ РАДИКАЛОВ В ПЛАМЕНИ

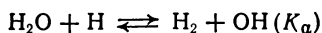
Пламена при атмосферном давлении могут иметь концентрацию радикалов и в особенности концентрацию атомов водорода, которая значительно больше рассчитанной на основе термодинамического равновесия при температуре пламени. Такое предположение, высказанное Артуром [108], получило подтверждение в работе Булевича, Джеймса и Сагдена [98], которые приводят пример такой сверхравновесной концентрации. Если при высокой температуре вычисленное и измеренное значения концентрации атомов водорода превосходно согласуются, то при уменьшении температуры различие между ними становится все более и более значительным. Наконец, ниже 2000 К температура слабо влияет на концентрацию атомов водорода. Это особенно проявляется при горении богатых смесей газов.

Концентрация атомов водорода по высоте пламени заметно уменьшается благодаря рекомбинационному процессу

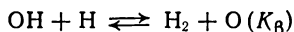


Методика изучения кинетики этих реакций обсуждается ниже.

Предположим, что две реакции



и



близки к равновесию; согласно оценкам, это условие выполняется уже через 1 мкс. При этом для каждого последующего

момента времени можно записать

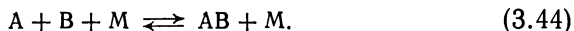
$$[\text{OH}] = K_{\alpha} [\text{H}_2\text{O}] [\text{H}]/[\text{H}_2],$$

$$[\text{O}] = K_{\beta} [\text{OH}] [\text{H}]/[\text{H}_2] = K_{\alpha} K_{\beta} [\text{H}_2\text{O}] [\text{H}]^2/[\text{H}_2]^2.$$

Для большинства пламен  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$  являются основными компонентами; отношение их концентраций не зависит от степени неравновесности концентраций радикалов, хотя и определяется отношением топливо/окислитель. Поэтому измерение локальной концентрации атомов  $\text{H}$  в пламени позволяет также определить концентрации  $\text{OH}$  и  $\text{O}$ ; наоборот, если только возможно сравнение пламен различного состава, то влияние атомов  $\text{H}$  на какую-либо характеристику процесса можно проследить по зависимости от концентрации радикалов  $\text{OH}$ .

#### 3.4.6. ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАДИКАЛОВ

Каждый из двух методов ( $\text{Na/Li}$  или  $\text{Na/Cl}$ ) можно использовать как для определения концентрации атомов водорода в пламени, так и в других случаях, обсуждаемых ниже. Важнейшее условие, необходимое при использовании подобных методов и в особенности при изучении кинетики реакций в пламени, заключается в их высокой чувствительности к изменению концентрации атомов водорода в ходе реакции. Этому условию как раз удовлетворяет методика спектральных полос меди, разработанная Булевичем и Сагденом [109]. Они заметили, что интенсивность системы полос вблизи 428 нм, обусловленная электронным переходом  $\text{CuH}(A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+)$ , и широкой полосы в зеленой области спектра, отнесенной авторами к молекуле  $\text{CuOH}$  [41], пропорциональна концентрации атомов водорода в пламени, в то время как интенсивность резонансной дублетной линии атома  $\text{Cu}$  при 325 нм не зависит от состава газа. Сагден [110] теоретически показал, что концентрация молекул  $\text{AB}$  достигает равновесия относительно концентрации свободного атома  $\text{A}$  в результате двух процессов



Если энергия связи  $\text{A}-\text{B}$  больше 300 кДж/моль, то это равновесие достигается в первом процессе (3.43), а в противном случае — во втором процессе (3.44). Молекулы  $\text{LiOH}$  и  $\text{NaCl}$  участвуют в первой реакции. Молекулы  $\text{CuOH}$  и  $\text{CuH}$  с низкими энергиями связи участвуют во второй реакции, и поэтому для

константы равновесия можно записать

$$\frac{[\text{CuH}]}{[\text{Cu}][\text{H}]} = K_{\text{H}}, \quad \frac{[\text{CuOH}]}{[\text{Cu}][\text{OH}]} = K_{\text{OH}}.$$

Если температура пламени достаточно постоянна, а разбавление газа вследствие диффузии или перемешивания с воздухом незначительно, то концентрация атомов меди в пламени будет постоянной, так что

$$[\text{CuH}] = K_{\text{H}} [\text{Cu}] [\text{H}], \quad [\text{CuOH}] = K_{\text{OH}} [\text{Cu}] [\text{OH}]$$

или

$$I_{\text{CuH}} = \alpha [\text{H}], \quad I_{\text{CuOH}} = \beta [\text{OH}].$$

Таким образом, в заданном сечении пламени относительные интенсивности спектральных полос CuH или CuOH прямо пропорциональны относительным концентрациям H или OH.

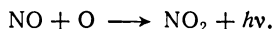
### 3.4.7. ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАДИКАЛОВ

Спектрофотометрия — не единственный метод измерения концентрации атомов водорода; в принципе этой цели могут служить измерения проводимости в пламени. Пейдж и Сагден [24], используя методику затухания радиоволн микроволнового диапазона в пламени, содержащем натрий и литий, получили значение  $\phi_{\text{Li}}$  и, следовательно, концентрацию атомов водорода в различных сечениях. Однако преимущество этих методов состоит лишь в удобстве применения; в большинстве своем они менее точны и имеют худшее пространственное разрешение по сравнению с фотометрическими методами.

Очень часто при рекомбинации атомов и радикалов в определенной области наблюдается непрерывное свечение. Одним из примеров может служить хорошо известный рекомбинационный континуум щелочного металла и гидроксила, занимающий всю видимую область спектра и сопровождающийся очень интенсивными резонансными линиями Na и Li. Аналогичный континуум возникает и в пламени, насыщенном калием, но в этом случае дублетные резонансные линии (первая и вторая) находятся на границе видимой области. Джеймс и Сагден [110] показали, что интегральная интенсивность континуума пропорциональна как концентрации OH, найденной ими по измерениям [H], так и концентрации свободного щелочного металла. Это дает возможность использовать измерение интенсивности рекомбинационного излучения для определения относительной концентрации OH. Кроме рассмотренного случая, практический интерес представляет рекомбинационное свечение в реакциях  $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + h\nu$  и  $\text{H} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + h\nu$  [113]. Непосредствен-

ное измерение интенсивности полосы ОН (306 нм) в принципе позволяет определить профиль концентрации ОН в пламени [114], однако, как показал Холландер, свечение вблизи зоны реакции существенно неравновесно.

Для измерения концентрации атомов кислорода используются два рекомбинационных континуума. Один из них, в зеленой области спектра, появляется в пламени с добавками NO и связан с реакцией, изученной Гейдоном [115]:



К сожалению, присутствие в пламени молекул NO вызывает каталитическую рекомбинацию атомов водорода в ряде сложных реакций [116], поэтому этот метод имеет ограниченную применимость.

Другой континуум можно наблюдать в «иодированном пламени». Согласно Филлипсу и Сагдену [117], интенсивность полосы (4,0) молекулы IO пропорциональна локальной концентрации атомов кислорода.

#### 3.4.8. ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ СВЕЧЕНИЕ

Пэддли и Сагден [118], изучая холодные пламена с добавками натрия вблизи зоны реакции, где, как ожидалось, должен быть

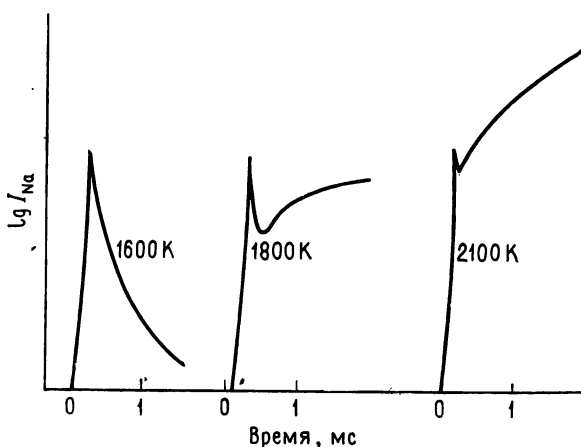
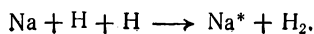


Рис. 3.15. Хемилюминесцентное свечение [55].

большой избыток атомов водорода, обнаружили интенсивное свечение D-линии натрия. Авторы объяснили это явление хемилюминесцентным возбуждением натрия в рекомбинационном процессе



По мере расходования атомов водорода в пламени скорость этого процесса и, следовательно, интенсивность хемилюминесцентного свечения уменьшаются. С другой стороны, большое энерговыделение реакции приводит к термическому разогреву газа и как следствие этого к увеличению обычного теплового возбуждения (рис. 3.15).

Пэдди и Сагден [119] расширили свои исследования на другие элементы. Оказалось, что, если натрий катализирует реакцию рекомбинации  $H + H$ , а свинец — реакцию  $H + OH$ , серебро по своему воздействию на обе эти реакции является промежуточным элементом.

Таким образом, хемилюминесценция позволяет определить концентрацию атомов водорода в зоне продуктов реакции в холодных пламенах, где применение других методов вследствие недостаточной интенсивности излучения невозможно [120—122].

### 3.4.9. ОБЪЕМНЫЙ СОСТАВ И КОНЦЕНТРАЦИЯ РАДИКАЛОВ

Концентрации радикалов  $H$ ,  $OH$  и  $O$  в пламенах связаны между собой уравнениями, которые рассматривались в разд. 3.4.5. При неизменном объемном составе компонентов  $H_2$  и  $H_2O$  концентрации радикалов изменяются симбатно. В то же время различному составу продуктов горения двух пламен при одинаковой температуре соответствуют различные отношения концентраций радикалов. На основе этого факта Пейдж [123], варьируя состав при неизменной температуре горения, определил константы равновесия. В дальнейшем эта эффективная методика применялась Джеймсом и Сагденом [110] для целого ряда пламен, где в пределах одной серии экспериментов менялось отношение  $H_2/O_2$ , в то время как отношение  $N_2/O_2$  поддерживалось постоянным; разные серии экспериментов отличались величиной  $N_2/O_2$ . Каждая серия опытов проведена в неизотермических условиях и обнаружены характерные зависимости  $[H]$ ,  $[OH]$ ,  $[H]^2$  и  $[O]$  от температуры.

## 3.5. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПЛАМЕНАХ

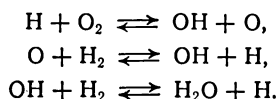
### 3.5.1. ВВЕДЕНИЕ

Все многообразие химических реакций в пламенах и их кинетических закономерностей можно систематизировать по различным характерным свойствам, присущим той или иной группе пламен. В дальнейшем нас будут интересовать отдельно реакции добавок или примесей в пламенах и реакции, которые определяют самые общие свойства газовых пламен. Это связано с двумя причинами. Во-первых, реакции примесей в пламенах

и их ионизация наиболее интересны и показательны в кинетическом отношении. В этом случае пламена выполняют как бы пассивную роль, создавая необходимые условия эксперимента. Во-вторых, детальное исследование кинетики химических реакций в газовых пламенах представляет собой чрезвычайно сложную задачу; каждую комбинацию топливо — окислитель горючей смеси следовало бы рассматривать отдельно. Ввиду сложности изучаемого явления, дополненной газодинамическими особенностями распространения пламени, многочисленные попытки исследовать химические реакции в пламенах имели ограниченный успех. Значительно больший интерес вызывают работы по изучению предпламенных процессов окисления. Ашмор [124] отметил, что «в зоне реакции многие элементарные процессы являются теми же самыми, что и при низких температурах; изменяется лишь их относительный вклад в общий процесс».

### 3.5.2. РАВНОВЕСНЫЕ РЕАКЦИИ

Ранее при обсуждении этого вопроса мы уже пришли к критерию равновесия прямой и обратной реакций. Значительное упрощение кинетического анализа заключается в том, что механизм реакции в высокотемпературных пламенах (1800 К), установленный при низких температурах порядка 400 К, сводится к нескольким равновесным бимолекулярным обменным реакциям, которые являются стадиями распространения цепи в низкотемпературной реакции. В случае горения смеси водорода с кислородом эти стадии следующие:



Все эти реакции равновесны в том смысле, что отношение произведения текущих концентраций продуктов реакции менее чем на 10% отличается от константы равновесия. Поскольку отклонение от равновесия невелико, а значит, и отношения концентраций радикалов близки к равновесным значениям, изучить кинетику процесса в этих условиях затруднительно: невозможно разделить процессы с участием одного и другого радикала.

Те же замечания можно сделать относительно совокупности подобных реакций при горении смесей окиси углерода, ацетилена, метана или аммиака с кислородом, а также водорода с хлором. Следует отметить, что равновесные реакции определяют распределение неспаренных спинов данной системы, а изменение их общего числа происходит только при рекомбинации или обрыве цепей. Введение в пламя каких-либо добавок (по-

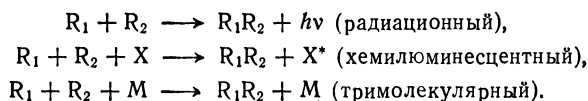


рядка нескольких процентов) может привести к быстрой каталитической рекомбинации радикалов. Это, в частности, хорошо объясняет эффект уменьшения сверхравновесной концентрации атомов водорода в водородном пламени с добавками ацетилена или окиси азота.

Исследование пламен позволяет все же несколько расширить наши представления о скоростях равновесных реакций, кинетика которых может быть изучена при низких температурах; поэтому в дальнейшем эти реакции не рассматриваются.

### 3.5.3. РЕАКЦИИ ОБРЫВА ЦЕПЕЙ

Существует три типа таких процессов, которые изучаются в пламенах:



Столкновение двух простых радикалов  $R_1$  и  $R_2$  приводит к образованию возбужденной молекулы  $R_1R_2$ . Энергия возбуждения вновь образовавшейся связи достаточна, чтобы молекула снова диссоциировала, если только эта энергия не успевает рассеиваться в каком-либо процессе. Вероятность радиационной стабилизации путем излучения света очень мала, но быстро увеличивается при переходе к рекомбинации более сложных радикалов  $R_1$  и  $R_2$ . Тримолекулярные столкновения также снимают возбуждение молекулы, которое переходит в кинетическую энергию третьего тела  $M$  или электронное возбуждение частицы  $M$  с последующим излучением света (хемилюминесценция). Кинетика большинства таких процессов изучается либо непосредственно по излучению света, либо по скорости расходования радикалов, при этом обычно используются фотометрические методы регистрации. В настоящее время наиболее полно изучены процессы тримолекулярной рекомбинации в водородных пламенах, где в качестве третьих тел рассматривались молекулы продуктов горения или добавки атомов металлов.

### 3.5.4. РЕКОМБИНАЦИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА

Исследования Булевича, Джеймса и Сагдена [98] показали, что в пламени богатых смесей концентрация атомов водорода превышает свое равновесное значение. Константа скорости бимолекулярной рекомбинации, определенная как  $(-1/[H^2]) (d[H]/dt)$ , оказалась равной  $2 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$ . Однако Пейдж и Сагден [24], используя ионизационную методику, при температуре 2400 К

нашли существенно меньшее значение  $0,7 \cdot 10^{-15}$  см<sup>3</sup>/(молек·с). По всей видимости, концентрация атомов водорода в исследованных пламенах близка к равновесной (рис. 3.16). Впервые подробное изучение процессов рекомбинации провели Булевич и Сагден [125], которые использовали эмиссионную методику SiH для определения концентрации атомов водорода в различных сечениях факела пламени при температурах 1600—2400 К.

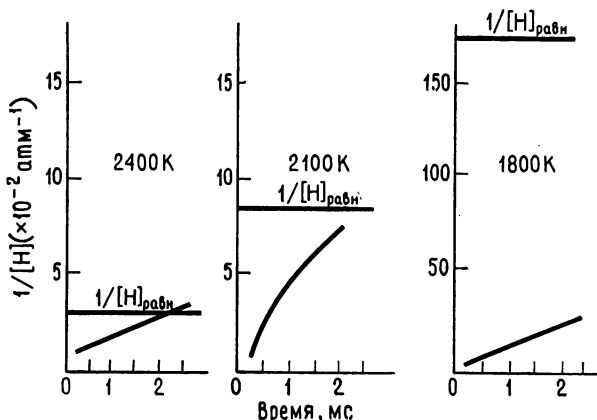
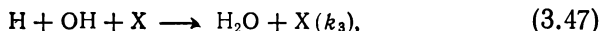
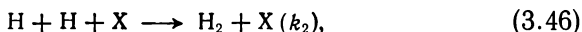


Рис. 3.16. Рекомбинация в пламенах окиси углерода [130].

Константа скорости  $k'$  реакции второго порядка определялась экспериментально по кинетическому закону

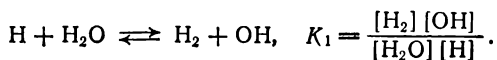
$$1/[H] - 1/[H]_0 = k't. \quad (3.45)$$

Интерпретация полученных данных проводилась на основании двух рекомбинационных процессов



где X — третье тело; вероятнее всего, таковым являются основные компоненты  $H_2$ ,  $H_2O$  или  $N_2$ .

Концентрации H и OH достаточно хорошо связаны равновесной реакцией



Поэтому концентрации Н и ОН нельзя рассматривать отдельно и тогда скорость расщепления радикалов описывается уравнением

$$\begin{aligned} \frac{-d(\text{радикалы})}{dt} &= \frac{-d([H] + [OH])}{dt} = \frac{-d[H]}{dt} (1 + K_1 [H_2O]/[H_2]) = \\ &= (2k_2 [H]^2 + k_3 [H][OH]) + k_3 [H][OH] = \\ &= 2(k_2 + k_3 K_1 [H_2O]/[H_2]) [H]^2 \end{aligned} \quad (3.48)$$

или

$$k' = 2(k_2 + k_3 K_1 [H_2O]/[H_2]) / (1 + K_1 [H_2O]/[H_2]), \quad (3.49)$$

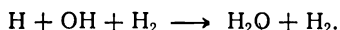
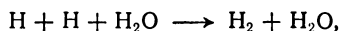
которое отличается от первоначально определенной величины множителем 2.

Экспериментальное значение  $k'$  умножалось на величину  $(1 + K_1 [H_2O]/[H_2])$ , которая вычислялась по данным Гейдона и Вольфгарда [96]. Далее зависимость полученной величины от  $K_1 [H_2O]/[H_2]$  позволяла оценить значения констант  $k_2$  и  $k_3$ .

Вообще говоря, константы скоростей  $k_2$  и  $k_3$  представляют собой суперпозицию констант различных элементарных процессов и в принципе можно выделить вклад каждого из них, анализируя пламена разного состава, но одинаковой температуры:

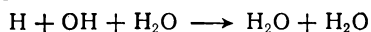
$$k_2 = k_{2x} [X] + k_{2y} [Y] + k_{2z} [Z] + \dots, \quad (3.50)$$

где X, Y и Z соответствуют  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  и др. Однако это трудно сделать, в частности, из-за неразличимости процессов



Кроме того, молекула воды как партнер по соударениям наиболее эффективно снимает возбуждение, вследствие чего процесс с участием  $H_2O$  преобладает, а концентрация  $H_2O$  в пламенах с одинаковой температурой практически постоянна. Поэтому Булевич и Сагден в качестве третьего тела в процессе столкновения рассматривали только молекулу воды. В этом случае отношение констант  $k_3$  и  $k_2$  не зависит от состава и равно  $24 \pm 5$  во всем температурном интервале. Концентрация водорода в опытах менялась в шесть раз, а азота — в четыре, что изменяло скорости процессов не более чем на 8 и 14% соответственно. Преобладание константы  $k_3$  над  $k_2$  объяснялось за счет большого сечения столкновения радикала ОН и большей вероятности «вязкого столкновения».

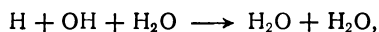
Константа скорости  $k_3^{H_2O}$  реакции



имеет слабую температурную зависимость, изменяясь от  $1,5 \cdot 10^{-30}$  см<sup>6</sup>/(молек<sup>2</sup>·с) при 1650 К до  $1,8 \cdot 10^{-30}$  см<sup>6</sup>/(молек<sup>2</sup>·с) при 2290 К.

Пэдди и Сагден [118] изучили эту же реакцию, используя два метода. В первом из них предполагалось, что хемилюминесцентное возбуждение  $D$ -линии натрия, возникающее в аналогичном тримолекулярном процессе, пропорционально концентрациям радикалов, которые уводились из системы в основном при рекомбинации с участием молекул воды (процессы возбуждения атома натрия давали незначительный вклад в общую скорость рекомбинации). Приведен только один численный результат:  $k_3^{\text{H}_2\text{O}} = 8 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6/(\text{молек}^2 \cdot \text{с})$  при 1880 К.

Во втором методе эти авторы рассмотрели энергосвободное в системе при рекомбинации радикалов. Предполагая, что после зоны реакции этот канал был единственной причиной увеличения температуры газа в пламени, удалось измерить скорость рекомбинации



для которой в качестве третьих тел рассматривались только молекулы воды. В результате получено хорошее согласие с результатами Булевича и Сагдена, за исключением области самых низких температур.

Диксон-Льюис, Саттон и Вильямс [126, 127] оценили концентрацию атомов водорода методом хемилюминесценции и методом дейтерообмена. Они нашли эффективную константу скорости рекомбинации, равную  $5,1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$  при 1072 К. Далее, предполагая, что азот и вода имеют одинаковую эффективность при столкновении (на основании единственного эксперимента с добавками воды), измерили следующие значения констант скоростей элементарных реакций [ $\text{см}^6/(\text{молек}^2 \cdot \text{с})$ ]:

$$\begin{aligned} k_2^{\text{N}_2} &= k_2^{\text{H}_2\text{O}} = 4,7 \cdot 10^{-33}, & k_2^{\text{H}_2} &= 3,0 \cdot 10^{-32}, \\ k_3^{\text{N}_2} &= k_3^{\text{H}_2\text{O}} = 3,0 \cdot 10^{-31}. \end{aligned}$$

Розенфельд и Сагден [128] провели анализ хемилюминесценции свинца (406 нм) в ряде пламен сильно разбавленных смесей при атмосферном давлении. Им удалось получить усредненные в температурном интервале 1350—1450 К значения констант скоростей [ $\text{см}^6/(\text{молек}^2 \cdot \text{с})$ ]:

$$\begin{aligned} k_2^{\text{N}_2} &= 2 \cdot 10^{-33}, & k_3^{\text{N}_2} &= 1,3 \cdot 10^{-31}, \\ k_2^{\text{H}_2} &= 4,8 \cdot 10^{-32}, & k_3^{\text{H}_2\text{O}} &= 2,8 \cdot 10^{-31}, \\ k_2^{\text{H}_2\text{O}} + 2K_1 k_3^{\text{H}_2} &= 2,0 \cdot 10^{-32}, \\ K_1 &= 0,021, \end{aligned}$$

Если принять, что эффективность молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{N}_2$  одинакова, так что

$$k_3^{\text{H}_2\text{O}} / k_2^{\text{H}_2\text{O}} = k_3^{\text{N}_2} / k_2^{\text{N}_2},$$

то

$$k_2^{\text{H}_2\text{O}} = 4,3 \cdot 10^{-33}, \quad k_3^{\text{H}_2} = 3,7 \cdot 10^{-31}.$$

Однако Сагден [129] считает, что  $k_3^{\text{H}_2} < 1 \cdot 10^{-31}$ . Согласно Зигерсу и Алкемейду [130, 131], при температурах около 2300 К небольшая неопределенность состава в опытах приводит к неточным выводам при анализе результатов. Основываясь на собственных экспериментальных данных, эти авторы отмечают преобладающую роль  $k_3^{\text{H}_2}$  в общем процессе:

$$k_3^{\text{H}_2} \leq 9 \cdot 10^{-31} \text{ см}^6/(\text{молек}^2 \cdot \text{с}),$$

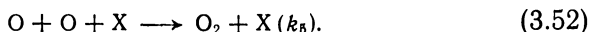
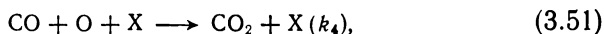
$$2k_3^{\text{N}_2} + k_3^{\text{H}_2\text{O}} = 1,5 \cdot 10^{-31} \text{ см}^6/(\text{молек}^2 \cdot \text{с}).$$

Мак-Эндрью и Вилер [132] изучили влияние молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  как партнеров по соударениям в рекомбинационном процессе в пропано-воздушных пламенах при 2080 К. Получены следующие значения констант:

$$k_3^{\text{H}_2\text{O}} = 4,1 \cdot 10^{-31}, \quad k_3^{\text{N}_2} = 6 \cdot 10^{-32},$$

$$k_3^{\text{CO}_2} = 3,2 \cdot 10^{-31}, \quad k_3^{\text{SO}_2} = 1,1 \cdot 10^{-24}.$$

При горении углеводородов и в особенности сухой окиси углерода обрыв цепей происходит в реакциях



Эти реакции исследовались Зигерсом, который нашел, что в богатых пламенах сухой окиси углерода концентрация атомов кислорода мала, так что вклад второй реакции в общий процесс незначителен. Он определил скорость рекомбинации по температурному профилю в ходе приближения системы к равновесию и, делая поправку на радиационные потери тепла, получил константу скорости рекомбинации второго порядка, равную  $2,7 \cdot 10^{-15}$  и  $2,2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$ . Два значения константы относятся к пламенам с разным содержанием молекул кислорода. Учитывая этот факт, Зигерс пересмотрел работу Холландера [133] и получил другие константы скорости рекомбинации.

Линейная зависимость константы скорости реакции второго порядка от концентрации  $\text{O}_2$  (рис. 3.17) подтверждает важную роль кислорода в рекомбинационном процессе. Контрольные опыты проводились в пламенах, разбавленных аргоном, однако замена аргона на азот привела к тому же численному резуль-

тату, т. е. эффективность кислорода как партнера в рекомбинационном столкновении много больше, чем азота. Заметим, что если бы окись углерода тоже была эффективна в качестве третьей частицы в рекомбинации, то не удалось бы получить линейную зависимость константы скорости от  $[O_2]$ . В то же время пересечение этой прямой с осью ординат указывает на заметное влияние молекул двуокиси углерода как третьих

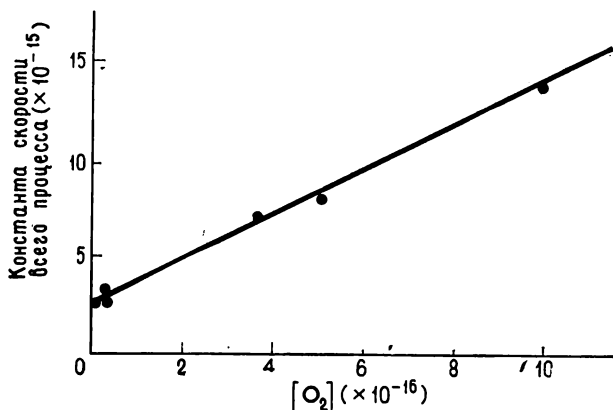


Рис. 3.17. Рекомбинация атомов кислорода в пламенах.

частиц в процессе рекомбинации. Таким образом, общий процесс рекомбинации в основном определяется двумя константами:

$$k_4^{O_2} = 1,2 \cdot 10^{-31} \text{ см}^6/(\text{молек}^2 \cdot \text{с}),$$

$$k_4^{CO_2} = 2,4 \cdot 10^{-33} \text{ см}^6/(\text{молек}^2 \cdot \text{с}).$$

Полученные результаты вполне достаточны для объяснения скоростей бимолекулярных реакций рекомбинации в ацетиленовых пламенах, если не принимать во внимание молекулу  $CO_2$  как партнера в рекомбинации атомов водорода (что ранее предполагалось Мак-Эндрью и Вилером). Зигерс, обнаружив хорошее согласие констант скоростей рекомбинации в пропановом пламени с найденными им в ацетиленовых пламенах, пришел к выводу, что его механизм рекомбинации в основном справедлив для всех углеводородных пламен.

Тщательные исследования скорости рекомбинации в водородных пламенах проведены также Холстэдом и Дженкинсом [134, 135]. В качестве газа-разбавителя они использовали не только азот, но и гелий, аргон, пары воды и двуокись углерода. Вследствие слабой температурной зависимости скорости рекомбинации результаты представлены в виде средних величин

в ограниченной области температур (табл. 3.1). Авторы указывают, что влияние молекул окиси и двуокиси углерода на рекомбинацию атомов водорода разделить не удается, и поэтому

Таблица 3.1

Константы скоростей рекомбинации  
[см<sup>6</sup>/(молек<sup>2</sup>·с)×10<sup>32</sup>] при 1900 К

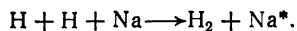
х	$k_2^x$	$k_3^x$
H <sub>2</sub>	0,20 <sup>б</sup>	а
H <sub>2</sub> O	а	7,5
N <sub>2</sub>	0,53	0,9
He	0,5	2,2
Ar	0,5	0,9
CO <sub>2</sub> /CO	1,5	1,0

а  $k_2^{H_2O} + K_1 k_3^{H_2} = 1,0 \cdot 10^{-32}$  см<sup>6</sup>/(молек<sup>2</sup>·с),  $K_1 = 0,0845$ .  
<sup>б</sup> Предположительное значение.

дают некую обобщенную константу скорости рекомбинации в случае CO<sub>2</sub>, как это сделал ранее Зигерс в исследованиях рекомбинации CO—O.

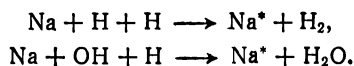
### 3.5.5. РЕКОМБИНАЦИОННОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ

Интенсивность излучения низкотемпературных водородных пламен с добавками натрия имеет максимум в нижнем сечении факела пламени (рис. 3.15). Пэдди и Сагден [118] объясняют этот факт хемилюминесцентным возбуждением атомов натрия в реакции



Энергия связи образующейся молекулы водорода достаточна для электронного возбуждения атомов натрия. Количество атомов натрия в пламени незначительно, поэтому этот процесс не дает существенного вклада в общий процесс рекомбинации, являясь, скорее, побочным по отношению к основным процессам.

В своем анализе Пэдди и Сагден определяли зависимость интенсивности излучения в максимуме от состава горючей смеси и показали, что натрий возбуждается в двух процессах рекомбинации:



Число излучаемых  $D$ -линий натрия квантов света  $n$  в единице объема за единицу времени определяется уравнением

$$n(1 + \phi\tau) = q_2 z_2 [\text{Na}][\text{H}]^2 + q_3 z_3 [\text{Na}][\text{H}][\text{OH}], \quad (3.53)$$

где  $(1 + \phi\tau)$  — фактор тушения Штерна — Фольмера,  $\tau$  — излучательное время жизни атомов натрия в возбужденном состоянии,  $\phi$  — число тушащих столкновений в секунду,  $q$  — вероятность образования возбужденного атома натрия,  $z$  — число тройных столкновений.

Если  $I$  — показание измерительного прибора спектрофотометра, а  $\gamma$  — коэффициент пропорциональности, то

$$n = \gamma I, \quad (3.54)$$

и можно записать

$$Ir(1 + \phi\tau) = C_1 [\text{H}]^2 + C_2 [\text{H}][\text{OH}] = \quad (3.55)$$

$$= \left\{ C_1 + C_2 K_1 \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2]} \right\} [\text{H}]^2 = \\ = C_f [\text{H}]^2. \quad (3.56)$$

Последнее соотношение преобразуется к виду

$$\frac{I_0}{[\text{H}]_0^2} = \frac{C_f}{r(1 + \phi\tau)}, \quad (3.57)$$

где индекс «0» относится к максимальной величине интенсивности хемилюминесцентного свечения, а  $[\text{H}]_0$  определяется методом  $\text{CuH}$ .

Как видно из рис. 3.18, величина отношения (3.57) зависит от состава горючей смеси и стремится к некоторому пределу в очень богатых водородных пламенах. Пэдди и Сагден показали, что  $\phi$  слабо зависит от состава основных компонентов, поэтому поведение кривых на рис. 3.18 обусловлено зависимостью множителя  $C_f$  от концентраций, и что предельная величина отношения (3.57) в богатых смесях связана с реакцией



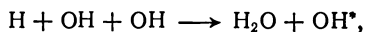
Из измерений величины  $C_f$  можно найти отношение  $C_1/C_2$ . Установлено, что отношение  $C_1/C_2$  равно  $0,4 \pm 0,1$  для всех исследованных пламен. Используя это отношение и предельное значение  $C_1$ , при известной концентрации атомов натрия определяются значения  $qz$ :

$$q_2 z_2 = 2 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6/(\text{молек}^2 \cdot \text{с}),$$

$$q_3 z_3 = 6 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6/(\text{молек}^2 \cdot \text{с}).$$



Этот метод получил дальнейшее развитие в работе Зигерса и Алкемейда [131], изучавших хемилюминесценцию OH (306,4 нм) и K (404,5 нм). При анализе результатов авторы сделали тщательные поправки на самопоглощение и сплошное излучение, связанное с процессом  $K + OH \rightarrow KOH + h\nu$ . Оказалось, что для возбуждения радикала OH наиболее важна реакция



для которой  $q_3 z_3 = (7 \pm 1) \cdot 10^{-33} \text{ см}^6/(\text{молек}^2 \cdot \text{с})$ . Десятикратное изменение отношения  $[H_2]/[H_2O]$  и использование азота в каче-

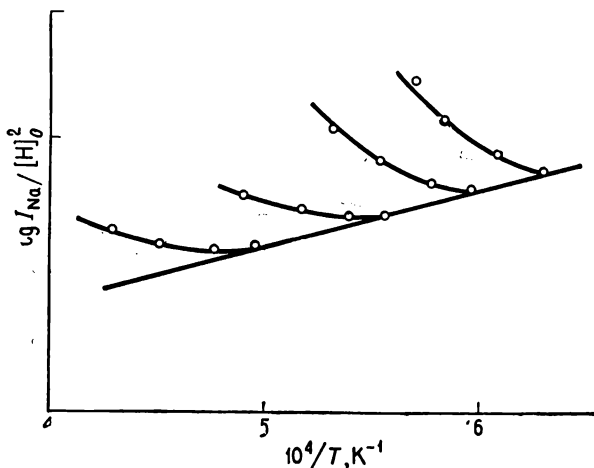
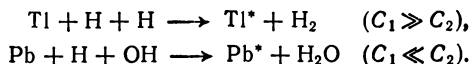


Рис. 3.18. Спад интенсивности хемилюминесценции.

стве разбавителя вместо аргона не оказали существенного влияния на скорость излучения. Зигерс пересмотрел результаты работы Каскана [136] и получил значение  $(10 \pm 3) \cdot 10^{-33} \text{ см}^6/(\text{молек}^2 \cdot \text{с})$ . Аналогичный результат найден и для калия:

$$q_3 z_3 = 3,5 \cdot 10^{-33} \text{ см}^6/(\text{молек}^2 \cdot \text{с}).$$

Пэдди и Сагден [118] изучили хемилюминесцентное возбуждение резонансных линий Tl (535,0 нм), Fe (371,9 нм), Ag (338,2 нм) и Pb (368,3 нм). Их результаты приведены на рис. 3.19. Легко заметить, что возбуждение таллия зависит от концентрации  $[H]_0^2$ , а возбуждение свинца — от произведения  $[H]_0[OH]_0$ . Этот экспериментальный факт позволяет установить те процессы, которые приводят к возбуждению этих элементов:



К сожалению, кинетические данные в этой работе не получены.

Рейд и Сагден [137] обнаружили другой тип хемилюминесценции. Оказалось, что природа излучения молекулярных полос

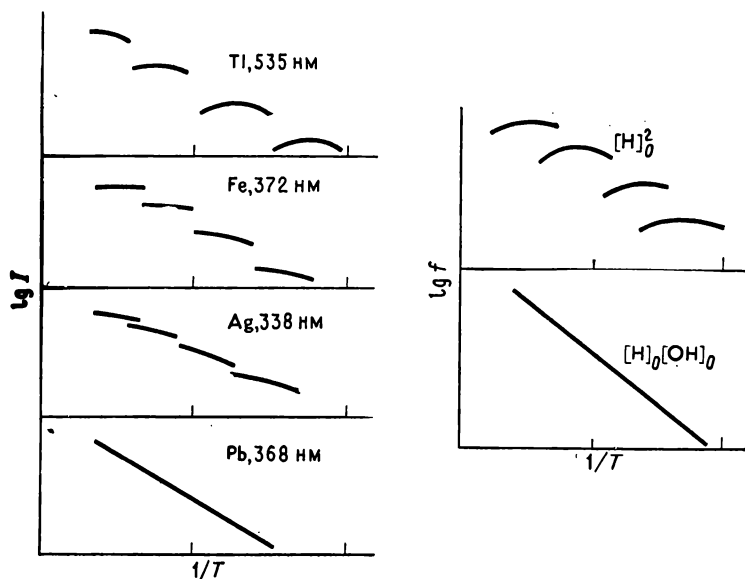
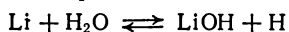
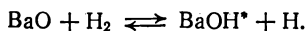


Рис. 3.19. Хемилюминесценция различных металлов.

гидроокисей щелочноземельных металлов отличается от тепловой. Авторы высказали предположение, что наряду с обычным процессом образования гидроокиси



в системе образуются возбужденные молекулы в реакции



Поскольку такие процессы слишком сложны, трудно провести детальный анализ явления и получить численные результаты.

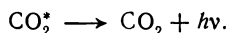
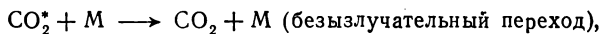
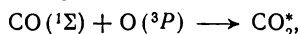
### 3.5.6. РЕКОМБИНАЦИОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

В большинстве фотометрических исследований пламен наблюдается слабосветящийся континуум, обусловленный рекомбинацией радикалов, причем в присутствии добавок он может значительно усилиться; например, светло-сиреневый цвет пламени с добавками калия связан с излучением в рекомбинационном процессе  $\text{K}-\text{OH}$ . Хотя, строго говоря, проблема мало связана с химической кинетикой, интересно рассмотреть некоторые результаты, полученные при изучении таких континуумов.

Наиболее хорошо изучено рекомбинационное свечение при горении смеси окиси углерода с кислородом. Интенсивность его ( $J$ ) непосредственно связана с концентрацией CO и атомов кислорода:

$$J = a [\text{CO}] [\text{O}]. \quad (3.58)$$

Значение  $a$ , согласно данным Каскана [136], равно  $1,5 \cdot 10^9$  квант/(с·см<sup>3</sup>·Å) [ $1,5 \cdot 10^{25}$  квант/(с·м<sup>4</sup>)] при длине волны излучения 434,5 нм. Каскан обратил внимание на то, что рекомбинация частиц CO и O в основных состояниях с образованием продукта CO<sub>2</sub> в основном состоянии запрещена по спину, поэтому в результате быстрой реакции образуется электронно-возбужденная молекула CO<sub>2</sub>, которая в дальнейшем может перейти в основное состояние, излучая квант света:

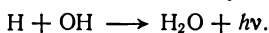


Зигерс получил существенно бóльшую интенсивность излучения, что вызвало необходимость обобщить выражение для интенсивности рекомбинационного свечения, полученное Касканом:

$$J_\lambda = a_\lambda [\text{CO}] [\text{O}] + c_\lambda \exp(-h\nu/kT) [\text{CO}_2].$$

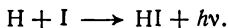
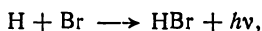
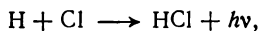
Последнее соотношение достаточно хорошо описывает непрерывный фон излучения при горении ацетилена и окиси углерода.

Непрерывное излучение «чистого» водородного пламени наблюдал Пэдди [112] и объяснил это излучение рекомбинацией



Однако Зигерс для «чистых» водородных пламен обнаружил очень слабое непрерывное излучение или даже его полное отсутствие.

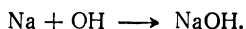
Аналогичный континуум появляется в водородном пламени с добавками галогенов [113]:



Много исследований связано с континуумом зеленого рекомбинационного свечения в реакции  $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + h\nu$ , которое впервые наблюдали Джеймс и Сагден [111] в пламенах с небольшими добавками окиси азота. Этот континуум подробно изучали Булевич и Сагден [116] с целью разработки метода определения концентрации атомов кислорода в пламенах. Согласно их данным, окись азота сложным образом влияет на

механизм процессов в пламени и катализирует рекомбинацию атомов водорода, в результате концентрация атомов кислорода в пламени изменяется по отношению к пламени без добавок.

Одним из первых детально изучен рекомбинационный континуум щелочной металл — гидроксил. Джеймс и Сагден [110] показали, что в любом пламени, содержащем щелочной металл, можно наблюдать свечение в процессах типа



Как оказалось, интенсивности излучения щелочных металлов при одинаковом содержании их в газе приблизительно равны и имеют одну и ту же зависимость от состава горючей смеси. Измерения интенсивности данного рекомбинационного свечения могут использоваться для определения концентрации радикалов OH в пламенах.

### 3.6. КИНЕТИКА ИОНИЗАЦИИ

#### 3.6.1. ВВЕДЕНИЕ

Скорость ионизации в пламенах определяется разными методами и представляет собой сложный процесс, при изучении которого приходится сталкиваться с некоторыми явлениями: тепловой и химической ионизацией, переносом зарядов и рекомбинацией ионов. Образование ионов в пламени может быть вызвано как добавками веществ с низким потенциалом ионизации, так и «собственной» ионизацией углеводородов. Собственная ионизация — широко распространенное явление; даже в так называемых «чистых» водородных пламенах всегда присутствует ионизационный фон, обусловленный присутствием следов углеводородов [138]. Опыты со сверхчистыми газами дают трудно объяснимые и плохо воспроизводимые результаты.

#### 3.6.2. ИОНИЗАЦИЯ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕНАХ

В зоне реакции углеводородных пламен образуется около  $10^{11}$  см<sup>-3</sup> пар ионов. Число их в некоторой степени зависит от вида используемого топлива. Наиболее богатый спектр ионов и большое их количество можно обнаружить в коптящих пламенах, например ацетиленовых или бензоловых [139—141]. Как правило, приблизительно один атом углерода из миллиона образует ион. Для определения концентрации ионизированных частиц и их парциального распределения по массам широко используются масс-спектрометрические измерения. Основная трудность этого метода состоит в том, что в слое холодного, застойного газа на стенках входного отверстия прибора ионы пламени

могут образовывать вторичные ионизированные частицы. Если размер входного отверстия настолько мал, что пограничный слой полностью заполняет его, то все ионы будут вторичными. Чтобы определить, какие ионы образуются в пограничном слое и какие являются первичными ионами пламени, на практике варьируют размер отверстия. Те из них, которые наиболее чувствительны к изменению отверстия, вероятно, образуются в пограничном слое.

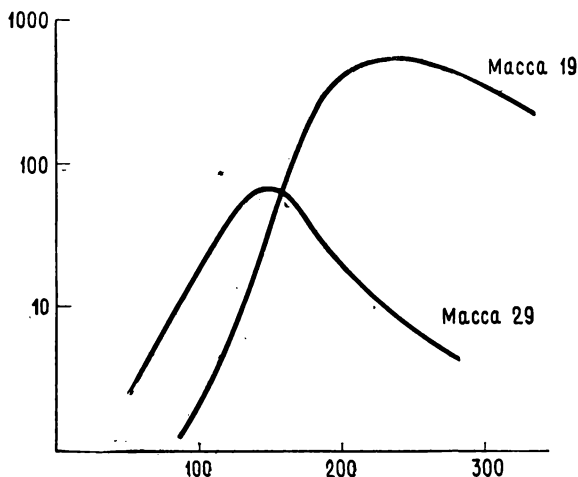
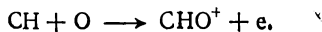


Рис. 3.20. Скорости реакций с участием иона  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

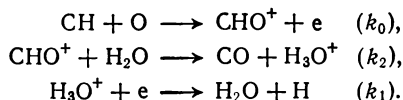
В результате масс-спектрометрического анализа найдено, что концентрации большинства углеводородных ионов в зависимости от расстояния от зоны реакции изменяются синхронно и лишь концентрация иона с массой 19 ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) сначала медленно растет, а затем долго уменьшается, так что в нескольких миллиметрах от зоны реакции в пламени присутствует только этот ион. В то же время замечено, что концентрация иона с массой 29, предположительно  $\text{CHO}^+$ , имеет максимум, соответствующий максимальной скорости образования иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  [142] (рис. 3.20).

Ион  $\text{H}_3\text{O}^+$  быстро появляется в зоне реакции, и концентрация его достигает такой большой величины, что, возможно, он образуется в реакции обмена протоном между водой и каким-либо ионом. Калькот [67, 143] высказал предположение, что по термохимическим соображениям таким ионом может быть  $\text{CHO}^+$ , образующийся в реакции



В свое время эта реакция казалась спорной, но теперь общепринято, что она наиболее вероятная химическая реакция ионообразования. Ведущая роль иона  $\text{CHO}^+$  подтверждается масс-спектрометрическими измерениями, согласно которым масса 29 появляется раньше массы 19.

Кинетика образования  $\text{H}_3\text{O}^+$  может быть представлена следующими стадиями:



Полагая квазистационарность по ионам  $\text{CHO}^+$ , получим

$$[\text{CHO}^+] = \frac{k_0 [\text{CH}] [\text{O}]}{k_2 [\text{H}_2\text{O}]}.$$

В максимуме кривой концентрации основного положительного иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  выполняются соотношения  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [e]$  и  $\frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{dt} = 0$ , поэтому

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\max} = \left( \frac{k_0 [\text{CH}] [\text{O}]}{k_1} \right)^{1/2}.$$

Значение константы  $k_1$  равно приблизительно  $5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 / (\text{молек} \cdot \text{с})$ , а концентрация  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\max}$  порядка  $10^{11} \text{ молек/см}^3$ . Следовательно,

$$k_0 [\text{CH}] [\text{O}] = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}.$$

В этой же точке  $[\text{CHO}^+]/[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-5}$ , так что  $[\text{CHO}^+] \approx 2 \cdot 10^6 \text{ молек/см}^3$ , а  $[\text{H}_2\text{O}] \approx 10^{17} \text{ молек/см}^3$ .

Таким образом,

$$k_2 = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 / (\text{молек} \cdot \text{с}).$$

Концентрацию радикалов  $\text{CH}$  можно определить абсорбционным методом только в пламенах при низких давлениях, применяя многократное поглощение. Оценка этой концентрации, основанная на сравнении с предельными наблюдаемыми концентрациями атомов натрия, дает значение  $10^{13} \text{ молек/см}^3$ . Известно также, что  $[\text{O}] = 4 \cdot 10^{14} \text{ молек/см}^3$ . В результате получим

$$k_0 = 1,2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 / (\text{молек} \cdot \text{с}).$$

Впоследствии Грин и Сагден [138], Питерс и Ван-Тиггелен [145], используя зондовую методику и рассматривая такой же механизм образования ионов, получили сравнимые значения констант скоростей [в  $\text{см}^3 / (\text{молек} \cdot \text{с})$ ]:

	Грин и Сагден	Питерс и Ван-Тиггелен
$k_0$	$3 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-12}$
$k_1$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	—
$k_2$	$7 \cdot 10^{-9}$	$(6-8) \cdot 10^{-9}$

Процессы ионизации подробно обсуждал Калькот [146], который получил несколько другие значения:  $k_0 = 1 \cdot 10^{-11}$ ,  $k_2 = 1 \cdot 10^{-8}$ . Сомнительно, чтобы точность измерений была достаточной для выбора среди них наиболее оптимального значения, и все же в работе [154] отдается предпочтение значениям  $k_0$  и  $k_2$ , равным  $5 \cdot 10^{-12}$  и  $1 \cdot 10^{-8}$  соответственно. Все авторы отмечают слабую температурную зависимость констант, так что в пределах экспериментальных ошибок ею можно пренебречь.

Константа скорости  $k_1$  изучена многими авторами. Помимо работы Грина и Сагдена, существует много масс-спектрометрических измерений скорости процесса электронно-ионной рекомбинации в пламенах. В частности, в ранней работе Вильсона можно найти константу скорости рекомбинации, несколько отличающуюся от принятой в настоящее время. Кинг [69, 149] первым предпринял попытку измерить эту константу в пламенах при низких давлениях. Однако Калькот [150] показал, что в его результаты необходимо ввести поправку на биполярную диффузию, после чего скорость рекомбинации оказывается независимой от давления:

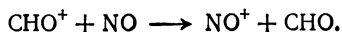
Давление (мм рт. ст.)	$\alpha \cdot 10^7$
33	1,6
66	2,4
520	1,6
760	2,0

Кроме того, константа скорости  $k_1$  явно не зависит от вида топлива; так, для метановых ( $2,5 \cdot 10^{-7}$ ), пропановых ( $2,9 \cdot 10^{-7}$ ) и ацетиленовых ( $2,8 \cdot 10^{-7}$ ) пламен значения  $k_1$  практически совпадают. Подобно  $k_0$  и  $k_2$ , константа скорости  $k_1$  слабо зависит от температуры. В работе Пэдди и Келли [157] приводятся данные, полученные разными авторами:

Семенов и Соколик	$2,2 \cdot 10^{-7}$
Калькот, Курсис и Миллер	$2,4 \cdot 10^{-7}$
Грин и Сагден	$2,2 \cdot 10^{-7}$
Вортберг	$1,1 \cdot 10^{-7}$
Хейхест и Телфорд	$3,0 \cdot 10^{-7}$

### 3.6.3. РЕАКЦИЯ ИОНА $\text{СНО}^+$

Высокая стабильность молекулы  $\text{СО}$  позволяет считать, что ион  $\text{СНО}^+$  очень эффективен в процессах обмена протоном и, вероятно, может служить источником большинства наблюдаемых ионов. Тем не менее в настоящее время, кроме вышерассмотренной реакции обмена протоном с участием молекул воды, известна только одна константа скорости реакции



Эта реакция, обнаруженная Герлом, Сагденом и Наттом [151] при изучении ионизации окиси азота в пламенах  $\text{CO}-\text{O}_2$  и  $\text{H}_2-\text{O}_2$  с добавками углеводородов, имеет константу скорости, равную  $1,2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$ .

В отличие от реакции обмена протоном в этом процессе происходит передача заряда, вследствие чего его константа скорости отличается от константы скорости реакции  $\text{CHO}^+$  с водой.

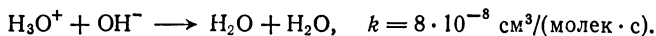
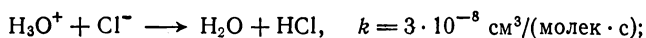
### 3.6.4. ПРОЦЕССЫ ИОНИЗАЦИИ В ДРУГИХ ПЛАМЕНАХ

Как оказалось, процессы ионизации и образование иона  $\text{CHO}^+$  в водородном пламени и в ряде других пламен обусловлены присутствием в системе следов углеводородов. Пожалуй, единственным исключением являются пламена сухой окиси углерода или циана, однако по этим системам очень мало количественных исследований.

Булевич и Пэдди [152] в экспериментах с использованием метода циклотронного резонанса в циано-кислородных пламенах при низких давлениях обнаружили сверхравновесный уровень ионизации, что противоречит более ранним работам в области газовой хроматографии. Они получили квадратичную зависимость концентрации электронов от давления, которая указывает на образование ионов в тримолекулярных процессах. Авторы предложили несколько возможных реакций, но кинетических данных по этим процессам не приводят. Эксперименты по горению окиси углерода [153] показали, что даже в пламенах тщательно осушенной  $\text{CO}$  образование иона  $\text{CHO}^+$  является широко распространенным явлением.

### 3.6.5. РЕАКЦИИ РЕКОМБИНАЦИИ

Рекомбинация иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  с электроном — наиболее важная и общая реакция в процессах ионизации. При достаточно высокой концентрации акцепторов электронов в системе концентрация электронов относительно мала, и процессы рекомбинации ионов становятся преобладающими. Калькот и Курсис [154] провели предварительные измерения скоростей рекомбинации иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  с  $\text{OH}^-$  и  $\text{Cl}^-$ :

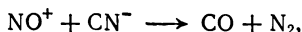


Эти значения на порядок меньше констант скоростей рекомбинации с электроном. Как ожидалось, несколько большее значение получено в реакции с ионом  $\text{OH}^-$ .

Другие процессы рекомбинации ионов экспериментально пока еще не наблюдались, хотя можно предположить, что при



горении циана возможен процесс



который конкурирует с хорошо известной реакцией

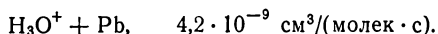
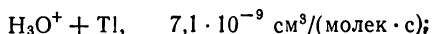
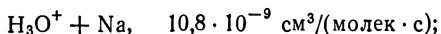


изученной, в частности, Баскомбом, Дженкинсом, Шиффом и Сагденом [155]. Для константы скорости этого процесса авторы получили значение  $5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$ .

### 3.6.6. РЕАКЦИИ ПЕРЕЗАРЯДКИ С УЧАСТИЕМ ИОНА $\text{H}_3\text{O}^+$

Присутствие в пламени солей металлов оказывает существенное влияние на скорость рекомбинационных процессов. Ньюстабб [156] показал, что свинец в водородном пламени фактически ионизирован, но тогда очевидно, что он должен обладать такой же способностью образовывать электрон, как и натрий в ацетиленовом пламени. Он объясняет этот экспериментальный факт двояко: во-первых, собственная ионизация в зоне реакции ацетиленовых пламен, безусловно, много больше, чем при горении смеси водорода с кислородом; во-вторых, возможен процесс, в котором свинец непосредственно передает свой электрон положительному иону, возникающему в пламени. Такой процесс эффективнее, чем тримолекулярная рекомбинация электрона с атомом свинца, поэтому ионы свинца можно наблюдать на некотором расстоянии от зоны реакции.

Идентификация иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  как основного в процессе собственной ионизации позволяет определить скорость процесса переноса электронов. Масс-спектрометрические исследования Хейхёста и Телфорда [158] показали, что константы скоростей таких реакций слабо или вовсе не зависят от температуры; в случае натрия, таллия и свинца в области 1800—2500 К они имеют следующие значения:



Первая реакция изучена также Хейхёстом и Сагденом [159, 160], которые, используя ту же методику, получили сравнимый результат:  $1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$ ; измерения скоростей процессов производились по увеличению скорости расходования ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  в пламени с добавками металлов. Пэдди и Сагден [161] оценили константу скорости рекомбинации в присутствии свинца и получили значение  $3 \cdot 10^{-9}$ , которое хорошо согласуется с более точным результатом, приведенным выше.

Скорости таких процессов увеличиваются с уменьшением потенциала ионизации [162]. Сродство металла к электрону можно рассматривать как потенциал ионизации отрицательного

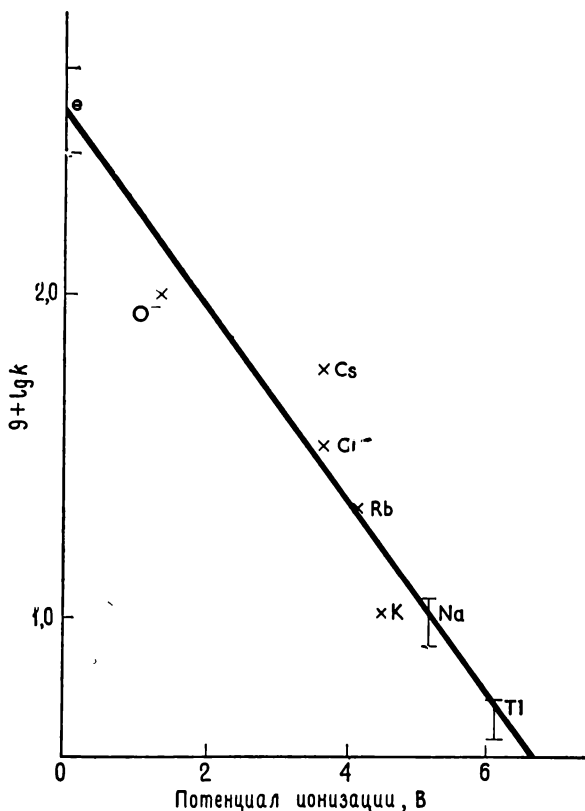
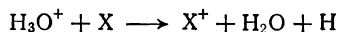


Рис. 3.21. Зависимость константы скорости реакции обмена зарядом от потенциала ионизации щелочных металлов.

иона; из рис. 3.21 хорошо видно, что скорость реакции перезарядки



экспоненциально связана с потенциалом ионизации молекулы X, включая даже электрон, которому соответствует нулевой потенциал:

$$k_x = k_0 \exp(-0,53V_x),$$

где  $k_x$  — константа скорости перезарядки соответствующего элемента X с потенциалом ионизации  $V_x$ .

Такая зависимость показывает, что для процесса передачи электрона существует определенный энергетический барьер, даже если процесс энергетически выгоден. Однако найденный эмпирический коэффициент слишком мал, чтобы полностью объяснить наблюдаемое явление; к тому же слабая температурная зависимость указывает на незначительное влияние энергетических барьеров в реакциях перезарядки. Тем не менее процесс передачи электрона является общим для каждой реагирующей системы независимо от заряда и природы молекулы X.

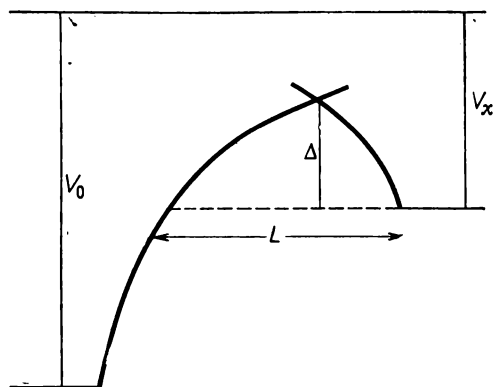


Рис. 3.22. Энергетическая диаграмма для двух сталкивающихся ионов [133].

Наиболее разумное объяснение полученной зависимости состоит в том, что по аналогии с реакциями в растворах процесс перезарядки (рис. 3.22) осуществляется за счет квантовомеханического туннельного перехода. Чтобы проверить эту гипотезу, воспользуемся соотношением Фаулера [174] для коэффициента прохождения через барьер прямоугольного профиля

$$d = \left( \frac{2\pi k T H_0}{H^2} \right)^{1/2} \exp \left[ -2kl (H - H_0)^{1/2} \right],$$

где  $H$  — высота барьера,  $H_0$  — самый высокий занятый электронный уровень молекулы X (предполагается, что высота отсчитывается от самого низкого свободного уровня иона  $H_3O^+$ ),  $l$  — ширина барьера и  $k^2 = 8\pi^2 m / h^2$ .

Предэкспоненциальный член в коэффициенте прохождения порядка единицы, но в каждом конкретном случае существенно зависит от формы рассматриваемого барьера. Обратимся к экспоненциальному члену, который для треугольного барьера Гамова имеет вид

$$d = \exp \left[ -\frac{4}{3} kl (H - H_0)^{1/2} \right] = \exp (-0,68 L \Delta^{1/2}),$$

где  $L$  — ширина барьера в Å,  $\Delta$  — высота барьера в электрон-вольтах. Полуэмпирические вычисления с использованием кулоновского или экспоненциально-кулоновского потенциала дают значения  $\Delta$  порядка  $V_x/2$  и значения  $L$  порядка  $2rV_x/(V_x + V_0)$ , где  $r$  — межъядерное расстояние образовавшихся частиц. Следовательно,

$$d = \exp[-0,97rV_x^{3/2}/(V_x + V_0)].$$

В табл. 3.2 представлены значения  $r$ , вычисленные из известных радиусов ионов  $X^+$  и молекулы воды. В выражении для коэффициента прохождения потенциал  $V_0$  выбран равным 6,3 эВ.

Таблица 3.2

X	$\lg k + 9$	$r$	$V_x$	$-\lg d$	$9 + \lg (k/2)$
e	2,30	1,54	0	—	2,30
OH <sup>-</sup>	1,90	2,59	1,43	0,25	2,15
Cl <sup>-</sup>	1,48	2,59	3,70	0,77	2,25
Na	1,00	2,49	5,12	1,06	2,06
Tl	0,74	2,98	6,08	1,51	2,25
Pb	0,60	3,01	7,38	1,85	2,44
					$2,24 \pm 0,12$

Разброс значений в последнем столбце значительно меньше экспериментальных ошибок, которые приводятся в различных работах и равны  $\pm 0,2$  ( $\pm 50\%$ ), а постоянство величины строго подтверждает общий механизм, по которому протекают все эти реакции.

Дополнительную информацию о реакциях перезарядки можно найти также в работе Санди и Вильямса [163], которые получили константы скоростей косвенным путем при изучении процессов рекомбинации ионов с электронами. К сожалению, их анализ не учитывал образование сложных соединений, в особенности с In, Li и Mg, а при калибровке не принималась во внимание гидроокись CsOH [164]. Поэтому в значения констант были введены поправки. Эти значения, вообще говоря, зависят от состава пламени и температуры, но являются точными.

Ввиду неопределенности в поправке, которую необходимо учитывать при калибровке, и влияния сложных соединений согласно полученных величин (табл. 3.3) можно считать удовлетворительным.

Таблица 3.3

X	$9 + \lg k$	$\phi$	$r$	$V_x$	$-\lg d$	$9 + \lg (k/2)$
In	1,05	0,5	2,54	5,76	1,23	2,23
Pb	0,48	0	3,01	7,38	1,86	2,34
Mn	0,41	0	2,62	7,41	1,62	2,03
Cr	0,38	5	2,35	6,74	1,33	2,49
Li	1,40	10	2,22	5,36	0,99	2,39
Mg	0,02	1	2,36	7,61	1,50	1,52
Co	—0,04	0	2,52	7,81	1,65	1,61
Ni	—0,18	0	2,51	7,61	1,60	1,42
Cu	—0,32	0	2,50	7,68	1,60	1,28
Zn	—0,53	0	2,44	9,36	1,87	1,35

### 3.6.7. РЕКОМБИНАЦИЯ ЭЛЕКТРОНА И ИОНА МЕТАЛЛА

Реакции обмена зарядом, рассмотренные в предыдущем разделе, приводят к накоплению в реагирующей системе ионов металла, концентрация которых в дальнейшем достигает равновесной величины в результате электронно-ионной рекомбинации. Для элементов с низким потенциалом ионизации, таких, как щелочные металлы, скорость процесса обмена зарядом мала по сравнению со скоростью термической ионизации, поэтому эта реакция дает незначительный вклад в общий процесс. Ситуация изменяется, если атомы имеют большой потенциал ионизации. Скорость термической ионизации таких атомов настолько мала, что ионы появляются в основном только в процессе обмена зарядом с другим ионом. Такое предположение высказано Ньюстаббом и Сагденом [156] для объяснения высокого уровня ионизации свинца в ацетиленовом пламени по сравнению при прочих равных условиях с уровнем ионизации в водородном пламени. Ион металла и электрон могут рекомбинировать как с последующим излучением избытка внутренней энергии атома, так и в тримолекулярном процессе. Как правило, скорость этих процессов много меньше скорости диссоциативной рекомбинации многоатомного иона  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Измерение скорости электронно-ионной рекомбинации в общем случае ограничено конечным пространственным разрешением экспериментальной установки. Например, Пэдди и Сагден [161], используя микроволновую методику, измерили константу скорости рекомбинации электрона и атома свинца, которая оказалась равной  $3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$ ; масс-спектрометрические измерения [160] дают  $6 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$ .

Приблизительно то же значение ( $6,5 \cdot 10^{-9}$ ) получили Дженсен и Пэдди [165], применяя микроволновой резонатор; для марганца и хрома они нашли соответственно  $7,5 \cdot 10^{-9}$  и  $26 \cdot 10^{-9}$ . На примере хрома обнаружена также слабая зависимость константы скорости от состава газа и рассмотрена в связи с этим возможность образования в реагирующей системе вместо  $\text{Cr}^+$  твердых частиц — ионов  $\text{CrOH}^+$ . На важную роль таких гидроксидов щелочноземельных ионов в процессах ионизации указывали еще Шофилд и Сагден [166], однако Дженсен и Пэдди считают, что в данном случае образование таких ионов в достаточных количествах практически маловероятно.

Санди и Вильямс [163] провели расширенное исследование скоростей рекомбинационных процессов с использованием вращающегося электростатического зонда. На примере нескольких металлов показано, что величина ионного тока в пламени обусловлена процессами обмена зарядом и последующей электронно-ионной рекомбинацией (табл. 3.4). Впоследствии Келли и Пэдди [167] получили константы скоростей рекомбинации для галлия ( $7,9 \cdot 10^{-9}$ ), индия ( $6,1 \cdot 10^{-9}$ ) и таллия ( $6,4 \cdot 10^{-9}$ ).

Таблица 3.4

Константы скоростей рекомбинации процесса  
 $\text{M}^+ + \text{e} \rightarrow \text{M}$

М	Константа скорости $\times 10^9$ , $\text{см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$	М	Константа скорости $\times 10^9$ , $\text{см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$
In	3	Mg	37
Pb	9	Co	60
Mn	24	Ni	79
Cr	18	Cu	94
Li	9	Zn	100

Дженсен и Пэдди предприняли попытку исследовать электронно-ионную рекомбинацию щелочных металлов вблизи равновесного уровня ионизации. Используя уравнение Саха [177] и полное выражение для прямого и обратного процессов ионизации, они определили константы скоростей ионизации и рекомбинации. Подобные соотношения положены в основу масс-спектрометрических измерений Хейхёста и Сагдена [160] (табл. 3.5).

Для констант скоростей электронно-ионной рекомбинации найдена слабая температурная зависимость [169], представленная либо в экспоненциальной форме с небольшой отрицательной энергией активации (около  $-20$  кДж/моль), либо степенной зависимостью  $T^{-1,5 \pm 0,2}$ . Качественно это хорошо согласуется с теорией тримолекулярной рекомбинации Томпсона, которая пред-

Таблица 3.5

Металл	Константа скорости $\times 10^9$ , см <sup>3</sup> /(молек·с)	
	Хейхёст и Сагден	Дженсен и Пэдли
Li	—	9,0
Na	6,4	8,5
K	3,5	6,5
Rh	—	5,5
Cs	4,5	8,5

сказывает зависимость  $T^{-3.5}$ . Эта теория разработана применительно к рекомбинации тяжелых ионов, и совсем не очевидно, что ее можно применить в случае рекомбинации иона с электроном. Критический радиус взаимодействия электрона ( $2e^2/3kT$ ) при температуре пламени равен 5,1 нм, что составляет всего 1% от средней длины свободного пробега. Это приводит к очень маленькой вероятности рекомбинационного процесса, однако небольшая масса электрона и значительная величина частоты столкновений позволят получить константу скорости ( $6 \cdot 10^{-7}$  при 2200 К), которая много больше наблюдаемых констант скоростей электронно-ионной рекомбинации. В найденное значение константы скорости следует ввести поправку, если отрицательный ион имеет массу атома водорода или если критический радиус равен 1,5 нм.

Выражение Томпсона для скорости рекомбинационного процесса можно записать как [168]

$$\alpha = \pi r^2 (\bar{u}_+^2 + \bar{u}_-^2) (2\omega - \omega^2),$$

где  $r$  — критический радиус,  $\bar{u}$  — среднеквадратичное значение скорости соответствующего иона,  $\omega$  — вероятность столкновения, которая для малых величин ( $r/\lambda$ ) принимает вид  $8r/\lambda$  ( $\lambda$  — средняя длина свободного пробега).

Это выражение можно представить также в форме

$$\alpha = \frac{Z}{n} (2\omega - \omega^2) \times \frac{Q_i}{Q_n},$$

где  $Q_i$  и  $Q_n$  — сечения столкновения иона и нейтральной частицы с электроном соответственно,  $Z$  — частота столкновений электрона,  $n$  — плотность частиц. Вероятностный фактор Томпсона в этом соотношении теперь уже связан не с электростатическим взаимодействием, а с сечением столкновения электрона, которое, по данным Булевича и Пэдли [170], равно  $40 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>, что

соответствует вероятности столкновения  $4,4 \cdot 10^{-3}$ . Следовательно,

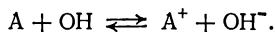
$$\alpha = \frac{3,0 \cdot 10^{11}}{2,7 \cdot 10^{18}} \times 4,4 \cdot 10^{-3} \frac{Q_i}{Q_n} = 4,85 \cdot 10^{-10} \frac{Q_i}{Q_n}.$$

Величина отношения  $Q_i/Q_n$  равна примерно  $10^5$  и, по-видимому, характерна для рассматриваемых процессов. Таким образом, тримолекулярный процесс достаточно хорошо объясняет электронно-ионную рекомбинацию для большинства изученных элементов. Значительно большие скорости рекомбинации получены для всех переходных металлов, что, вероятно, связано с особенностью строения их электронных оболочек. Не исключена также возможность, что, как и в случае щелочноземельных элементов, большая скорость обусловлена образованием в реагирующей системе гидроокиси металла.

### 3.7. КИНЕТИКА ИОНИЗАЦИИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

#### 3.7.1. ВВЕДЕНИЕ

В ранней работе Пейджа и Сагдена [24], посвященной определению порядка по радикалам в процессах ионизации, высказано предположение, что ионизация щелочных металлов происходит не в ходе термического процесса  $A + M \longrightarrow A^+ + e + M$ , а в реакциях типа

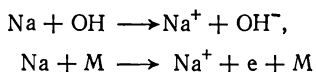


Непосредственное доказательство возможности таких кинетически медленных стадий в процессах ионизации можно найти в работе Ньюстатта и Сагдена [171]. Они показали, что изменение наклона от 1,0 до 0,5 на графике зависимости логарифма проводимости от концентрации появляется при гораздо больших концентрациях щелочных металлов по сравнению с ожидаемым значением для чисто термической ионизации. Как оказалось, такое расхождение наблюдаемых и вычисленных значений уменьшается во времени или, что то же самое, с высотой факела пламени. Если к тому же принять во внимание, что в опытах использовалась горючая смесь с добавками нескольких процентов ацетилена, то это расхождение должно быть много больше. Анализ показал, что низкий уровень ионизации натрия и лития соответствует механизму, предложенному Пейджем и Сагденом. Однако плохое пространственное разрешение во всех ранних работах не позволяло получить количественную информацию о кинетике ионизации щелочных металлов.

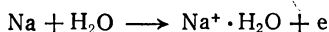


## 3.7.2. ИОНИЗАЦИЯ В ВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕНАХ

Первые точные измерения кинетических параметров ионизации щелочных металлов сделаны Пэдди и Сагденом [161] на примере натрия с использованием СВЧ-генератора Хорсфильда — Пенникука. Они показали, что скорость образования ионов  $\text{Na}^+$  следует мономолекулярному закону. Из двух возможных процессов образования иона  $\text{Na}^+$



авторы предпочли последний, термический механизм на том основании, что наблюдаемая мономолекулярная константа скорости не описывается линейной зависимостью от концентрации радикалов  $\text{OH}$ . И все же термический процесс не полностью объяснял экспериментальные результаты этой работы. Дело в том, что энергия активации этой реакции должна быть равна потенциалу ионизации натрия, в то время как, по данным Пэдди и Сагдена, при нормальном сечении реакции она составляет  $285 \pm 29$  кДж/моль, что значительно меньше ожидаемой величины. Обсуждая этот факт, Смит [172] предложил механизм ионизации



с образованием гидратированного иона натрия, энергия гидратации которого равна примерно 210 кДж/моль.

Шофилд и Сагден [130] обратились в своих исследованиях к калию. Однако и здесь встала дилемма объяснить полученные результаты либо аномально высоким сечением реакции с энергией активации, равной потенциалу ионизации, либо нормальным сечением процесса с аномально низкой энергией активации.

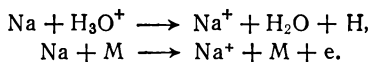
Хейхёст и Сагден [120, 173] попытались экспериментально проверить гипотезу Смита о гидратированных ионах. В результате масс-спектрометрических измерений показано, что в пламени действительно образуются такие ионы, хотя и в небольших количествах. Статистическим методом они оценили энергию активации  $\Delta E_0^\circ$  подобных реакций для трех атомов (табл. 3.6).

Таблица 3.6

Элемент	$\Delta E_0^\circ$ , кДж/моль
Li	234
Na	163
K	121

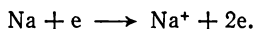
Эти оценки полностью согласуются с элементарными электростатическими вычислениями при использовании модели точечных диполей. Согласно таким вычислениям, поляризация молекулы воды может давать существенный вклад в этот процесс. Ранее при изучении ионизации щелочных металлов замечено, что небольшие добавки ацетилена в горючую смесь приводят к более быстрому установлению равновесного уровня ионизации. По всей видимости, это связано с образованием в зоне реакции ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и с последующим процессом передачи заряда атому натрия. Однако Шофилд [144] показал, что такой механизм может эффективно проявить себя только при малой степени ионизации металлов — порядка нескольких процентов. Результаты его экспериментов при больших степенях равновесной ионизации (10—70%) свидетельствуют о незначительном влиянии добавок ацетилена в катализе процесса ионизации.

Масс-спектрометрические исследования Хейхёста и Сагдена [120] позволили остановиться на двух основных процессах ионизации натрия:



В обоих процессах авторы допускают возможность образования гидратированного иона  $\text{Na}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

В работе [120] изучено также влияние добавок ацетилена на скорость ионизации натрия в зоне реакции. Оказалось, что и скорость процесса ионизации, и концентрация ионов  $\text{Na}^+$  значительно больше величин, которые можно было бы объяснить реакцией перезарядки. Кроме того, концентрация ионов натрия в присутствии ацетилена достигает максимального значения, превышающего равновесное, и затем спадает, в то время как в отсутствие ацетилена непрерывно увеличивается до равновесного уровня. Это свидетельствует о том, что в системе, кроме реакций перезарядки и термической ионизации, происходит третий процесс, ограниченный зоной реакции и зависящий от концентрации ацетилена в горючей смеси. По мнению Козенса и Ингельса [75], таким процессом может быть процесс ионизации «горячими» электронами:



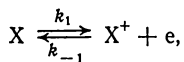
### 3.7.3. ИОНИЗАЦИЯ ПРИ ГОРЕНИИ ОКСИ УГЛЕРОДА

Одновременно с работой, упомянутой выше, голландские ученые во главе с Алкемейдом исследовали скорость рекомбинации и ионизации при горении ацетилена и окиси углерода с использованием фотометрической и СВЧ-методик. Интересно, что они применяли сухую окись углерода, благодаря чему исключалась возможность механизма ионизации с участием радикалов  $\text{H}$ ,  $\text{OH}$  и молекул воды.

Первые эксперименты этих авторов связаны с фотометрическими измерениями процессов ионизации. Алкемейд [175, 176] обращает внимание на быстрый спад интенсивности резонансного излучения щелочных металлов в процессе ионизации и подавление такой ионизации, которое можно было бы согласовать с уравнением термической ионизации Саха [177] при условии, что в ацетиленовом пламени относительно щелочных ионов существует избыток электронов, концентрация которых уменьшается с высотой сечения факела. Продолжая исследования, Боргерс [178, 179] измерил концентрацию электронов СВЧ-методикой и впервые подтвердил эти выводы для чистого ацетиленового пламени. В случае горения чистой окиси углерода им найден незначительный уровень концентрации электронов, который меньше  $10^8 \text{ см}^{-3}$ .

Холландер [180] воспроизвел эксперименты Алкемейда в пламенах окиси углерода, измеряя интенсивность резонансного излучения калия. Распределение концентрации электронов, определенное по уравнению Саха, по высоте пламени изменялось от  $1,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$  на расстоянии 0,4 см до  $3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$  на расстоянии 5 см. Для цезия эти величины составляют  $2 \cdot 10^{11}$  и  $1 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$  соответственно.

Из этого следует, что предположение об избыточном уровне концентрации электронов относительно щелочных ионов в пламени окиси углерода неверно по двум причинам: во-первых, как для калия, так и для цезия уровень ионизации практически одинаков; во-вторых, избыток электронов относительно щелочных ионов в чистом пламени не может быть больше  $10^8 \text{ см}^{-3}$ . Таким образом, Холландер пришел к выводу о несостоятельности теории равновесной ионизации при горении окиси углерода и вынужден был пересмотреть результаты предыдущей работы как следствие медленной ионизации [181]. Ионизация щелочного металла X происходит согласно прямому и обратному процессам



скорость которых описывается уравнением

$$\frac{dX}{dt} = -k_1[X] + k_{-1}[X^+][e].$$

Если  $[X]_0$  — начальная концентрация щелочного металла и суммарный заряд системы в ходе процесса сохраняется, то

$$[X]_0 = [X] + [X^+],$$

$$[X^+] = [e],$$

$$\frac{d[X]}{dt} = -k_1[X] + k_{-1}([X]_0 - [X])^2.$$

Принимая  $y = [X]_0 - [X] = [X^+]$ , запишем

$$-\frac{dy}{dt} = k_1 y + k_{-1} y^2 - k_1 [X]_0,$$

$$-\frac{dy}{dt} = k_1 (y + y^2/K - [X]_0),$$

где  $K = k_1/k_{-1}$ . Далее, подставляя  $\alpha^2 = 1 + 4[X]_0/K$  и интегрируя, получим

$$-k_1 t = \frac{1}{\alpha} \lg \left( \frac{2y/K + 1 - \alpha}{2y/K + 1 + \alpha} \right) + C.$$

Если атом металла  $X$  присутствует в виде сложного соединения, то  $K$  везде можно заменить на величину  $K(1 + \phi) = ([X]_0 - [X^+])/[X]$ . Граничные условия запишем в начальный момент времени, когда степень ионизации равна нулю, т. е.  $y = 0$  при  $t = 0$ . Следовательно,

$$-k_1 t = \frac{1}{\alpha} \lg \left[ \frac{1 + 2y/K(\alpha + 1)}{1 - 2y/K(\alpha - 1)} \right].$$

При равновесии  $y = \frac{1}{2} K(\alpha - 1)$ , в то время как при малой степени ионизации ( $t$  мало)

$$e^{-k_1 t} = 4y\alpha/K(\alpha^2 - 1) = \alpha y/[X]_0$$

или

$$\alpha k = -\frac{d \ln y}{dt}.$$

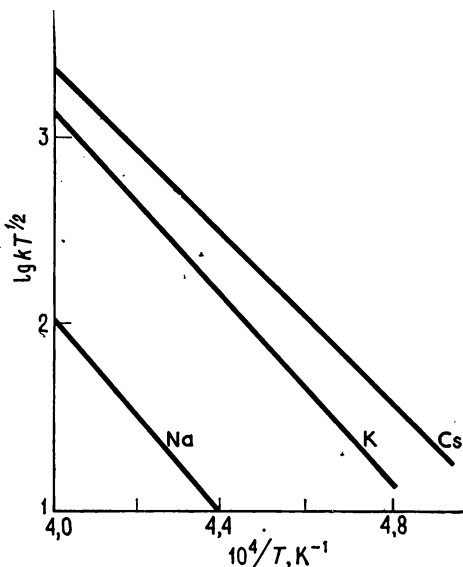


Рис. 3.23. Сверхравновесная ионизация.

Холландер [132] применил это соотношение при исследовании ионизации щелочных металлов Na, K и Cs в пламенах окиси углерода с разным составом топлива/окислитель (рис. 3.23).

Наклон прямых линий на этом рисунке соответствует энергии активации конкретного элемента, причем очень хорошо описываются экспериментальные данные. Этот экспериментальный факт противоречит результатам работы, рассмотренной ранее, однако последующие исследования Дженсена и Пэдди [165, 169], Келли и Пэдди [167] подтвердили и существенно расширили эти наблюдения (табл. 3.7). Сечение столкновения в процессах ионизации, как замечено еще Холландером, Коффом и Алкемей-

Таблица 3.7

	$K_I, \text{с}^{-1}$	Метод	$E, \text{кДж/моль}$	$I_p, \text{кДж/моль}$	$Q \cdot 10^{-16}, \text{см}^2$
Na	51	СВЧ	$63 \pm 21$	496	$2,7 \cdot 10^4$
	55	Зондовый			
K	1 500	Оптический	$414 \pm 17$	419	$2,3 \cdot 10^4$
	1 700	СВЧ			
	1 600	Зондовый			
Pb	2 900	Оптический	$406 \pm 17$	404	$2,0 \cdot 10^4$
	2 700	СВЧ			
	2 500	Зондовый			
Cs	17 000	Оптический	$385 \pm 25$	375	$2,3 \cdot 10^4$
	11 500	СВЧ			
	12 000	Зондовый			
Tl	0,19	СВЧ	$578 \pm 17$	590	$2,3 \cdot 10^4$
	0,29	Зондовый			
Ga	0,36	Зондовый	$565 \pm 33$	578	$1,4 \cdot 10^4$
In	0,42	СВЧ	$548 \pm 21$	557	$1,3 \cdot 10^4$
	0,87	Зондовый			

Данные получены в пламени  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$  при 2440 К [167].

дом [182], сравнимо с величинами, полученными в экспериментах по тушению флуоресценции.

Удовлетворительное согласие результатов работ разных авторов строго доказывает реальность таких быстрых процессов ионизации. Тем не менее эти результаты нельзя принять без некоторых оговорок и сомнений. Во-первых, исследование Хейхёстом и Сагденом сверхбыстрой ионизации в зоне реакции указывает на более сложный механизм процесса ионизации, чем рассмотренный выше. Во-вторых, многие последние и тщательно выполненные эксперименты Келли и Пэдди обнаруживают зависимость результатов измерений от способа калибровки экспериментальной установки, что вызывает наиболее серьезные возражения. Наконец, недавнее исследование ионизации показало, что процесс парообразования щелочных солей в пламени весьма неоднороден и представляет собой группу «метеоритных» дорожек, образованных испарением отдельных кристалликов соли [148]. Несмотря на эти незначительные возражения, можно с уверенностью сказать, что сечение процесса ионизации существенно больше газокинетического, которое, по мнению Холландера, Коффа и Алкемейда, связано с ионизацией возбужденных уровней щелочных металлов.

### 3.7.4. ТЕОРИЯ ИОНИЗАЦИИ ХОЛЛАНДЕРА

Для объяснения аномально большого сечения столкновения Холландер предположил, что процесс ионизации щелочных металлов происходит с многократно вырожденных верхних электронных уровней. Если заселенность таких уровней обеспечивается при столкновении за счет поступательной, вращательной и колебательной энергий частиц, то энергетическое распределение можно считать непрерывным, и тогда скорость ионизации ( $R_i$ ) определяется выражением

$$R_i = N Q_i (8kT/\pi\mu)^{1/2} \exp(-E_i/kT), \quad (3.59)$$

где  $Q_i$  — сечение столкновения, а  $E_i$  — энергия ионизации.

Бенсон [183] высказал предположение, что в экспериментах с инертными газами на ударной трубе ионизация происходит из нескольких метастабильных состояний. В этом случае выражение (3.59) нужно заменить соответствующей суммой по этим состояниям:

$$R_{ij} = N_j Q_{ij} (8kT/\pi\mu)^{1/2} \exp(-E_{ij}/kT) = Z_{ij} n_j \exp(-E_{ij}/kT). \quad (3.60)$$

Здесь  $Z_{ij}$  — частота столкновений,  $R_i = \sum R_{ij}$  и

$$n_j = (g_j/Q_e) N_0 \exp(-E_j/kT), \quad (3.61)$$

где  $Q_e$  — электронная статистическая сумма,  $E_{ij}$  — энергия ионизации,  $E_j$  и  $g_j$  — соответственно энергия и статистический вес  $j$ -го уровня. Следовательно,

$$R_i = \sum Z_{ij} N_0 (g_j/Q_e) \exp(-E_j/kT) \exp(-E_{ij}/kT). \quad (3.62)$$

Если  $Z_{ij}$  не сильно зависит от  $i$  и  $j$ , то окончательно получим

$$R_i = Z N_0 \exp(-E_i/kT) \sum g_j/Q_e, \quad (3.63)$$

где  $E_i = E_{ij} + E_j$ .

Таким образом, последнее выражение отличается от первоначального только множителем  $\sum g_j/Q_e$ . Поскольку существует неограниченное число возбужденных уровней, этот множитель может быть сколько угодно большим. Холландер предложил суммировать до уровня, отстоящего от непрерывного спектра на величину  $kT$ , аргументируя это тем, что для уровней, находящихся внутри этого интервала, каждое столкновение будет приводить к ионизации.

Признавая ограниченность этой модели, Холландер все же вычислил скорости ионизации Na, K и Cs, которые при 2500 K оказались равными соответственно 107, 1600 и 2780 с<sup>-1</sup>; они хорошо согласуются как с его собственными измерениями, так и с данными Пэдди и др. (табл. 3.7), за исключением, пожалуй,

цезия. Вскоре Холландер высказал сомнения относительно предположения о больцмановском распределении по электронным состояниям. В неравновесных условиях верхние уровни, заселяемые в значительной степени электронно-ионной рекомбинацией, будут обеднены. Кроме того, существует определенный произвол в выборе предела суммирования: уменьшение или увеличение его на величину порядка  $\pm \frac{1}{2}kT$  приводит к изменению вычисленной скорости ионизации в три раза.

### 3.7.5. ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ИОНИЗИРОВАННОМ ПЛАМЕНИ

Процесс ионизации в пламени происходит с конечной скоростью, поэтому больцмановский закон распределения для частиц, способных к ионизации, в общем случае не применим, за исключением предельного состояния равновесной ионизации. При таких предельных условиях заселение и обеднение данного электронного уровня по отношению к любому другому уровню в соответствии с принципом детального равновесия происходит с одинаковой скоростью. Ограничения на один из процессов заселения приводят к изменению общей заселенности в силу того, что процессы обеднения уровней останутся прежними; полная заселенность будет уменьшаться согласно отношению

$$\frac{\text{Полная скорость заселения без участия одного из процессов}}{\text{Полная скорость заселения с участием всех процессов}}.$$

Если степень ионизации настолько далека от равновесия, что заселение уровней вследствие рекомбинации незначительно, то процесс ионизации любого состояния приводит к его обеднению. Это обстоятельство ограничивает процессы заселения всех других состояний, связанных друг с другом принципом детального равновесия.

Экспериментальное доказательство обеднения уровней или равновесного распределения частиц в ходе ионизации представляет собой нелегкую задачу; тем не менее давно установлено, что температура пламени, определенная по методу обращения вторых резонансных дублетов натрия (330,5 нм) и калия (405 нм), совпадает с температурой, измеренной по первым резонансным дублетам. Поскольку оба вторых резонансных дублета лежат в пределах  $0,75 \text{ В}$  ( $\approx 4 kT$ ) от ионизационного предела, обеднение этих уровней, по-видимому, незначительно. Таким образом, условия в пламени наиболее близки к равновесию без проявления кинетических ограничений, а приведенный экспериментальный факт служит подтверждением больцмановского закона распределения энергии нижних электронных уровней.

Для верхних электронных уровней аналогичных данных не существует, поэтому возможность их значительного обеднения необходимо учитывать [192, 193].

При непрерывном и максвелловском распределении вероятность приобретения или потери молекулой энергии от  $E$  до  $E + dE$  определяется множителем  $\exp(-E/kT)dE$ . Если  $n_k$  — число молекул в  $k$ -м состоянии (энергия в интервале от  $E_k$  до  $E_k + dE$ ), достигающих другого состояния  $E_j$  за время  $t$ , то

$$Z_i n_k \exp(-E/kT) dE = (Zt N_0/Q_e) \exp(-E_k/kT) \exp(-E/kT) dE.$$

Если при фиксированном уровне  $E_j$  энергия  $E_k$  равна  $E_j - E$ , то полное число молекул, достигающих  $E_j$  из нижних состояний за время  $t$ , определяется выражением

$$R\uparrow = \int_0^{E_j} (Zt N_0/Q_e) \exp(-E/kT) dE = (Zt N_0/Q_e) E_j \exp(-E_j/kT).$$

Число молекул, поступающих на уровень  $j$  из верхних состояний, равно числу молекул, покидающих уровень  $j$  в результате приобретения энергии  $dE$ . Интегрируя по всевозможным значениям  $E$ , получим

$$R\downarrow = Zt \int_0^{\infty} n_j \exp(-E/kT) dE = (Zt N_0/Q_e) g_j \exp(-E_j/kT) kT.$$

Поэтому отношение скоростей потоков молекул равно

$$R\downarrow/R\uparrow = g_j kT/E_j.$$

В соответствии с принципом детального равновесия в теории Холландера принято, что заселение уровня  $j$  из других состояний и его обеднение происходят с равными скоростями. Все процессы заселения можно разделить на следующие:

$R_b$  — заселение с нижних уровней,

$R_a$  — заселение с верхних атомных уровней,

$R_i$  — заселение из ионизационного континуума.

Рассматривая скорости отдельных процессов в состоянии равновесия, можно для  $R_i$  вместо уравнения (3.63) получить

$$R_i = \frac{ZN_0}{Q_e} \exp(-E_i/kT) \sum \frac{g_j kT}{E_j + g_j kT}.$$

Как и прежде, нетрудно провести суммирование по достаточному числу энергетических уровней и объяснить любое наблюдаемое сечение столкновения. Вклад каждого уровня меньше, чем величина  $kT/E_j$ , поэтому сумму можно брать по большему числу



состояний. Поскольку для многих уровней выполняется неравенство  $g_j < (E_j/kT)$ , вторым членом в знаменателе можно пренебречь. Кроме того, величина  $E_j$ , равная потенциалу ионизации, фактически постоянна благодаря тому, что большинство уровней отстоит от предела ионизации менее чем на  $kT$ .

Таким образом, влияние кинетического обеднения верхних уровней проявляется в ограничении парциального вклада в процессе ионизации любого из уровней и приводит к дополнительной температурной зависимости, что эквивалентно уменьшению энергии активации на величину порядка  $kT$ . Интересно, что в работах Келли и Пэдди многие полученные значения энергий активации несколько ниже потенциала ионизации, в то время как в экспериментах Хейхёста и Телфорда этого не наблюдалось [194].

Основываясь на приведенных выше рассуждениях, можно предпочесть точку зрения, что ионизация простых частиц в пламени является прямым процессом столкновения с энергией активации, примерно равной потенциалу ионизации. Ионизация, будучи быстрым процессом, имеет обычно нормальный частотный фактор и несколько заниженную энергию активации благодаря сопутствующим реакциям образования сложных ионов. Тем не менее все еще существуют некоторые сомнения относительно гомогенности пламени и процессов, приводящих к начальной ионизации.

### 3.7.6. СВЕРХРАВНОВЕСНАЯ ИОНИЗАЦИЯ

В 1953 г. Смит [184], исследуя влияние газообразного хлора на ионизацию щелочных металлов с помощью резонансного контура, после введения в пламя атомов натрия или калия в определенных условиях обнаружил сдвиг частоты, противоположный ожидаемому, в то время как для других щелочных металлов такое явление не обнаружено. Причина этого аномального эффекта состоит в увеличении концентрации свободных электронов, несмотря на добавление в систему акцепторов. Используя непосредственные измерения затухания радиоволн микроволнового диапазона, Пейдж впоследствии показал, что увеличение числа свободных электронов наблюдается только при малых концентрациях добавок галогена и при увеличении концентрации проходит через максимальное значение, а затем падает. Найдена зависимость эффекта от температуры и отношения концентраций щелочного металла и галогена.

В 1963 г. Карман и Гиффрида [185] сообщили о подобном явлении, которое они наблюдали в пламенно-ионизационных детекторах газового хроматографа при одновременном добавлении в пламя щелочного металла и фосфорсодержащих соедине-

ний. По мнению Пейджа и Вулля [186], этот эффект также связан с увеличением выше обычного уровня концентрации электронов в присутствии акцептора.

Пэдди, Пейдж и Сагден [187] это явление объяснили следующим образом: в равновесной системе концентрация электронов  $[e]$ , полученная ионизацией щелочного металла с концентрацией  $[X]$ , в присутствии акцептора  $Y$  уменьшается в результате образования ионов  $Y^-$  и молекулы  $XY$ ; при этом отношение  $[e]/[e]_0$

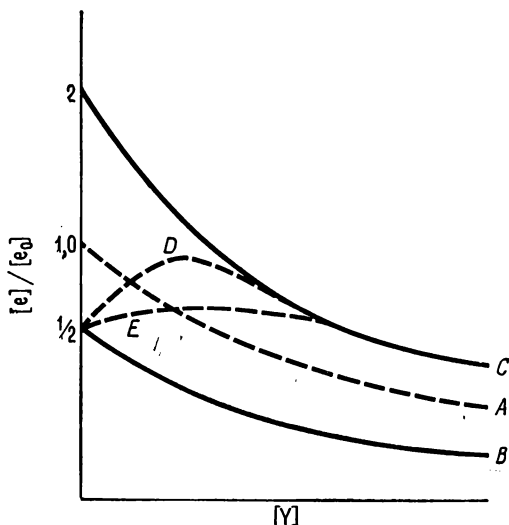
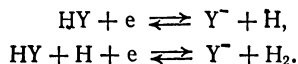


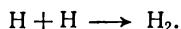
Рис. 3.24.

с увеличением  $[Y]$  становится меньше 1,0 в соответствии с кривой  $A$  (рис. 3.24). Однако известно, что концентрация атомов водорода в пламени неравновесна и характеризуется параметром  $\gamma = [H]/[H]_{\text{равн}}$ , который можно определить в любом сечении потока.

Отрицательные ионы  $Y^-$  могут появляться в двух процессах:



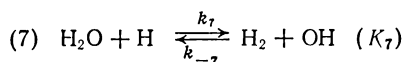
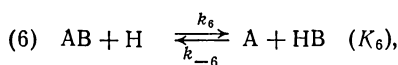
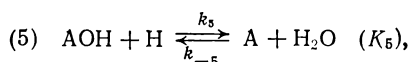
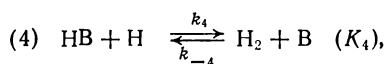
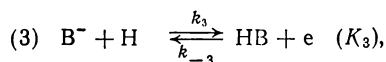
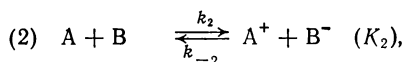
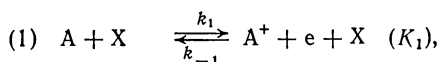
Относительно концентрации атомов водорода в неравновесных условиях эти реакции не эквивалентны; первая приводит к отношению  $[e]/[Y^-]$ , пропорциональному  $[H]$  и, следовательно, параметру  $\gamma$ , а вторая — к зависимости от  $\gamma^{-1}$ . Одновременное действие обоих процессов приводит к катализу реакции рекомбинации



Как известно, процесс ионизации в присутствии галогена следует второй реакции и отношение  $[e]/[e]_0$  изменяется согласно

кривой *B* (рис. 3.24). Пэдди, Пейдж и Сагден предположили, что увеличение концентрации *Y* вызывает изменение механизма ионизации; доминирующей становится первая реакция, которой соответствует кривая *C* (рис. 3.24). Таким образом, отношение  $[e]/[e]_0$  в действительности изменяется от точки, лежащей на кривой *B*, вплоть до пересечения с кривой *C*, образуя экспериментальные кривые *D* или *E* в зависимости от эффективности перехода.

Впоследствии Сагден и Хейхёст [188] показали, что возможен даже более общий анализ этого явления. Они рассмотрели семистадийную кинетическую схему



и три уравнения сохранения

$$(8) \quad [A_0] = [A] + [AOH] + [AB],$$

$$(9) \quad [B_0] = [B] + [HB] + [AB],$$

$$(10) \quad [A^+] = [e] + [B^-] + [OH^-].$$

В данном анализе концентрациями *AB* в уравнении (9) и  $OH^-$  в уравнении (10) пренебрегали ввиду малости этих величин.

Скорости процессов прямой [уравнение (1)] и дополнительной [уравнения (2) и (3)] ионизации связаны соотношениями

$$R_2 = k_{-2}/k_{-1}[X], \quad R_3 = k_{-3}/k_{-1}[X] \quad \text{и} \quad K_1 = k_1/k_{-1}.$$

Основное внимание уделялось процессам (1)–(3), так как все другие, по данным фотометрических измерений в пламени, являются быстрыми и находятся в равновесии практически в любой момент времени.

Для удобства анализа введены некоторые безразмерные параметры, связанные с элементарными константами равновесия:

$$\begin{aligned}\eta &= [B^-]/[e], & \eta_{\text{равн}} &= [B]_{\text{равн}}/K_{\eta}, & \eta/\eta_{\text{равн}} &= \gamma^{-1}; \\ \phi &= [AOH]/[A], & \phi_{\text{равн}} &= [OH]_{\text{равн}}/K_{\phi}, & \phi/\phi_{\text{равн}} &= \gamma^{-1}; \\ \theta &= [HB]/[B], & \theta_{\text{равн}} &= [H]_{\text{равн}}/K_{\theta}, & \theta/\theta_{\text{равн}} &= \gamma^{-1}; \\ \zeta &= [AB]/[A], & \zeta_{\text{равн}} &= [B]_{\text{равн}}/K_{\zeta}, & \zeta/\zeta_{\text{равн}} &= \gamma^{-1}.\end{aligned}$$

Здесь  $\gamma$  — параметр неравновесности, равный отношению  $[H]/[H]_{\text{равн}}$ . Предполагалось, что процессы (1) — (3) должны приводить к квазистационарному состоянию по концентрациям ионов и электронов:

$$\begin{aligned}d[A^+]/dt &= k_1[A][X] - k_{-1}[A^+][e][X] + \\ &+ k_2[A][B] - k_{-2}[A^+][B^-] = 0,\end{aligned}$$

$$d[B^-]/dt = k_2[A][B] - k_{-2}[A^+][B^-] - k_3[H][B^-] + k_{-3}[HB][e] = 0,$$

$$d[e]/dt = k_1[A][X] - k_{-1}[A^+][e][X] + k_3[H][B^-] - k_{-3}[HB][e] = 0.$$

Выражая из этих уравнений концентрацию отрицательных ионов, получим

$$\begin{aligned}\{k_2[A] + k_{-3}[e]\theta\}[B] &= \{k_{-2}[A^+] + k_3[H]\}[B^-], \\ \frac{[B^-]}{[B]} &= \frac{k_2[A] + k_{-3}[e]\theta}{k_{-2}[A^+] + k_3[H]} = \frac{K_2R_2[A] + R_3[e]\theta}{R_2[A^+] + K_3R_3[H]}.\end{aligned}$$

Для концентрации электронов возможны следующие преобразования:

$$\begin{aligned}k_1[A][X] - k_{-1}[A^+][e][X] &= k_{-3}[e][B]\theta - R_3K_3[H][B^-], \\ K'[A] - [A^+][e] &= R_3[e][B]\theta - R_3K_3[H][B^-] = \\ &= R_3[e][B]\theta - R_3K_3[H][B]\left\{\frac{K_2R_2[A] + R_3[e]\theta}{R_2[A^+] + K_3R_3[H]}\right\} = \\ &= R_3[B]\left\{\frac{R_2[A^+][e]\theta - K_2K_3R_2[H][A]}{R_2[A^+] + K_3R_3[H]}\right\}.\end{aligned}$$

Отмечая, что

$$\begin{aligned}[A^+] &= [e] + [B^-] = [e](1 + \eta), \\ [B_0] &= [B] + [HB] = [B](1 + \theta), \\ [A_0] &= [A] + [AOH] + [AB] = [A](1 + \phi + \zeta),\end{aligned}$$

придем к соотношению

$$K'[A] - [e]^2(1 + \eta) = \frac{R_2R_3[B_0]}{(1 + \theta)} \left\{ \frac{[e]^2\theta(1 + \eta) - K_2K_3[H][A]}{R_2[e](1 + \eta) + K_3R_3[H]} \right\}.$$

Таким образом, для концентрации электронов получено кубическое уравнение, которое нелегко использовать для анализа экспериментальных результатов. Однако Хейхёст и Сагден показали, что, по крайней мере для галогенов, членом  $R_2[e](1+\eta)$  в знаменателе выражения можно пренебречь, так как  $R_3$  в этом случае достаточно велико. Это обстоятельство существенно упрощает уравнение, которое становится теперь линейным относительно  $[e]^2$ . Для последующего анализа уравнения полезно связать действительные константы равновесия  $K_2$  и  $K_3$  с элементарными константами  $K_\eta$  и т. д.:

$$\begin{aligned} K_2 &= [A^+][B^-]/[A][B] = [A^+][e]\eta/[A][B] = K'\eta/[B] = K'/K_\eta, \\ K_3 &= [HB][e]/[H][B^-] = [HB]/[H]\eta = [B]\theta/[H]\eta = \\ &= \theta_{\text{равн}}K_\eta/[H]_{\text{равн}}. \end{aligned}$$

Учитывая это, получим

$$[e]^2(1+\eta) \left\{ \frac{R_2[B_0]}{(1+\theta)} \frac{\theta[H]_{\text{равн}}}{\theta_{\text{равн}}K_\eta[H]} + 1 \right\} = [A]K' + \frac{R_2[B_0]}{(1+\theta)} \frac{K'[A]}{K_\eta}.$$

Следовательно,

$$[e]^2 = \frac{K'[A]}{(1+\eta)} \left\{ \frac{1 + R_2[B_0]/K_\eta(1+\theta)}{1 + R_2[B_0]/K_\eta(1+\theta)\gamma^2} \right\}.$$

Подставляя величину  $[A] = [A_0]/(1+\phi+\xi)$  и вводя обозначение  $X = R_2/K_\eta(1+\theta)$ , получим

$$[e]^2 = \frac{K'[A_0](1+X[B_0])}{(1+\eta)(1+\theta+\xi)(1+X[B_0]\gamma^{-2})}.$$

Если  $[e]_0$  — концентрация электронов при условии  $[B_0] = 0$  и  $E = [e]/[e]_0$ , то

$$E^2 = \frac{(1+X[B_0])(1+\phi)}{(1+X[B_0]\gamma^{-2})(1+\theta+\xi)(1+\eta)}.$$

Для величины  $P = [A^+]/[A_0^+]$  соответствующее выражение имеет вид

$$P^2 = \frac{(1+X[B_0])(1+\phi)(1+\eta)}{(1+X[B_0]\gamma^{-2})(1+\theta+\xi)}.$$

Дифференцируя полученные соотношения по концентрации  $B_0$ , можно определить наклон этих зависимостей в начальный момент времени:

$$\begin{aligned} \frac{dE^2}{d[B_0]_{[B_0]=0}} &= \frac{R_2(\gamma^2-1) - \gamma^2(1+\theta)(1+K_\eta/K_\xi)}{K_\eta\gamma^2(1+\theta)}, \\ \frac{dP^2}{d[B_0]_{[B_0]=0}} &= \frac{R_2(\gamma^2-1) + \gamma^2(1+\theta)(1-K_\eta/K_\xi)}{K_\eta\gamma^2(1+\theta)}. \end{aligned}$$

и найти условия максимума

$$E_{\max}^2 = \frac{R_2 (\gamma^2 - 1)}{\gamma^2 (1 + \theta)} \frac{L}{(1 + X [B_m] \gamma^{-2})^2} \frac{1}{(1 + K_\eta / K'_\xi + 2 [B_m] / K_\eta K'_\xi)},$$

где  $[B_m]$ ,  $E_{\max}$  — значения в максимуме и  $K'_\xi = K_\xi (1 + \phi)$ ,

$$P_{\max}^2 = \frac{R_2 (\gamma^2 - 1)}{\gamma^2 (1 + \theta)} \left( \frac{1 + \eta_{\max}}{1 + X [B_0] \gamma^{-2}} \right)^2 \frac{1}{(K_\eta / K'_\xi - 1)}.$$

Поскольку  $\gamma > 1$ , существование максимума величины  $P$  определяется условием  $K_\eta > K'_\xi$ , которое практически никогда не выполняется.

Эти уравнения использованы Пейджем и Вулеем [186], а также Вудфильдом [189] при анализе результатов экспериментов, где в качестве акцептора электронов применялся фосфор, однако выводы этих работ носят качественный характер. Хейхёст и Сагден применили подобные соотношения при исследовании акцепторных свойств галогенов. Для получения количественных результатов вычислены все дополнительные члены и точно определена концентрация иона В<sup>-</sup>. Опыты проводились в интервале температур 1800—2300 К, при этом измеряемая величина  $\gamma$  менялась в пределах 3—17. Скорость ионизации щелочного металла увеличивалась при добавлении в пламя 0,8% ацетилен, так что в реакции всегда достигался стационарный уровень ионизации.

Для оценки значения  $R_2$  авторы использовали начальный наклон и условия в максимуме концентрации электронов; как оказалось, начальный наклон менее чувствителен к ошибке в величине  $\gamma$ .

Полученные значения  $R_2$  для натрия и галогенов представлены в табл. 3.8.

Таблица 3.8

Значения  $R_2$  для натрия

Галоген	Температура пламени, К		
	1800	2000	2270
Cl	0,030	0,20	0,32
Br	0,017	0,15	0,50
I	0,018	0,13	0,33

Опыты с калием и рубидием дали почти одинаковые результаты, в то время как с литием максимум концентрации электронов не наблюдался вследствие его незначительной ионизации.

Значения  $R_2$  и известные скорости рекомбинации использованы для определения константы скорости  $k_2$  реакции  $A + B \rightarrow A^+ + B^-$  при температуре 1800 К (табл. 3.9).

Таблица 3.9

Константа скорости [в см<sup>3</sup>/(молек·с)] реакции  
 $A + B \rightarrow A^+ + B^-$  при 1800 К

A	B	$k_{\text{эксп}}$	$k_{\text{теор}}$
Na	Cl	$6 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-9}$
	Br	$3,5 \cdot 10^{-10}$	—
	I	$4 \cdot 10^{-10}$	—
K	Cl	$1,6 \cdot 10^{-10}$	—
	Br	$2,3 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-11}$
	I	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$

Следуя Маги, константу скорости ( $k$ ) изотермической реакции можно записать как

$$k = 2Kr_e^2 \sqrt{\frac{2\pi kT}{\mu_{AB}}}.$$

Здесь  $K$  — коэффициент перехода,  $\mu_{AB}$  — приведенная масса сталкивающихся частиц,  $r_e$  — межъядерное расстояние переходного комплекса, равное  $e^2/(I_A - E_B)$ , где  $e$  — заряд электрона,  $I_A$  — потенциал ионизации частицы А,  $E_B$  — сродство к электрону частицы В. Коэффициент перехода ( $K$ ) связан с вероятностью ( $\rho$ ) взаимного пересечения потенциальных поверхностей частиц А и В соотношением

$$K = 2\rho(1 - \rho),$$

где  $\rho$  в свою очередь зависит от расстояния между энергетическими уровнями, от относительного наклона потенциальных кривых и описывается формулой Ландау — Зинера

$$\rho = \exp[4\pi^2 e^2 / \hbar v (S_I - S_{II})].$$

Результаты теоретических расчетов по этим соотношениям представлены в табл. 3.9. Учитывая критические замечания Бейтса [190] и Коулсона [191] относительно упрощенной формулы Ландау — Зинера, согласие с экспериментом можно считать хорошим.

### **3.8. ПЕРСПЕКТИВЫ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПЛАМЕНАХ**

#### **3.8.1. ВВЕДЕНИЕ**

Объем исследований кинетики реакций в пламенах всегда несколько ограничен. Это замечание главным образом касается реакций добавок и только отчасти собственно реакций в пламенах. Для детального изучения химического механизма температура пламен слишком высока, а для выяснения вопросов, не связанных с химией, слишком низка. Многие исследования по химической кинетике в пламенах выполнены в последние два десятилетия в связи с развитием ракетной техники и позднее магнитной газодинамики, однако на примере реакции горения водорода с кислородом показано, что необходимые численные результаты удобнее всего получать другими методами. Сравнение экспериментальных данных по горению водорода с кислородом, полученных в пламенах и на ударных трубах, проводится в гл. 2.

Применение вычислительных машин для расчета кинетики сложных реакций, как правило, ограничивалось отдельными стадиями механизма, которые редко имели первостепенное значение в кинетике пламен. Тем не менее существует еще круг вопросов, требующих своего решения: например, реакции в условиях сверхравновесной ионизации являются фактически неизученной областью кинетики, а процессы переноса тепла, массы и их роль в кинетике реакций в пламенах в настоящее время только начинают исследовать в самых общих чертах.

Большое число работ посвящено процессам в двухфазных системах, где существует ряд нерешенных задач, связанных с полным расчетом процесса деформации капельки или элемента жидкости (будь то топливо или добавка) в конечное состояние однородной капельно-воздушной смеси. В этих исследованиях многие методики, используемые при изучении кинетики реакций в пламенах, применяются для наблюдения за физическими, а не химическими изменениями среды.

#### **3.8.2. ТУРБУЛЕНТНЫЕ ПЛАМЕНА**

Турбулентный режим горения благодаря огромной практической важности привлекает в последнее время наиболее пристальное внимание исследователей; в частности, этот режим отличается характерным шумом, сопровождающим процесс горения. Поскольку критическое число Рейнольдса, определяющее переходы на турбулентный режим, пропорционально характерному размеру потока, почти все большие промышленные пла-



мена являются турбулентными. Мгновенные локальные параметры турбулентной среды невозможно описать непрерывными функциональными взаимосвязями, поэтому приходится оперировать с величинами, усредненными в пространстве или во времени.

Если зондом измеряется мгновенная концентрация, то сигнал его можно рассматривать как среднее значение, полученное суперпозицией статистически беспорядочных составляющих. Такие составляющие сигнала связаны с постоянно появляющимися и затухающими турбулентными пульсациями газа в пламени, имеющими конечное время жизни и ограниченный пространственный размер. Для характеристики турбулентного течения вводится коэффициент корреляции  $R$ , показывающий статистическую связанность отдельных пульсаций в двух точках пространства или в различные моменты времени:

$$R = \frac{\overline{S_1 \cdot S_2}}{[\langle S_1^2 \rangle \langle S_2^2 \rangle]^{1/2}},$$

где  $S_1$  и  $S_2$  — амплитуды сигналов. Значение  $R$  можно измерить следующим образом: первоначальный сигнал разделяется на составляющие, из которых одна проходит через линию задержки, а затем накладывается на другой сигнал в аналоговом устройстве. Если хаотичность составляющих сигнала мала, то величины  $S$  примерно равны друг другу, а значение  $R$  близко к единице; такое же значение  $R$  можно получить и при большой хаотичности составляющих, если только смещение во времени двух сигналов много меньше времени жизни турбулентной пульсации.

Таким образом, если разницы во времени нет, то корреляция двух частей сигнала является полной (полная когерентность); при большой разнице во времени когерентность исчезает, а коэффициент корреляции уменьшается до нуля. Этот факт иллюстрируется в работе Робертса и Вильямса, посвященной исследованию ионизации турбулентного диффузионного водородного пламени с добавками 1% ацетилена методом электростатического зонда. Время, необходимое для уменьшения коэффициента корреляции в  $e$  раз, называется экспоненциальным временным масштабом и после преобразования в пространственные координаты, исходя из известного поля скоростей потока в пламени, представляет собой характерный масштаб макроскопических турбулентных пульсаций, или размер наименьших вихрей газового потока. Поскольку коэффициент корреляции — безразмерная величина, интеграл этой функции по времени является мерой макроскопической турбулентности в пламени. Если не принимать во внимание химические изменения в газе, то уменьшение коэффициента корреляции обусловлено исключительно

распадом турбулентных пульсаций. Однако при определенных условиях потери корреляции за счет химических изменений могут сравниться с потерями при распаде пульсаций и масштаб турбулентности существенно изменится. Такого рода влияние химических реакций можно проследить при спаде уровня ионизации в турбулентном пламени, когда рекомбинационные процессы с участием натрия или хрома медленны, а быстрая рекомбинация электрона и иона  $H_3O^+$  полностью определяет кривую функции корреляции.

### 3.8.3. АВТО- И КРОСС-КОРРЕЛЯЦИЯ

Только что описанная методика определения корреляционных зависимостей, согласно которой сигнал после временной задержки коррелирует сам с собой, называется *автокорреляцией*. Аналогично можно провести корреляцию двух независимых сигналов; такая методика известна как *кросс-корреляция*. В общем случае между двумя независимыми сигналами корреляции не существует и  $R$  всегда равен нулю. Однако два сигнала связаны между собой, если они относятся к одному и тому же элементу объема; при этом коэффициент корреляции отличается от нуля. В частности, сигналы двух различных элементов объема, имеющих взаимно перпендикулярные направления векторов скорости, будут коррелировать только в некоторой области, где траектории их движения пересекаются; коэффициент корреляции с сигналами от всех других элементов на любых траекториях в среднем равняется нулю. Поскольку соответствующее произведение  $S_1 \cdot S_2$  всегда много меньше произведения среднеквадратичных сигналов, коэффициент корреляции много меньше единицы, но имеет конечную величину, что позволяет измерять локальные концентрации в определенных объемах невозмущенного пламени. Кроме того, если поперечные лучи пространственно (а следовательно, во времени) смещены относительно друг друга, то корреляцию можно наблюдать после введения подходящей временной задержки сигнала, соответствующей времени передвижения наблюдаемого элемента объема из первого луча во второй. Благодаря тому что коэффициент корреляции зависит как от распада турбулентных пульсаций, так и от кинетики химических изменений в газе, оба эти процесса можно изучать указанной выше методикой.

По-видимому, имеются хорошие предпосылки для дальнейшего развития исследований. Рассмотренные экспериментальные методы позволяют получить необходимую информацию и заложить основы нашего понимания кинетики химических реакций в турбулентных пламенах. Маловероятно, что классический кинетический подход к этому явлению даст положительные ре-

зультаты, тем не менее наши представления о физических и химических процессах в статистически меняющихся средах продолжают развиваться. Правильный подход к применению кинетических принципов гарантирует повышенный интерес и внимание всех, кто изучает кинетику реакций в пламенах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pungor E.*, Flame Photometry Theory (Van Nostrand, London, 1967), p. 66.
2. *Льюис Б., Эльбе Г.*, Горение, пламя и взрывы в газах, «Мир», М., 1968.
3. *Wohl K., Kapp N. M., Gazley C.*, 3rd Int. Symp. on Combustion (Williams and Wilkins, Baltimore, 1969), p. 3.
4. *Mallard E., Le Chatelier H.*, Ann. Min., **4**, 274 (1883).
5. *Nusselt W.*, Z. Ver. Deutsche. Ing., **59**, 872 (1915).
6. *Bartholmé E., Herrmann C.*, Z. Electrochem., **54**, 165 (1950).
7. *Bechert K.*, Z. Naturforsch., **3A**, 584 (1968).
8. *Семенов Н. Н.*, УФН, **24**, 433 (1960).
9. *Dugger G. L.*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5271 (1950).
10. *Walker P. L., Wright C. C.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 750 (1953).
11. *Tanford C., Pease R. N.*, J. Chem. Phys., **15**, 431 (1947).
12. *Tanford C., Pease R. N.*, J. Chem. Phys., **15**, 861 (1947).
13. *Wagner P., Dugger G. L.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 227 (1955).
14. *Clingman W. H., Brokaw R. S., Pease R. N.*, 4th Int. Symp. on Combustion (Williams and Wilkins, Baltimore, 1953), p. 310.
- 14a. *Ashton A. F., Hayhurst A. N.*, Trans. Faraday Soc., **67**, 2348 (1971).
15. *Padley P. J., Sugden T. M.*, 7th Int. Symp. on Combustion (Butterworths, London, 1959), p. 235.
16. *Van Tiggelen A., Deckers J.*, 6th Int. Symp. on Combustion (Reinhold, New York, 1957), p. 61.
17. *Potter A. E., Berladi A. L.*, 6th Int. Symp. on Combustion (Reinhold, New York, 1957), p. 27.
18. *Miller E. R.*, Ph. D. Thesis, University of Aston, 1968.
19. *Smith H.*, Ph. D. Thesis, University of Cambridge, 1952.
20. *James C. G.*, Ph. D. Thesis, University of Cambridge, 1953.
21. *Page F. M.*, Ph. D. Thesis, University of Cambridge, 1955.
22. *Sugden T. M.*, Trans. Faraday Soc., **52**, 1465 (1956).
23. *Pourbaix E.*, Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions (Edward Arnold, London, 1949).
24. *Page F. M., Sugden T. M.*, Trans. Faraday Soc., **53**, 1092 (1957).
25. *Knewstubb P. F.*, 9th Int. Symp. on Combustion (Academic Press, New York, 1963), p. 635.
26. *Fristrom R. M., Avery W. H., Grunfelder R. C.*, 7th Int. Symp. on Combustion (Butterworths, London, 1959), p. 658.
27. *Fristrom R. M., Westenberg A. A.*, 8th Int. Symp. on Combustion (Williams and Wilkins, Baltimore, 1962), p. 438.
28. *Arrhenius S.*, Ann. Phys. Chem., **42**, 30 (1891).
29. *Wilson H. A.*, Rev. Mod. Phys., **3**, 156 (1931).
30. *Andrew E., Axford D. W. E., Sugden T. M.*, Trans. Faraday Soc., **44**, 427 (1948).
31. *Marx E.*, Handbuch der Radeologie, **4** (1927).
32. *Гейдон А.*, Спектроскопия и теория горения, ИЛ, М., 1950.
33. *Gaydon A. G., Spokes G. N., van Suchtelen J.*, Proc. Roy. Soc., **A256**, 323 (1960).
34. *Lenard P.*, Ann. der physik, **730** (1931).
35. *Kirchoff G., Bunsen R.*, Phil. Mag., **20**, 89 (1860).

36. Janssen J., *Comptes rendus*, **71**, 626 (1870).
37. Lundegardh H., *Arkiv. Kemi. Mineral Geol.*, **10**, № 1 (1928).
38. James C. G., Sugden T. M., *Proc. Roy. Soc.*, **A227**, 312 (1955).
39. James C. G., Sugden T. M., *Nature*, **175**, 252 (1955).
40. Van der Held E. F. M., Herreman J. H., *Physica*, **3**, 31 (1936).
- 40a. Alkem-de C. T. J., Zeegers P. J. T., *Quantitative Analysis of Atoms and Molecules*, Ed. J. D. Winefordner (Wiley and Sons, 1971), p. 3.
41. Bulewicz E. M., Sugden T. M., *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1481 (1956).
42. Belcher H., Sugden T. M., *Proc. Roy. Soc.*, **A201**, 17 (1950).
43. Sugden T. M., 10th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1965), p. 636.
44. Kay J., Page F. M., *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 3081 (1966).
45. Schneider J., Hofman F. W., *Phys. Rev.*, **116**, 244 (1959).
46. Belcher H., Sugden T. M., *Proc. Roy. Soc.*, **A202**, 17 (1950).
47. Smith H., Sugden T. M., *Proc. Roy. Soc.*, **A211**, 31 (1952).
48. Page F. M., *Disc. Faraday Soc.*, **19**, 87 (1955).
49. Page F. M., Soundy R. G., Williams H., unpublished work, 1963.
50. Bulewicz E. M., Padley P. J., 9th Int. Symp. on Combustion (Academic Press, New York, 1963), p. 638.
51. Sugden T. M., Thrush B. A., *Nature*, **168**, 703 (1953).
52. Horsfield A., Ph. D. Thesis, University of Cambridge, 1957.
53. Pennycook A. A. J., private communication, 1958.
54. Bulewicz E. M., Padley P. J., *J. Chem. Phys.*, **35**, 1590 (1961).
55. Padley P. J., Sugden T. M., 8th Int. Symp. on Combustion (Williams and Wilkins, Baltimore, 1962), p. 164.
56. Jensen D. E., Padley P. J., 11th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1967), p. 351.
57. Knewstubb P. F., Sugden T. M., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 372 (1958).
58. Williams H., 8th Int. Symp. on Combustion (Williams and Wilkins, Baltimore, 1962), p. 179.
59. Borgers A. J., 10th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1965), p. 627.
60. Shuler K. E., Weber J., *J. Chem. Phys.*, **22**, 491 (1954).
61. Calcote H. F., King I. R., 5th Int. Symp. on Combustion (Reinhold, New York, 1955), p. 423.
62. Calcote H. F., *Progress in Astronautics*, **12**, 107 (1962).
63. Heumann T., *Spectrochim. Acta*, **1**, 293 (1940).
64. Kinbara T., Nakamura J., Ikegami H., 7th Int. Symp. on Combustion (Butterworths, London, 1959), p. 263.
65. Rolla L., Piccardi G., *Atti. Accad. Lincei*, **VI**, **2**, 29 (1925).
66. King I. R., Calcote H. F., *J. Chem. Phys.*, **23**, 2203 (1955).
67. Calcote H. F., 8th Int. Symp. on Combustion (Williams and Wilkins, Baltimore, 1962), p. 184.
68. Calcote H. F., 9th Int. Symp. on Combustion (Academic Press, New York, 1963), p. 622.
69. King I. R., *J. Chem. Phys.*, **27**, 817 (1957).
70. Wortberg G., 10th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1965), p. 651.
71. Soundy R. G., Williams H., AGARD P and E panel 26th Meeting, p. 165, Pisa (1965).
72. Travers B. E. L., Williams H., 10th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1965).
73. Su C. H., Lam S. H., *Phys. Fluids*, **6**, 1479 (1963).
74. Suchulz G. J., Brown S. C., *Phys. Rev.*, **88**, 1942 (1955).
75. Cozens J. R., von Engels A., *Nature*, **202**, 480 (1964).
76. Cozens J. R., 10th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1965), p. 670.

77. Williams H., 10th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1965), p. 669.
78. Matthews C. J., Rev. Pure Appl. Chem., **18**, 311 (1968).
79. Eltenton G. C., J. Chem. Phys., **15**, 474 (1947).
80. Foner S. N., Hundson R. L., J. Chem. Phys., **21**, 1608 (1953).
81. Fristrom R. M., 9th Int. Symp. on Combustion (Academic Press, New York, 1963), p. 560.
82. Klein F. S., Herron J. T., J. Chem. Phys., **41**, 1285 (1969).
83. Calcote H. F., Reuter J. L., J. Chem. Phys., **38**, 310 (1963).
84. Deckers J., van Tiggelen A., Combustion and Flame, **1**, 281 (1957).
85. Deckers J., van Tiggelen A., Nature, **182**, 863 (1958).
86. Deckers J., van Tiggelen A., 7th Int. Symp. on Combustion (Butterworths, London, 1959), p. 254.
87. De Jaegere S., Deckers J., van Tiggelen A., 8th Int. Symp. on Combustion (Williams and Wilkins, Baltimore, 1962), p. 155.
88. Knewstubb P. F., Sugden T. M., Nature, **181**, 1261 (1958).
89. Knewstubb P. F., Sugden T. M., 7th Int. Symp. on Combustion (Butterworths, London, 1959), p. 247.
90. Knewstubb P. F., Sugden T. M., Proc. Roy. Soc., **A255**, 520 (1960).
91. Knewstubb P. F., Sugden T. M., Nature, **196**, 1311 (1962).
92. Miller W. J., Calcote H. F., J. Chem. Phys., **41**, 4001 (1964).
93. Calcote H. F., Kurzius S. C., Miller W. J., 10th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1965), p. 605.
94. Feugier A., van Tiggelen A., 10th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1965), p. 621.
95. Green J. A., Sugden T. M., AGARD P and E panel 26th Meeting, p. 130, Pisa (1965).
96. Гейдон А., Вольфгард Х., Пламя, его структура, излучение и температура, Металлургиздат, М., 1959.
97. Lawton J., Weinberg F. J., Electrical Aspects of Combustion (Clarendon Press, Oxford, 1969).
98. Bulewicz E. M., James C. G., Sugden T. M., Proc. Roy. Soc., **A235**, 89 (1956).
99. Митчел А., Земанский М., Резонансное излучение и возбужденные атомы, ОНТИ, М., 1937.
100. Mayrodieneau R., Flame Spectroscopy (Wiley, New York, 1965).
101. Пеннер С., Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов, ИЛ, М., 1963.
102. Cotton D. H., Jenkins D. R., Trans. Faraday Soc., **65**, 1537 (1969).
103. Zeegers P. J. T., Alkemade C. T. J., Combustion and Flame, **15**, 193 (1970).
104. McEwan M. J., Phillips L. F., Combustion and Flame, **9**, 420 (1965).
105. McEwan M. J., Phillips L. F., Combustion and Flame, **11**, 63 (1967).
106. Phillips L. F., Ph. D. Thesis, University of Cambridge, 1961.
107. Collins G. C., Polkinhorne H., Analyst, **77**, 430 (1952).
108. Arthur J. R., Nature, **164**, 537 (1949).
109. Bulewicz E. M., Sugden T. M., Trans. Faraday Soc., **52**, 1475 (1956).
110. James C. G., Sugden T. M., Proc. Roy. Soc., **A248**, 238 (1958).
111. См. [39].
112. Padley P. J., Trans. Faraday Soc., **56**, 449 (1960).
113. Phillips L. F., Sugden T. M., Can. J. Chem., **38**, 1804 (1960).
114. Broida H. P., Heath D. F., J. Chem. Phys., **36**, 385 (1962).
115. Gaydon A. G., Trans. Faraday Soc., **42**, 292 (1946).
116. Bulewicz E. M., Sugden T. M., Proc. Roy. Soc., **A277**, 143 (1964).
117. Phillips L. F., Sugden T. M., Trans. Faraday Soc., **57**, 914 (1961).
118. Padley P. J., Sugden T. M., Proc. Roy. Soc., **A248**, 248 (1958).
119. См. [15].
120. Sugden T. M., Ann. Rev. Phys. Chem., **13**, 369 (1962).

121. Gaydon A. G., Wolfhard H. G., Proc. Roy. Soc., **A201**, 570 (1950).
122. Gilbert P. T., Proc. Xth Colloq. Spect. Int., 171 (1962).
123. См. [48].
124. Ashmore P. G., 10th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1965), p. 377.
125. Bulewicz E. M., Sugden T. M., Trans. Faraday Soc., **54**, 1855 (1958).
126. Dixon-Lewis G., Sutton M. M., Williams A., Disc. Faraday Soc., **33**, 205 (1962).
127. Dixon-Lewis G., Sutton M. M., Williams A., 10th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1965), p. 495.
128. Rosenfeld J. L. T., Sugden T. M., Combustion and Flame, **8**, 44 (1964).
129. Sugden T. M., private communication in ref. 130.
130. Zeegers P. J. T., Ph. D. Thesis, Utrecht, 1965.
131. Zeegers P. J. T., Alkemade C. T. J., 10th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1965), p. 33.
132. McAndrew R., Wheeler R. C., J. Phys. Chem., **66**, 229 (1959).
133. Hollander T., Ph. D. Thesis, Utrecht, 1963.
134. Halstead C. J., Jenkins D. R., 12th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1969), p. 979.
135. Halstead C. J., Jenkins D. R., Combustion and Flame, **14**, 321 (1970).
136. Kaskan W. E., J. Chem. Phys., **31**, 944 (1959).
137. Reid R. W., Sugden T. M., Disc. Faraday Soc., **33**, 213 (1962).
138. Green J. A., Sugden T. M., 9th Int. Symp. on Combustion (Academic Press, New York, 1963), p. 607.
139. Knewstubb P. F., Sugden T. M., Nature, **181**, 474 (1958).
140. См. [89].
141. См. [90].
142. Bascombe K. N., Green J. A., Sugden T. M., Joint. Symp. on Mass Spectrometry (Pergamon, 1962), p. 66.
143. Calcote H. F., Combustion and Flame, **1**, 385 (1957).
144. Schofield K., 10th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1965), p. 604.
145. Peeters J., van Tiggelen A., 12th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1969), p. 437.
146. Calcote H. F., AGARD Conf. Proc. № 8, **1**, 142 (1965).
147. См. [29].
148. Newman R. M., unpublished work, 1970.
149. King I. R., Prog. Astronautics Aeronautics, **12**, 197 (1963).
150. Calcote H. F., The Dynamics of Conducting Gases (N. W. U. P., Evanston, 1960).
151. Hurle I. R., Sugden T. M., Nutt G. B., 12th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1969), p. 387.
152. Bulewicz E. M., Padley P. J., 9th Int. Symp. on Combustion (Academic Press, New York, 1963), p. 647.
153. Green J. A., Hurle I. R., Nutt G. B., Sugden T. M., mentioned in ref. 151.
154. Calcote H. F., Kurzius S. C., Aerochem. Report T. P. 92, Princeton (1964).
155. Bascombe K. N., Schiff H., Sugden T. M., mentioned in ref. 142.
156. Knewstubb P. F., Ph. D. Thesis, University of Cambridge, 1956.
157. Kelly R., Padley P. J., Trans. Faraday Soc., **66**, 1127 (1970).
158. Hayhurst A. N., Telford N. R., Nature, **212**, 813 (1966).
159. Hayhurst A. N., Sugden T. M., Proc. 20th IUPAC Congress, Moscow (1965).
160. Hayhurst A. N., Sugden T. M., Proc. Roy. Soc., **A293**, 36 (1966).
161. См. [55].
162. Hayhurst A. N., Telford N. R., Trans. Faraday Soc., **66**, 2784 (1970).
163. См. [71].
164. Bulewicz E. M., AGARD Conf. Proc. № 8, **1**, 185 (1965).

165. *Jensen D. E., Padley P. J.*, 11th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1967), p. 357.
166. *Schofield K., Sugden T. M.*, 10th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1965), p. 589.
167. *Kelly R., Padley P. J.*, Trans. Faraday Soc., **65**, 355 (1969).
168. *Brown S. C.*, Basic Data of Plasma Physics (Wiley, New York, 1961).
169. *Jensen D. E., Padley P. J.*, Trans. Faraday Soc., **62**, 2140 (1966).
170. Cm. [50].
171. Cm. [57].
172. *Smith F. T.*, 8th Int. Symp. on Combustion (Williams and Wilkins, Baltimore, 1962), p. 178.
173. *Hayhurst A. N.*, 10th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1965), p. 602.
174. *Fowler R.*, Statistical Mechanics (C. U. P., 1936), p. 338.
175. *Alkemade C. T. J.*, Ph. D. Thesis, Utrecht, 1954.
176. *Boers A. L., Alkemade C. T. J., Smith J. A.*, Physica, **22**, 358 (1956).
177. *Saha M. N.*, Phil. Mag., **40**, 472 (1920).
178. Cm. [59].
179. *Borgers A. J.*, Thesis, Utrecht, 1966.
180. *Hollander T.*, Thesis, Utrecht, 1964.
181. *Hollander T.*, 11th Int. Symp. on Combustion (Combustion Institute, Pittsburgh, 1967), p. 356.
182. *Hollander T., Kalfj P. J., Alkemade C. T. J.*, J. Chem. Phys., **39**, 2558 (1963).
183. *Benson S. W.*, 9th Int. Symp. on Combustion (Academic Press, New York, 1963), p. 760.
184. *Smith H.*, private communication, 1952.
185. *Karman A., Guiffrida L.*, Nature, **201**, 1204 (1966).
186. *Page F. M., Woolley D. E.*, Analyt. Chem., **40**, 210 (1968).
187. *Padley P. J., Page F. M., Sugden T. M.*, Trans. Faraday Soc., **57**, 1552 (1961).
188. *Hayhurst A. N., Sugden T. M.*, Trans. Faraday Soc., **63**, 1375 (1967).
189. *Woodfield M.*, private communication, 1970.
190. *Bates L. F.*, Proc. Roy. Soc., **A257**, 22 (1960).
191. *Coulson C. A., Zalewski K.*, Proc. Roy. Soc., **A268**, 437 (1962).
192. *Preist T. W.*, J. C. S. Faraday I, **68**, 661 (1972).
193. *Fowler G., Preist T. W.*, J. Chem. Phys., **56**, 1601 (1972).
194. *Hayhurst A. N., Telford N. R.*, J. C. S. Faraday I, **68**, 237 (1972).

## **Глава 4**

# **ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ АТОМОВ И СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ С ПОМОЩЬЮ СТРУЕВЫХ РАЗРЯДНЫХ МЕТОДИК**

***М. Клайн***

Department of Chemistry, Queen Mary College,  
University of London, England

### **4.1. ВВЕДЕНИЕ**

На протяжении многих лет известно, что с помощью диссоциации молекулярного газа в высоковольтном электрическом разряде можно получать атомы в основном энергетическом состоянии; при общих давлениях около 1 мм рт. ст. такие атомы могут существовать в течение нескольких секунд [1—3]. В исследованиях, выполняемых с помощью современных струевых разрядных методов, основное внимание уделяется количественным измерениям констант скоростей элементарных реакций атомов и небольших свободных радикалов при температурах 200—800 К и общих давлениях 0,1—10 мм рт. ст. В рамках этого метода зависимости концентраций реагентов от времени определяются путем измерения концентраций в различных точках вдоль оси обычно цилиндрической реакционной трубки; атомы при стационарных условиях быстро прокачиваются вдоль реакционной трубки. Когда скорость газового потока постоянна по длине трубки и ее радиусу, расстояние вдоль оси трубки прямо пропорционально времени, что позволяет легко рассчитывать скорости реакции.

Струевой разрядный метод стал надежным и универсальным количественным кинетическим методом начиная приблизительно с 1958 г. Эта дата знаменует разработку первой простой, точной и надежной методики определения концентрации атомов в струевых условиях — методики хемилюминесцентного титрования атомарного кислорода двуокисью азота [4]. В число важнейших методик измерения концентраций атомов ныне можно включить не только ряд методик хемилюминесцентного титрования, но и метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), оптическую спектрофотометрию, в частности атомную резонансную спектрометрию, и масс-спектрометрию. Важным стимулом для развития метода явилось применение примерно



с 1958 г. микроволновых и высокочастотных «безэлектродных» разрядных устройств для получения атомов. Это позволило отказаться от находившихся в непосредственном контакте с газовым потоком металлических электродов, которые ранее использовались для генерации атомов в низкочастотном высоковольтном разряде. Таким образом, использование высокочастотных разрядов устраняет главную причину загрязнения продуктов разряда и позволяет получить более стабильный и чистый источник атомарных частиц [7а, 185, 186].

Помимо пространственно-разрешенных измерений концентраций реагентов для определения констант скоростей реакций атомов в основных состояниях, струевой разрядный метод широко применяется для кинетических и спектроскопических исследований хемилюминесцентных явлений. В этих случаях параметры потока в реакционной трубке не столь важны, поскольку необходимое разрешение во времени невозможно получить, перемещая измерительную аппаратуру вдоль оси трубки; следовательно, общее давление в системе, скорость подачи реагентов и диаметры трубок можно варьировать в широких пределах, так как не нужно добиваться сохранения свойств одномерного течения.

Дальнейшим развитием простого метода измерения констант скоростей атомарных реакций стал метод исследования реакций с участием небольших радикалов в основных состояниях. Эта перспективная область исследований была открыта после проведения ряда работ по изучению реакций гидроксильных радикалов [187, 188]. Источником свободных радикалов обычно является быстрая реакция между атомарными частицами и добавляемыми в смесь реагентами; кинетику радикальных реакций можно исследовать по изменению концентраций реагентов в зависимости от длины реакционной трубки. Применимость этого метода зависит не только от выбора подходящих быстрых реакций, в которых образуются радикалы, но и от разработки чувствительных методик измерения их концентраций. В течение последних лет с помощью струевых разрядных установок проведены кинетические исследования реакций ряда короткоживущих радикалов OH, CN, ClO, BrO, FO, SO, NCl<sub>2</sub> и молекулы HNO. Механизмы и константы скоростей радикальных реакций, установленные и измеренные в некоторых исследованиях, уже стали весьма широко использоваться при интерпретации сложных реакций с участием этих радикалов [6].

После появления ранних обзорных работ по описываемой методике [7—10] опубликовано большое число статей, посвященных исследованию атомарных и радикальных реакций в струевых условиях с помощью метода ЭПР, оптической спектрофотометрии и масс-спектрометрии. В настоящей работе делается

попытка выделить последние достижения в данной области. За исключением работы [11], обзору все возрастающего числа хемилюминесцентных реакций, как правило, уделялось относительно небольшое внимание. Здесь же этот аспект атомарных и радикальных реакций разбирается с большей полнотой, чем обычно.

В первой части главы рассматриваются методы получения и определения концентраций атомов в струевых разрядных установках, при этом подробно обсуждаются две важные проблемы: первой проблемой является идентификация вторичных активных частиц, появление которых может сопровождать образование в электрическом разряде первичных активных частиц (атомов в основном состоянии); вторая проблема связана с критическим анализом различных методов измерения концентраций атомов.

## 4.2. ПОЛУЧЕНИЕ АТОМОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ АТОМОВ И РАДИКАЛОВ

### 4.2.1. СТРУЕВАЯ РАЗРЯДНАЯ УСТАНОВКА

На рис. 4.1 схематически изображена типичная струевая разрядная установка: она состоит из четырех взаимосвязанных систем: 1) разрядной и реакционной трубок, 2) устройства для

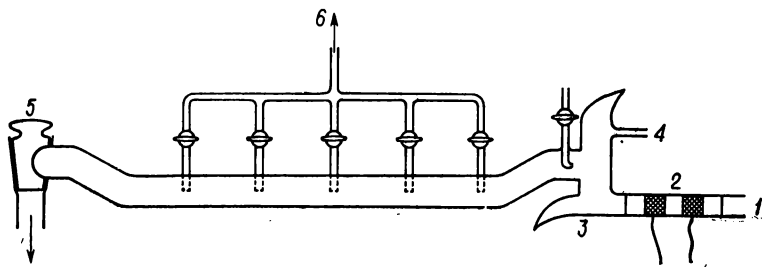


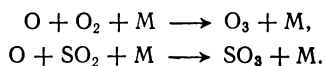
Рис. 4.1. Струевая разрядная установка [276].

1—поток очищенного азота, вводимый в разрядную трубку; 2—кварцевая разрядная трубка с внешними электродами для высокочастотного разряда; 3—световая ловушка Вуда; 4—отвод к манометру с силиконовым маслом; 5—регулирующий кран и патрубок, ведущий к насосу; 6—система подачи окиси азота.

измерения концентраций атомов и радикалов, 3) системы измерения скорости газового потока и вакуумных вентилей и 4) обычной независимой высоковакуумной линии для управления газовым потоком.

Порядок проведения опытов следующий. Частично диссоциированный в высокочастотном разряде газ быстро прокачивается

через реакционную трубку, в которую могут вводиться добавочные реагенты и в которой проводятся измерения, и затем через систему охлаждаемых ловушек с большим проходным сечением подается к относительно мощному центробежному насосу производительностью 200—1000 л/мин. Для измерения констант скоростей атомарных и радикальных реакций, как правило, применяется стеклянная или кварцевая реакционная трубка с прямоугольным или круглым сечением диаметром 20—50 мм и длиной 10—200 см. При типичной скорости потока 200 см/с характерное время реакции в такой трубке порядка 0,2 с. Более медленные реакции обычно можно исследовать с помощью реактора полного перемешивания. Если используется относительно большой объем такого реактора, то время пребывания может превысить максимально допустимое для реакционной трубки время. Реактор полного перемешивания недавно использован в струевой разрядной установке для измерения констант скоростей реакций рекомбинации третьего порядка [12]



При проведении кинетических измерений размеры реакционной трубки (в частности, диаметр) ограничиваются указанными выше величинами из-за необходимости сохранения одномерности течения. Аналогично сверху и снизу ограничены значения общего давления, при котором может быть изучена реакция (они колеблются между 0,5—10 мм рт. ст.). При изучении кинетики образования возбужденных частиц в хемилюминесцентных реакциях, когда не требуется выполнения временных ограничений, диапазон экспериментальных параметров может быть значительно расширен. Например, образование электронно-возбужденных молекул  $\text{NO}_2^*$  в реакции  $\text{O} + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2^* + \text{M}$  изучалось при суммарном давлении 0,25—10 мм рт. ст. [13, 204].

При кинетических исследованиях, проводимых с помощью струевого разрядного метода, важными переменными величинами, помимо времени реакции, являются парциальные давления реагентов  $p_i$ , включая давление газа-разбавителя М. Если все компоненты смеси считать идеальными газами, то эти парциальные давления связаны простыми соотношениями  $p_i = p F_i / \sum F$  с соответствующими скоростями подачи реагентов  $F_i$ , с общим давлением  $p$  и общей скоростью потока  $\sum F$  [необходимо отметить разницу между понятиями *скорость подачи реагента* (моль/с) и *линейная скорость потока газа* (см/с)]. Общее давление  $p$  непосредственно измеряется датчиками давления, присоединенными к реакционной трубке; обычно используются датчик Маклеода, манометры с силиконовым маслом, термпарные

манометры и т. п. Для контроля за скоростями подачи реагентов необходима система микрометрических игольчатых вентилях, детали которых изготовляются из латуни, нержавеющей стали и тефлона, а для их измерения — система капилляров или ротаметров. Для того чтобы избежать систематических ошибок при измерении констант скоростей, требуется точная калибровка капилляров и ротаметров, так как большинство встречающихся в литературе несоответствий между значениями констант скоростей, измеренными данным способом, связано с ошибками при калибровке устройств для измерения скоростей подачи реагентов. Чаще всего употребляемые методы калибровки основываются на измерениях скоростей падения давления в калиброванном объеме или, точнее, скоростей уменьшения массы реагента.

Потоки реагентов должны вводиться в реакционную трубку таким образом, чтобы время полного перемешивания с основным потоком было минимальным; время смешивания должно быть существенно короче времени полупревращения реагентов в изучаемой реакции.

Смешивание наименее удовлетворительно, когда скорость вводимого в трубку потока реагентов мала, а сам поток ламинарный. Поскольку при общих давлениях порядка 1 мм рт. ст. диффузия относительно медленна, радиальная компонента скорости у молекул вводимых в трубку реагентов сравнительно невелика. В этом случае в потоке газа ниже сопла, через которое вводятся реагенты, сохраняются радиальные градиенты концентраций. Если реагенты вводятся в трубку через отверстие с относительно малым диаметром, а скорость вводимого потока довольно высока, чтобы после сопла возникла небольшая зона турбулентности, то молекулы реагентов приобретают достаточную радиальную скорость для быстрого смешивания. Наиболее простое устройство такого типа состоит из вводящего патрубка (с диаметром отверстия  $\approx 1$  мм), направленного вдоль оси трубки. Скорость молекул вводимого реагента по отношению к основному потоку оказывается наибольшей в том случае, если поток из вводящего патрубка движется навстречу основному потоку. Используются также разнообразные вводящие устройства с большим числом отверстий, располагаемые вдоль оси реакционной трубки: с их помощью можно добиться быстрого установления гомогенных потоков вблизи выходных отверстий. В реакционных трубках прямоугольного сечения, используемых для спектрофотометрических исследований [20], быстрого перемешивания добиться труднее, чем в цилиндрических. По времени установления гомогенной оптической плотности основного потока при введении в него светопоглощающего реагента через патрубок с одним отверстием или с большим числом отверстий

измерены времена полного перемешивания. При постоянной скорости газового потока 10 м/с в реакционной трубке прямоугольного сечения ( $45 \times 15$  мм) смешивание преимущественно происходило за 10 и 2 мс в случае введения реагентов через патрубок с одним отверстием и патрубок с большим числом отверстий соответственно [20].

#### 4.2.2. БЕЗЭЛЕКТРОДНЫЙ РАЗРЯД

Фактически все современные количественные исследования атомарных реакций в струевых разрядных установках выполнены с использованием в качестве источника атомов или микроволнового, или высокочастотного разряда в смеси соответствующих молекул. Эти удобные, так называемые «безэлектродные» разряды полностью вытеснили ранее применявшиеся разряды частотой 50 Гц и с напряжением в несколько киловольт между парой металлических электродов, находящихся в контакте с газовым потоком. Тем самым гарантируется отсутствие в потоке загрязнений, образующихся на металлических поверхностях.

В обычных разрядных устройствах используются охлаждаемые воздухом кварцевые разрядные трубки с внутренним диаметром около 10 мм. Для подведения к разрядной трубке мощности порядка 25—200 Вт употребляются микроволновые резонаторы различных типов [81]. Энергия, соответствующая высокочастотной области спектра, подводится с помощью пары металлических муфт, расположенных снаружи разрядной трубки, или индукционным путем. Оказывается, что при некоторых условиях выходы атомов в микроволновых (2450 МГц) и высокочастотных (20 МГц) разрядах почти одинаковы.

Степень диссоциации молекулярного газа в разряде зависит по меньшей мере от следующих факторов: мощности, подаваемой в разряд, общего давления, скорости расходования газа, степени его чистоты, температуры и свойств стенок разрядной трубки; влияние этих параметров обсуждается в других работах [8, 14]. В частности, отмечается влияние примесей на увеличение выхода атомов.

#### 4.2.3. ПОЛУЧЕНИЕ АТОМОВ

Атомы можно получать, пропуская через разряд соответствующий молекулярный газ или разбавленные смеси этого газа (1—10%) с аргоном (табл. 4.1). Парциальные давления образующихся атомов во втором случае ниже, чем в первом, но во втором случае меньше и концентрации метастабильных вторичных активных частиц, появляющихся в разряде наряду с атомами.

Таблица 4.1

## Получение атомов в струевых разрядных установках

Атом	Состояние	Метод получения	Концентрация (по отношению к общему по- току), %
O <sup>а</sup>	$^3P_2$	Разряд в O <sub>2</sub> или O <sub>2</sub> + Ar, He Реакция N + NO → N <sub>2</sub> + O	<15
N	$^4S$	Разряд в N <sub>2</sub> или N <sub>2</sub> + Ar, He	<2
H	$^2S$	Разряд в H <sub>2</sub> или H <sub>2</sub> + Ar, He	<10
F <sup>б</sup>	$^2P_{3/2}$	Реакция N + NF <sub>2</sub> → 2F + N <sub>2</sub>	<1
		Разряд в F <sub>2</sub> + Ar, He	<5
Cl <sup>в</sup>	$^2P_{3/2}$	Разряд в Cl <sub>2</sub> или Cl <sub>2</sub> + Ar, He Реакция O + Cl <sub>2</sub> → 2Cl + O	<50
Br <sup>г</sup>	$^2P_{3/2}$	Разряд в Br <sub>2</sub> или Br <sub>2</sub> + Ar, He Реакции O + Br <sub>2</sub> → 2Br + O Cl + Br <sub>2</sub> → BrCl + Br	<50
I <sup>д</sup>	$^2P_{3/2}$	Реакции Cl + ICl → Cl <sub>2</sub> + I Br + IBr → Br <sub>2</sub> + I Разряд в I <sub>2</sub>	<10 <1

В некоторых случаях значительные концентрации низших возбужденных состояний этих атомов находятся в равновесии при 300 К. Приведены энергии возбуждения состояний, лежащих выше основного, и их равновесные заселенности.

<sup>а</sup> O ( $^3P_2$ ) (0 см<sup>-1</sup>, 74%), O ( $^3P_1$ ) (158 см<sup>-1</sup>, 21%), O ( $^3P_0$ ) (226 см<sup>-1</sup>, 5%).

<sup>б</sup> F ( $^2P_{3/2}$ ) (0 см<sup>-1</sup>, 93%), F ( $^2P_{1/2}$ ) (404 см<sup>-1</sup>, 7%).

<sup>в</sup> Cl ( $^2P_{3/2}$ ) (0 см<sup>-1</sup>, 99,2%), Cl ( $^2P_{1/2}$ ) (881 см<sup>-1</sup>, 0,8%).

<sup>г</sup> Br ( $^2P_{3/2}$ ) (0 см<sup>-1</sup>, 100%), Br ( $^2P_{1/2}$ ) (3670 см<sup>-1</sup>, 0%),

<sup>д</sup> I ( $^2P_{3/2}$ ) (0 см<sup>-1</sup>, 100%), I ( $^2P_{1/2}$ ) (7590 см<sup>-1</sup>, 0%).

В настоящее время методика получения достаточно больших количеств атомов N, O и H с помощью высокочастотных (или высоковольтных) разрядов хорошо известна. Концентрации атомов N( $^4S$ ), образующихся при пропускании разряда через поток N<sub>2</sub>, обычно малы (0,1—2% от концентрации N<sub>2</sub>), если только азот не содержит в качестве примеси заметного количества кислорода; степень диссоциации O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> может быть выше более чем на порядок. Малость концентраций получаемых в разряде атомов азота в большинстве случаев не приводит к сколько-нибудь серьезным ограничениям в процедуре измерения констант скоростей. На практике часто даже желательно уменьшить концентрацию атомов в струевой разрядной установке, чтобы избежать значительного подъема температуры, связанного с экзотермическими атомарными реакциями, и отклонения

от идеального одномерного течения. Нижний предел концентраций атомов определяется нестабильностями, возникающими в разряде. Этот предел можно сдвинуть в сторону еще меньших значений, применив двухходовое разрядное устройство, подобное тому, которое использовалось для получения атомов хлора (рис. 4.2). В этом устройстве через разряд пропускается малая

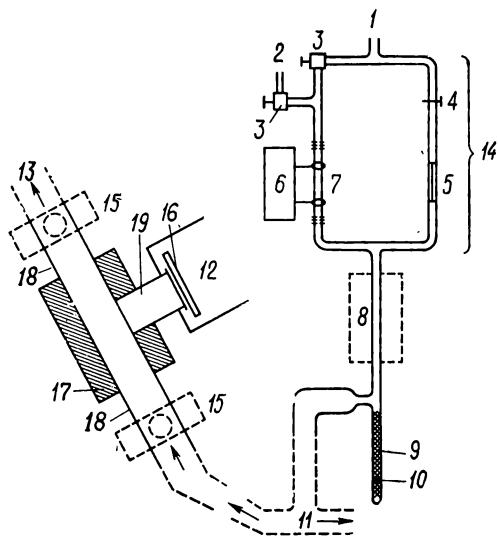


Рис. 4.2. Двухходовое разрядное устройство [38].

1—ввод газа разбавителя; 2—ввод  $\text{Cl}_2$ ; 3—игольчатые вентили; 4—запорный кран; 5—капилляр; 6—ВЧ-генератор; 7—разрядная трубка; 8—печка; 9—никелевая проволока; 10—кусочек железа; 11—соединения, ведущие к реакционным трубкам; 12—кожух фотоумножителя 9558-С; 13—к насосу; 14—двухходовая разрядная секция; 15—кожуха фотоумножителей 931-А; 16—фильтр; 17—печка; 18—холодная часть реакционной трубки; 19—запаянный боковой отросток.

варьируемая часть смеси аргон + молекулярный газ, тогда как большая часть этой смеси минует разряд, двигаясь по обходному патрубку, и сливается с остальной частью после разряда. Таким образом, низкие концентрации атомов обеспечиваются а) диссоциацией малой части молекулярного газа, б) рекомбинацией атомов, происходящей в медленном потоке между разрядом и точкой слияния газовых потоков, и в) введением в поток атомов катализатора из металлической проволоки. Для получения очень низких концентраций атомов  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  и  $\text{I}$  ( $\leq 10^{-7}$  мольных долей), требующихся для кинетических исследований быстрых бимолекулярных атомарных реакций с помощью метода атомной резонансной спектроскопии, причем атомы должны содержать минимальное количество примесей, специально скон-

струирован усовершенствованный вариант двухходового разрядного устройства [189].

Как уже отмечалось, новым достижением является получение в струевой разрядной установке атомов галогенов в основном состоянии  $^2P_{3/2}$ . Ранние сообщения о незначительных выходах атомов хлора и брома в разрядах [15] не подтвердились. Однако из-за довольно высоких значений констант скоростей гетерогенной рекомбинации атомов галогенов на стеклянных и кварцевых поверхностях ( $\gamma_{\text{Cl}} \approx 10^{-4}$  на чистом пирексовом стекле,  $\gamma_{\text{Cl}} < \gamma_{\text{Br}} < \gamma_{\text{I}}$ ) стенки разрядной трубки необходимо покрывать веществами, являющимися ингибиторами поверхностной рекомбинации — относительно нелетучими кислородсодержащими кислотами, например  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или 72%-ным водным раствором  $\text{HClO}_4$  [16, 17]. Подобные кислоты или газообразный  $\text{O}_3$  и  $\text{ClO}_2$  широко используются при обработке стенок реакционной трубки для уменьшения коэффициента поверхностной рекомбинации (на пирексовом стекле, покрытом  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\gamma_{\text{Cl}} = 2 \cdot 10^{-5}$  при 298 К) [17]. В то время как атомы  $\text{Cl}(^2P_{3/2})$  и  $\text{Br}(^2P_{3/2})$  легко получают при разложении в разряде чистых галогенов или их смесей с аргоном или гелием, прямая диссоциация иода мало эффективна [189]. Однако атомы  $\text{I}(^2P_{3/2})$  образуются в струевых разрядных установках в результате быстрых реакций [16, 20, 190]



В химических реакциях, протекающих в струевых разрядных установках [18], также получены атомы серы в основном состоянии  $^3P$ , а атомы  $\text{F}(^2P_{3/2})$  в дополнение к более прямым способам получения (табл. 4.1) генерировались при пропускании разряда через  $\text{CF}_4$  [19].

#### 4.2.4. ОГРАНИЧЕНИЯ СТРУЕВОЙ РАЗРЯДНОЙ МЕТОДИКИ

Константы скоростей различных реакций, определяемые с помощью струевой разрядной методики, зависят от измерений скорости газового потока  $\bar{u}$  и парциальных давлений реагентов. Для реакций первого порядка при концентрации атомов  $[\text{A}]$  константа скорости  $k_1$  выражается как  $k_1 = \bar{u} d \ln [\text{A}]/dx = - (RT \sum F/Ap) d \ln [\text{A}]/dx$ , где  $\sum F$  — общая скорость потока,  $A$  — площадь поперечного сечения реакционной трубки,  $p$  — общее давление,  $x$  — расстояние вдоль оси трубки. В табл. 4.2 представлены выражения для констант скоростей простых реакций более высокого общего порядка в зависимости от параметров  $\sum F$ ,  $A$ ,  $p$  и скорости подачи реагентов  $F_i$ . Из приведенных



выражений очевидна важность точных измерений скоростей расходования реагентов и суммарного давления, в частности, для реакций общего второго и третьего порядков. Если, например, случайные ошибки при измерении  $p$  и  $\sum F$  (или  $F_i$ ) составляют  $\pm 1$  и  $\pm 3\%$  соответственно, то ошибка в определении  $k_3$  равна  $\pm 12\%$ .

Таблица 4.2

Соотношения между константами скоростей и параметрами, измеряемыми в струевых установках

Тип реакции	Константы скорости <sup>a</sup>
1-й порядок, $A \rightarrow \frac{1}{2} A_2$	$k_1 = -(RT \sum F/Ap) d \ln [A]/dx$
2-й порядок, 1-й порядок по $[A]$ , $A + R \rightarrow$ продукты	$k_2 = -[RT(\sum F)^2/F_i A p^2] d \ln [A]/dx$
3-й порядок, 1-й порядок по $[A]$ , $A + R + M \rightarrow$ продукты	$k_3 = -[R^2 T^2 (\sum F)^2/F_i A p^3] d \ln [A]/dx$

<sup>a</sup> В предположении одномерности течения.

В действительности же для измерения скоростей расходования реагентов с обычной точностью  $\pm 3\%$  требуются значительные усилия. Скорость расходования реагентов  $F_i$  можно определить, регистрируя скорость уменьшения давления ( $-dp/dt$ ) газа в объеме  $V$ :  $F_i = -(V/RT)dp/dt$ . Небольшие потоки газов, проходящие через регулировочные устройства микрометрических игольчатых вентилей, имеют ламинарный характер. Можно показать (и экспериментально продемонстрировать), что величина  $1/p$  линейно зависит от  $t$ ; следовательно,  $p$ , строго говоря, не является линейной функцией  $t$ , и для точных измерений важно, что падение давления  $-dp/dt$  измеряется на основе почти линейной зависимости  $1/p$  от  $t$ :  $-dp/dt = p^2 d(1/p)/dt$ .

Установлено, что в некоторых случаях при калибровке скоростей расходования реагентов по величине падения давления могут возникнуть значительные систематические ошибки из-за адиабатического расширения в колбах с газом, приводящего к слабому уменьшению температуры.

#### 4.2.5. ОТКЛОНЕНИЯ ТЕЧЕНИЯ ОТ УСЛОВИЙ ОДНОМЕРНОСТИ

В предыдущем разделе продемонстрирована важность точных измерений скоростей подачи реагентов и общего давления для сведения к минимуму случайных ошибок в значениях кон-

стант скоростей. Наиболее удовлетворительный способ уменьшения систематических ошибок, возникающих вследствие проявления некоторых трудно учитываемых физических факторов, — это обеспечение условий, при которых отклонение от идеального течения незначительно.

Показано [191], что в случае ламинарного течения и быстрой гибели атомов на стенках цилиндрического реактора профиль скорости газового потока достаточно хорошо аппроксимируется теоретически предсказываемой параболой. В результате влияния различных эффектов, таких, как радиальная диффузия и турбулентность, возникающая из-за наличия в потоке препятствий типа входных сопел, параболический профиль скорости трансформируется в прямоугольный, при котором отсутствует градиент скоростей молекул газа по радиусу. Пурье и Карр [186] рассмотрели критерии выполнимости модели одномерного течения. Дополнительные отклонения от одномерного течения могут быть обусловлены пуазейлевскими градиентами давления и градиентами концентрации вдоль трубки, которые могут привести к заметной обратной диффузии атомов. Влияние первого эффекта минимально при низких линейных скоростях  $\bar{u}$ , а второго — при высоких  $\bar{u}$ . Таким образом, существует оптимальное значение  $\bar{u}$ , но его не всегда можно использовать из-за кинетических ограничений, накладываемых свойствами исследуемой химической системы [7а, 185].

Характер течения вдоль реакционной трубки круглого или прямоугольного сечения обычных размеров при обычных линейных скоростях газового потока и давлениях  $p_1$  является ламинарным. С другой стороны, скорости реагентов, вводимых в реакционную трубку через сопла диаметром 1 мм, часто могут превысить критическую скорость, и течение в таких потоках, так же как в изгибах и возле препятствий в основной реакционной трубке, по-видимому, должно быть турбулентным.

При ламинарном течении газа с вязкостью  $\eta$ , ожидаемом в прямых реакционных трубках, градиент давления между концами трубки длиной  $l$  определяется выражением  $(p_1 - p_2) = 16\eta l RT \sum F/2p_1 \pi a^4$ , где  $a$  — радиус трубки, при условии что  $(p_1 - p_2) \ll p_1$ . Для аргона при 293 К это выражение упрощается до  $(p_1 - p_2) = 1,3 \cdot 10^{-6} \bar{u} l / a^2$  ( $p_1, p_2$  даны в мм рт. ст.,  $\bar{u}$  — в см/с,  $a$  и  $l$  — в см). В табл. 4.3 представлены типичные значения отношения  $(p_1 - p_2)/p_1$  для течений в различных газах. Отмечена зависимость от  $a$  и  $p_1$ .

Точное определение влияний радиальной и осевой диффузии весьма затруднительно. Однако приближенное рассмотрение [7а, 185] ценно в том смысле, что указывает предельные условия, вне которых эти эффекты становятся существенными. Радиальная диффузия, вероятно, не слишком важна, за исклю-

Таблица 4.3

Градиенты давлений в цилиндрических реакционных трубках длиной 100 см [значения  $(p_1 - p_2)/p_1$  получены при скоростях подачи газа  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/с]

$a$ , см	$p_1$ , мм рт. ст.	Ar	He	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>
0,5	1	0,5	0,4	0,5	0,4	0,2	0,3	0,4
1	1	0,13	0,12	0,12	0,11	0,05	0,08	0,10
2	1	0,03	0,03	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02
3	1	0,01	0,01	0,01	0,01	<	0,01	0,01
0,5	2	0,13	0,12	0,12	0,11	0,05	0,08	0,10
1	2	0,03	0,03	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02
2	2	0,01	0,01	0,01	0,01	<	0,01	0,01
3	2	<	<	<	<	<	<	<
0,5	5	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01
1	5	} все < 0,01						
2	5							
3	5							

Знак «<» обозначает величины, меньшие 0,01.

чением случаев исследования быстрых реакций при высоких давлениях и в реакционных трубках большого диаметра. Условия, в которых обратная диффузия становится незначительной, строже и приблизительно определяются соотношением  $Dk/\bar{u}^2 \gg 1$ , где  $D$  — коэффициент диффузии атомов, а  $k$  — кажущаяся константа скорости процесса гибели атомов первого порядка.

#### 4.2.6. ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ АТОМОВ И РАДИКАЛОВ

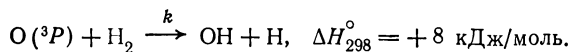
На протяжении многих лет измерение концентраций атомов и радикалов было основной проблемой газовой кинетики. Ныне известно большое число простых методов измерения относительных и абсолютных концентраций различных реагентов, что привело к непрекращающемуся расширению типов реакций различной сложности, которые можно исследовать этими методами. Для измерения концентраций атомов и радикалов в струевых разрядных установках специально разработано несколько методов. Вообще говоря, эти методы можно классифицировать как методы *хемилюминесцентного титрования* (разд. 3.2.8). Другими методами служат специально приспособленные для струевых условий методы исследования быстрых газофазных реакций в статических условиях. Учитывая низкие концентрации всех

реагентов и динамический режим работы струевых разрядных установок, производить эти переделки часто бывает очень трудно. Несколько тщательно разработанных методов оказались чрезвычайно удачными для кинетических исследований в струевых разрядных установках: метод электронного парамагнитного резонанса (разд. 4.2.9), оптическая спектроскопия, в частности, атомная резонансная спектроскопия (разд. 4.2.10), масс-спектрометрия (разд. 4.2.11), тепловые методы (разд. 4.2.12). Используется ряд других методов, например метод, включающий применение датчика Вреде — Хартека [21], показания которого зависят от величины дифференциального давления, устанавливающегося в сечении капиллярного потока между атомами и продуктами их рекомбинации. Как бы то ни было, все эти методы использовались в большинстве современных опубликованных работ.

#### 4.2.7. АБСОЛЮТНЫЕ И ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ

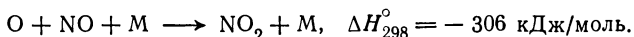
Перечисленные выше методы дают возможность определять *относительные* концентрации атомов или радикалов. Гораздо более сложной проблемой является измерение в струевых или в любых других установках, например в установке импульсного фотолиза, абсолютных концентраций атомов и радикалов. Для определения абсолютных концентраций применяются два принципиально различных метода: совместное использование спектрометрических измерений с расчетами вероятностей переходов или использование стехиометрических соотношений быстрых реакций титрования. В настоящее время второй метод применяется, по-видимому, чаще всего. При последующем обсуждении методов измерения будет обращено особое внимание на возможность измерения абсолютных концентраций.

К счастью, для определения констант скоростей элементарных реакций не всегда требуется измерять абсолютные концентрации реагентов. В случае реакции первого порядка по отношению к атомам А часто можно подобрать такие условия, что суммарную константу скорости реакции  $k$  можно определить по относительным концентрациям атомов. Рассмотрим, например, реакцию общего второго порядка [22]:

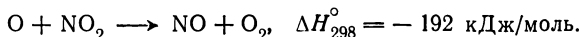


Если скорость гибели атомов  $\text{O}(^3P)$  измеряется в условиях реакции псевдопервого порядка, когда  $[\text{H}_2] \gg [\text{O}]$ , то  $k$  определяется по уравнению  $k = -[\text{H}_2]^{-1} \ln[\text{O}]/dt$  и для ее расчета нужно знать только отношения концентраций атомов кислорода. В качестве другого примера можно указать на реакции рекомбинации

атома и молекулы, имеющие общий третий порядок, в частности, на широко исследовавшийся с помощью методов анализа реакций псевдопервого порядка процесс [76]



Анализ этой реакции относительно прост: не только концентрация M, но и концентрация NO в ней не зависит от времени, поскольку окись азота быстро образуется во второй стадии:



Таким образом, для определения констант скоростей реакций, механизм которых установлен и которые можно изучать в условиях псевдопервого порядка по концентрации A, достаточно знания относительных концентраций атомов. Остается широкий класс реакций более сложных порядков, например рекомбинационные процессы с участием двух атомов, для которых требуется определить абсолютные концентрации атомов. Знание абсолютных концентраций атомов необходимо для анализа реакций, механизм которых неизвестен, для получения информации о стехиометрии реакции.

В последующих разделах на конкретных примерах будут кратко рассмотрены основные методы измерения концентраций некоторых атомов (H, N, O, Cl, Br) и радикалов (OH, CN, ClO, BrO и т. п.).

#### 4.2.8. МЕТОДИКИ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ТИТРОВАНИЯ

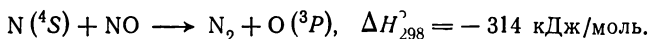
Рассмотрим элементарную обменную реакцию между атомом и стабильной молекулой, имеющую простую стехиометрию и достаточно быструю, чтобы по меньшей мере 99% реакции происходило за время, соответствующее времени разрешения струевой разрядной установки (1—100 мс). Такая реакция служит примером возможной реакции титрования, используемой для измерения концентраций атомов, если для этой системы имеются некоторые другие способы определения наличия атомов. Наличие атомов в тот или иной период реакции определяется с помощью хемилюминесцентного свечения, связанного с реакцией титрования.

##### а) атомы N(<sup>4</sup>S)

В группе струевых установок, используемых для кинетических исследований, основной активной частицей, появляющейся в продуктах разряда в чистом молекулярном азоте или в смесях N<sub>2</sub> + Ar, является атом азота в основном состоянии <sup>4</sup>S [9]. Доказано [83], что электронно-возбужденные атомы N(<sup>2</sup>D) при-

существуют в продуктах разряда только в очень небольших концентрациях. В этой системе имеются также заметные концентрации молекул  $N_2$  в метастабильном состоянии  $A^3\Sigma_u^+$  [84]. В прошлом было предложено большое число возможных реакций возбужденного состояния атомов азота, приведших одно время к весьма запутанному положению в исследовании этого процесса. Однако в настоящее время химические и физические свойства молекул  $N_2$  в состоянии  $A^3\Sigma_u^+$  тщательно и систематически изучены [192], и, по-видимому, можно считать, что эти частицы играют в лучшем случае второстепенную роль в кинетических исследованиях безызлучательных реакций атомов азота в основном состоянии.

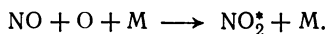
Обычно используемый метод титрования атомов азота с помощью введения в систему молекул NO заключается в измерении концентрации этих молекул, при которой достигаются стехиометрические условия в быстрой реакции [23]



В стехиометрической «конечной точке» титрования  $[N]_{\text{нач}} = [NO]_{\text{добав.}}$ . Конечная точка титрования определяется (с помощью фотоумножителя или даже визуально) по исчезновению характерной фиолетово-голубой люминесценции NO, связанной с реакцией оставшихся атомов N



и желто-зеленой люминесценции  $NO_2^*$ , возникающей в присутствии избытка молекул NO



Реакции, в которых образуются электронно-возбужденные молекулы  $NO^*$  и  $NO_2^*$ , имеют относительно малые скорости, характерные для тримолекулярных реакций рекомбинации, в то время как константа скорости реакции титрования  $N + NO$  при 300 К равна  $1/10$  частоты бимолекулярных соударений  $[k = 3 \cdot 10^{13} \times \exp(-120/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})]$ .

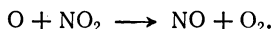
Таким образом, реакция титрования  $N + NO$  является простым методом измерения абсолютных концентраций атомов азота. Эта реакция важна еще и потому, что часто используется для получения известных концентраций атомов кислорода в основном состоянии  $^3P$  в отсутствие молекул  $O_2$ . Это подтверждается измерениями констант скоростей реакции  $O + O + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$  [25]; в этом случае атомы кислорода образуются в реакции  $N + NO \rightarrow N_2 + O$  в отсутствие молекул  $O_2$ , чем предотвращаются осложнения, связанные с конкурирующей реакцией  $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ .

Абсолютные концентрации атомов  $N(^4S)$  определялись также с помощью измерений максимального выхода молекул HCN, образующихся при взаимодействии избытка этилена, введенного в реакционную трубку, с атомами азота. Однако установлено [26], что значения  $[N]$ , измеренные этим способом, существенно меньше (в 1,4—2,5 раза) значений, определенных с помощью титрования окисью азота. Сложность реакции  $N(^4S) + C_2H_4$  и другие данные [9] однозначно указывают, что метод титрования с помощью NO дает количественно правильные результаты, и эта точка зрения, по-видимому, имеет широкую поддержку [7в, 8, 9].

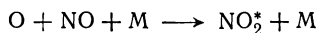
Изменения относительных концентраций атомов  $N(^4S)$  можно легко определить, измеряя интенсивность первой положительной системы полос молекулы  $N_2(B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+)$ , которая пропорциональна квадрату концентрации атомов азота, но проявляет сложную зависимость от общего давления.

### б) атомы $O(^3P)$

Атомы кислорода, образующиеся при разряде в чистом  $O_2$ , в смеси  $O_2 + Ag$  или в реакции  $N + NO \rightarrow N_2 + O$ , можно титровать двуокисью азота до стехиометрической конечной точки титрования в реакции



В этом случае индикатором является исчезновение зеленой хемилюминесценции  $NO_2^*$ , характерной для реакции

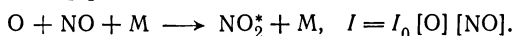


в той точке, где  $[O]_{нач} = [NO_2]_{добав}$ . Взаимная проверка методов титрования с помощью реакций  $N + NO$  и  $O + NO_2$  показала, что стехиометрия этих реакций одна и та же [28].

Константа скорости реакции  $O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$  равна примерно  $10^{12,5} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  при 298 К [29]; это значение почти на порядок меньше константы скорости реакции  $N + NO$ . В то время как реакция  $N + NO$  достаточно быстра для исследования в струевых разрядных установках любых, даже быстрых, реакций, по отношению к реакции  $O + NO_2$  это верно не во всех случаях. Для низких концентраций атомов кислорода и большой линейной скорости потока метод титрования атомарного кислорода с помощью  $NO_2$  будет давать завышенные значения концентраций атомов кислорода. Следовательно, если предположить, что начальные концентрации  $O$  и  $NO_2$  одинаковы и составляют  $10^{-10} \text{ моль/см}^3$  ( $\approx 0,002 \text{ мм рт. ст. при } 300 \text{ К}$ ), то спустя 1 мс доля непрореагировавших частиц будет равна 0,87, спустя 10 мс — 0,40, спустя 100 мс — 0,06. Условия, в которых

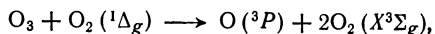
реакция титрования протекает меньше чем на 100% (т. е. имеется небольшой избыток титрующего вещества), обычно несколько менее строгие, чем эти условия, которые тем самым определяют нижний предел концентраций. В работе [193] обсуждаются наиболее подходящие методы проведения реакций титрования.

Изменения относительной концентрации атомов кислорода можно очень легко определить, измеряя интенсивность эмиссионного спектра свечения воздуха, обусловленного электронно-возбужденными молекулами  $\text{NO}_2^*$ , образующимися при рекомбинации O и NO [7]:

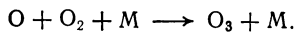


Поскольку концентрация NO остается постоянной (см. выше), отношение  $I/[\text{NO}]$  прямо пропорционально концентрации кислорода [7].

Продукты разряда в кислороде содержат не только атомы  $\text{O}(^3P)$ , но и сопоставимые концентрации молекул  $\text{O}_2$  в метастабильном состоянии  $^1\Delta_g$  [73]. В гораздо меньших концентрациях присутствуют также молекулы  $\text{O}_2$  в энергетически более высоком состоянии  $^1\Sigma_g^+$  [85]. Хотя энергии возбуждения этих синглетных состояний  $\text{O}_2$  (выше  $v=0_+$  состояния  $X^3\Sigma_g^-$ ) малы ( $7900 \text{ см}^{-1}$  для  $^1\Delta_g$ ,  $13\,000 \text{ см}^{-1}$  для  $^1\Sigma_g$ ), наличие относительно больших концентраций  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  требует исключительной осторожности при интерпретации результатов экспериментов, в которых атомы  $\text{O}(^3P)$  образуются при разряде в молекулярном кислороде. Основным источником ошибок является реакция [86]



в которой атомы кислорода могут образовываться после рекомбинации в реакции



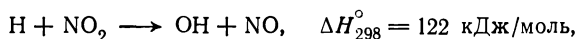
Таким образом, предпочтительнее получать атомы  $\text{O}(^3P)$  с помощью реакции  $\text{N} + \text{NO}$ . Физические и химические свойства синглетного кислорода можно легко исследовать в экспериментах, проведенных в струевых разрядных установках [85]; в настоящее время о реакциях с участием синглетного кислорода получено довольно много сведений, которые в дальнейшем будут обобщены.

## в) атомы $\text{H}(^2S)$

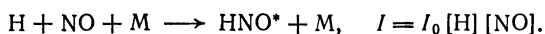
Использование методов титрования для определения концентраций атомов водорода представляет большую трудность и требует большей осторожности, чем в случае определения концентраций атомов азота и кислорода. Однако метод титрования



атомов водорода для измерения их абсолютных концентраций успешно применялся в ряде важных исследований. Наиболее широко используемый метод титрования основывается на чрезвычайно быстрой реакции

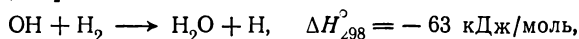


константа скорости которой  $k$  равна  $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  при 300 К [30]. Индикатором конечной точки титрования может служить инфракрасная люминесценция, обусловленная возбужденной молекулой  $\text{HNO}^*$ , образующейся в процессе рекомбинации [31]



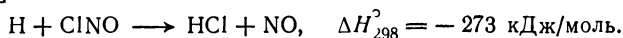
Наиболее интенсивная часть этого эмиссионного спектра лежит в пределах полосы  $(0, 0, 0) \rightarrow (0, 0, 0)$ , расположенной вблизи 7600 Å [31, 32]; следовательно, для измерений интенсивности необходимо пользоваться фотоумножителем с соответствующим фотокатодом. В качестве других индикаторов конечной точки титрования использовались сигналы ЭПР [33] или поглощение резонансного излучения  $\alpha$ -линии серии Лаймана вблизи 1216 Å, соответствующий переходу  $\text{H}(2P \leftarrow 2S)$  [34].

Метод титрования с помощью  $\text{NO}_2$ , если только газовый поток не движется с очень большой скоростью, неприменим при наличии больших концентраций молекулярного водорода из-за реакции [5, 28]



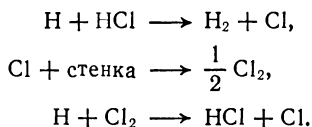
в которой могут вновь образовываться атомы водорода и константа скорости которой довольно велика:  $10^9 \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  при 300 К [42]. Однако в любой химически простой системе относительные концентрации атомов водорода можно определить по измерениям интенсивности излучения  $\text{HNO}$  после добавления в систему известного количества  $\text{NO}$ . В данном случае анализ совершенно подобен анализу излучения электронно-возбужденных молекул  $\text{NO}_2^*$ , поскольку молекулы  $\text{NO}$  быстро образуются в реакции  $\text{H} + \text{HNO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{NO}$  [31]; таким образом  $I/[\text{NO}] \sim [\text{H}]$ .

Другим методом измерения абсолютных концентраций атомов водорода является титрование с помощью хлористого нитрозила [38]:



Значение константы скорости этой реакции еще нигде не приводилось, но известно, что оно сравнимо со значениями констант скоростей других реакций титрования. Хотя эту реакцию титрования можно проводить в присутствии  $\text{H}_2$ , необходимо, чтобы

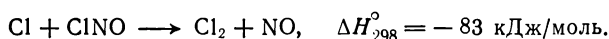
реакционная трубка была обработана кислородсодержащей кислотой для подавления рекомбинации атомов Cl, которые могут нарушить общую стехиометрию реакции, реагируя по схеме [35]



В струевых разрядных установках не наблюдалось никаких низколежащих метастабильных граничных состояний  $\text{H}_2$  или H, причем и не ожидается, что такие состояния существуют.

#### г) атомы Cl ( $^2P_{3/2}$ )

Абсолютные концентрации атомов Cl ( $^2P_{3/2}$ ) можно определить с помощью титрования хлористым нитрозилом [16, 36—38]:

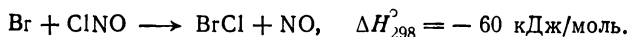


Константа скорости этой реакции велика и равна  $(1,8 \pm 0,3) \times 10^{13} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  при 300 К [189]. Индикатором конечной точки титрования является прекращение резонансной флуоресценции атомов хлора [189] или исчезновение свечения  $\text{Cl}_2$  ( $B^3\Pi_{0+u} - X^1\Sigma_g^+$ ,  $\lambda > 5000 \text{ \AA}$ ), обусловленного рекомбинацией атомов Cl ( $^2P_{3/2}$ ) [37, 38]. С другой стороны, в качестве индикатора атомов хлора использовалось тепловыделение на проволочном калориметрическом зонде [16].

Высказано предположение [36—38], что с помощью соотношения  $I = I_0[\text{Cl}]^2$ , аналогичного соотношению для атомов азота, можно связать измерения интенсивности излучения  $\text{Cl}_2$  с относительными концентрациями атомов хлора. Однако теперь ясно, что зависимость интенсивности свечения  $\text{Cl}_2$  от концентрации атомов хлора значительно сложнее, чем это представлялось ранее [38].

#### д) атомы Br ( $^2P_{3/2}$ )

Титрование атомов Br ( $^2P_{3/2}$ ) с помощью хлористого нитрозила проводилось с использованием в качестве индикатора конечной точки титрования резонансной флуоресценции атомов Br [189] или спектра свечения  $\text{Br}_2$  [16, 40]:



Показано [41], что титрование хлористым нитрозилом пригодно для определения абсолютных концентраций атомов F.

#### 4.2.9. СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА (МЕТОД ЭПР)

Если в присутствии магнитного поля напряженностью около 10 кГс в микроволновой области спектра между энергетическими уровнями могут произойти разрешенные магнитные или электрические дипольные переходы, то можно наблюдать спектры ЭПР. Таким образом, можно зарегистрировать спектры ЭПР многих атомов и радикалов, а также вырожденных синглетных состояний молекул.

Подробности этой широко используемой методики и основные положения простой теории, необходимой для определения концентраций атомов  $O(^3P_{2,1,0})$  и  $N(^4S)$ , изложены в работах [43, 44]. Важным шагом вперед стал метод калибровки сигналов, получаемых при определении концентраций атомов, с помощью измерения интенсивности сигнала, обусловленного известным количеством молекул  $O_2$  в основном состоянии  $X^3\Sigma_g^-$  [43]. Это позволило рассчитать абсолютные концентрации атомов без проведения сложных измерений коэффициента заполнения резонатора. Калибровочные множители для различных линий кислорода представлены в соответствующих таблицах.

В большинстве исследований использовались модулированное магнитное поле переменной напряженности и фазочувствительное детектирование сигнала. Для определения относительных концентраций атомов во многих случаях достаточно измерения высоты пиков соответствующих сигналов (см. ниже); абсолютные концентрации получаются из отношения интегральных интенсивностей сигналов, соответствующих атомам и молекулярному кислороду.

##### а) атомы O, N, H, D, Cl

В работе [44] представлена схема типичной экспериментальной установки. На этой схеме показано, что в резонатор ЭПР-спектрометра (мода  $TE_{102}$ ) можно поместить кварцевую реакционную трубку с внешним диаметром 11 мм. Эффективная длина пробы внутри трубки порядка 2 см. Установка более современного типа [56] (рис. 4.3) имеет цилиндрический  $TE_{011}$ -резонатор, который можно использовать для изучения как магнитных, так и электрических дипольных переходов и в который можно вставлять трубку с внутренним диаметром 15 мм. Эффекты насыщения, приводящие к неравновесным распределениям по уровням энергии (и соответственно к уширению линий) при мощности микроволнового излучения вплоть до 100 мВт и давлениях порядка мм рт. ст., оказываются несущественными для атомов и молекул кислорода [44]. Однако в случае выделения в исходных молекулярных газах линий атомов N или H

насыщение наблюдается уже при мощностях около 0,1 мВт. При очень малых мощностях излучения сигнал, как и ожидалось, возрастает пропорционально корню квадратному из мощности, но при дальнейшем увеличении интенсивности излучения сигнал проходит через максимум и затем уменьшается, а ширина линии в соответствии с предсказаниями теории увеличивается. Таким образом, перед проведением каких-либо измерений необходимо максимально увеличить амплитуду сигнала,

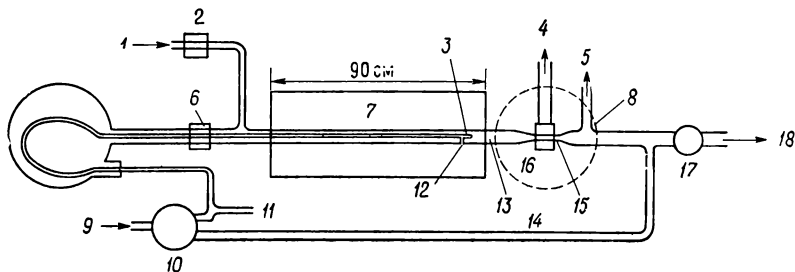


Рис. 4.3. Схема струевой разрядной установки, оборудованной для проведения масс-спектрометрических измерений и измерений с помощью метода ЭПР [33а].

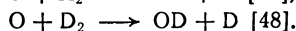
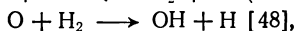
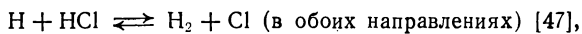
1—ввод газов; 2—разрядная ячейка; 3—кварцевый инжектор; 4—к ЭПР-спектрометру; 5—к масс-спектрометру; 6—соленоид; 7—печь или баня; 8—полюса 9-дьюмового магнита; 9—стабильный реагент; 10—регулирующий вакуумный кран; 11—отвод к датчику давления; 12—термопара; 13—внутренний диаметр 33 мм; 14—кварцевая трубка; 15—внутренний диаметр 22 мм; 16—резонатор ЭПР-спектрометра; 17—дроссельный вакуумный кран; 18—к насосу.

соответствующего линиям поглощения атомов N и H, по отношению к величине вводимой в резонатор энергии, а затем уменьшить эту энергию по крайней мере на 10 дБ [44].

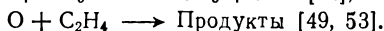
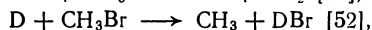
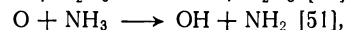
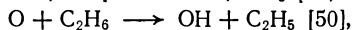
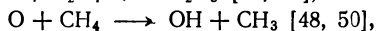
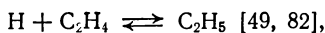
Проблема ширины линий в приложении к измерениям относительных концентраций атомов рассмотрена в работах [56]. Для всех частиц, присутствующих в системе в небольших концентрациях (за исключением атомов в S-состоянии), истинная ширина линии, не искаженная эффектами насыщения, просто зависит от общего давления (т. е. от частоты столкновений частиц); таким образом, амплитуды сигналов прямо пропорциональны относительной концентрации атомов. Эти теоретические выводы экспериментально подтверждены на примере атомов  $O(^3P_{2,1})$  и  $Cl(^2P_{3/2})$  [47]. Для атомов в S-состоянии  $[H(^2S)]$  и  $N(^4S)]$  истинная ширина линии, если только в системе не присутствует парамагнитный разбавитель, зависит от концентрации атомов через частоту столкновений с обменом спина [46, 56]. Это усложнение для большинства химических систем, по-видимому, не приводит к значительным трудностям.

Перепроверка величин абсолютных концентраций атомов O и N, определенных ранее методом ЭПР, с помощью реакций

титрования  $O + NO_2$  и  $N + NO$  достаточно удовлетворительно подтвердила точность количественных измерений, выполненных обеими методиками [56]. На протяжении ряда последних лет метод ЭПР оказался весьма продуктивным при измерении констант скоростей некоторых простых реакций обмена атомов при 300 К; это относится к реакциям



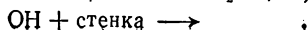
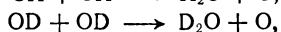
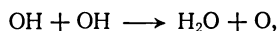
Были исследованы также реакции атомов с более сложными насыщенными молекулами:



Сочетание метода ЭПР с методом наблюдения в фиксированной точке (разд 4.4.4) позволило распространить кинетические измерения констант скоростей атомарных реакций на область повышенных температур. Результаты такого комбинированного изучения реакций  $O + H_2 \rightarrow OH + H$  [48, 54] и  $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$  [47] хорошо согласуются с измерениями, сделанными методом хемилюминесцентного титрования. С помощью метода ЭПР изучена также реакция рекомбинации  $H + H + M \rightarrow H_2 + M$  [55, 187, 188].

## б) радикалы OH и OD

Для измерения концентраций некоторых радикалов, например радикала  $OH(X^2\Pi)$ , в которых вместо магнитных дипольных переходов, характерных для простых атомов, происходят электрические дипольные переходы, в качестве эталонного газа необходимо использовать газ, обладающий электрическими дипольными переходами, с тем чтобы коэффициенты заполнения резонатора были одинаковыми. Для калибровки абсолютных концентраций радикалов  $OH$  использованы электрические дипольные переходы молекул  $NO(X^2\Pi)$  [56]. Опубликовано несколько кинетических исследований реакций радикала  $OH$  в основном состоянии, в которых приводятся константы скоростей реакций [56, 187, 188]



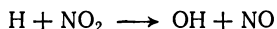
Такой метод можно применять для определения констант скоростей реакций некоторых двухатомных радикалов, ряд спектров которых уже описан и объяснен (например, радикалов NS, ClO, BrO, IO, SO, SF, SeO, SeH) [57].

#### 4.2.10. ОПТИЧЕСКАЯ АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Метод кинетической абсорбционной спектроскопии, охватывающий электронную область спектра, хорошо известен как основной метод наблюдения за концентрациями радикалов, реагентов и конечных продуктов, образующихся в результате импульсного фотоллиза. Однако этот метод стал широко использоваться во многих струевых разрядных установках только недавно. Основной трудностью является низкая оптическая плотность газа, связанная с малой толщиной поглощающего слоя и низкой концентрацией радикалов (метод атомной резонансной спектроскопии, рассматриваемый ниже, — важное исключение). Из-за низких оптических плотностей сканирование полосатых спектров неизвестных химических систем затруднительно. Этот метод более всего подходит для исследования радикалов, чьи электронные спектры поглощения достаточно точно определены.

##### а) радикал $\text{OH}(X^2\Pi)$

Метод кинетической абсорбционной спектроскопии применялся в исследованиях реакций радикала OH в основном состоянии  $X^2\Pi$  [5]. В качестве источника света использовался микроволновой разряд в  $\text{H}_2\text{O}$ , излучающий линии колебательной полосы (0,0) системы  $A^2\Pi - X^2\Pi$  радикала OH, которые сильно поглощались в реакционной трубке радикалами OH в основном состоянии. Чувствительность системы возрастала благодаря трехкратному пропусканию луча света через реакционную трубку. Калибровка оптической плотности радикала OH по линии  $Q_2(4)$  проводилась на основе стехиометрии реакции



при известных концентрациях добавленной  $\text{NO}_2$ .

##### б) радикал $\text{CN}(X^2\Sigma^+)$

Кинетические данные в отношении реакций этого радикала получены с помощью измерения поглощения радикалами CN в основном состоянии излучения линейчатого источника света, представляющего собой разряд в смеси  $\text{N}_2 + \text{Ar}$  с добавками метана [38]. В этом случае абсолютные концентрации CN определены по оптическим плотностям, проинтегрированным по

$P$ -ветви полосы  $(0,0)$  при использовании известных сил осцилляторов для полос от  $(0,0)$  до  $(4,4)$  фиолетовой системы  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ . Источником радикалов CN была реакция  $O + C_2N_2 \rightarrow CN + NCO$ .

### в) радикалы ClO, BrO, IO ( $X^2\Pi$ )

Для того чтобы добиться 4-, 8-, 12- или 16-кратного прохождения света через реакционную трубку прямоугольного сечения и, таким образом, увеличить толщину поглощающего слоя до

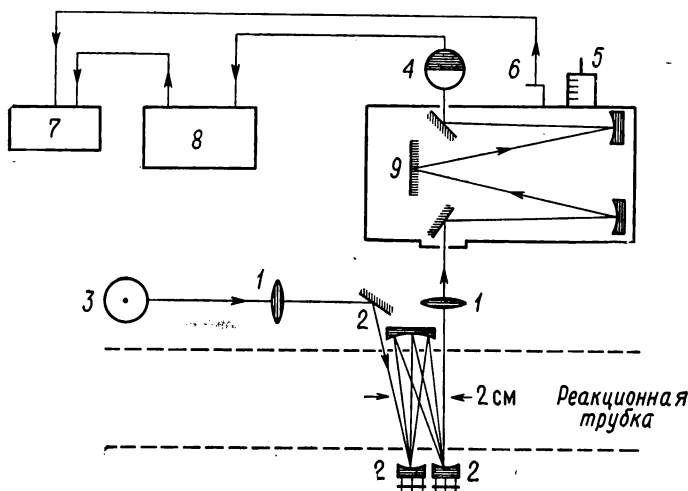
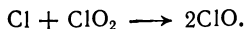


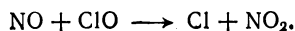
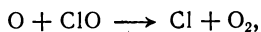
Рис. 4.4. Блок-схема оптической системы для измерений с помощью метода электронной абсорбционной спектроскопии [60].

1 — двояковыпуклые кварцевые линзы; 2 — ячейка многократного отражения (осьминожовая); 3 — дуга в атмосфере дейтерия; 4 — фотоумножитель Хакуто R 106; 5 — барабан со шкалой длин волн и отметчик (6); 7 — регистрирующее устройство; 8 — вибративный электрометрический усилитель; 9 — решетка.

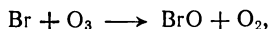
70 см, применялась система вогнутых зеркал, впервые описанная Уайтом [59, 60]. В качестве источника непрерывного излучения использовалась стабилизированная дуга в атмосфере дейтерия. Система такого типа (рис. 4.4) применялась для исследования кинетики радикала ClO [61], образующегося в быстрой реакции



Интенсивность поглощения ClO системы полос  $A^2\Pi - X^2\Pi$  калибровалась титрованием с помощью O или NO:



Приводятся данные о реакциях радикалов BrO, образующихся в обменной стадии

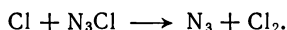
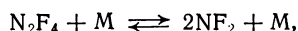
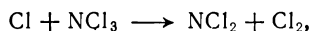


и некоторые аналогичные сведения о радикалах IO [20].

### г) радикалы $\text{NX}_2$

Для определения некоторых трехатомных радикалов использованы спектрофотометрические методы: ряд других методов, пригодных для детектирования атомов и двухатомных радикалов, не применим к большим радикалам.

Проведены кинетические исследования двух трехатомных радикалов ( $\text{NCl}_2$  [60] и  $\text{NF}_2$  [62]); при этом в струевой разрядной установке обнаружен полосатый спектр молекулы  $\text{N}_3$  [60]. Источниками этих радикалов были реакции



### д) детектирование атомов H, N, O, Cl, Br и I с помощью методов резонансной спектроскопии

Подобные методы можно в основном применить к кинетическим исследованиям атомарных реакций, используя поглощение резонансного излучения атомами в основном состоянии, находящимися в потоке. Из табл. 4.4, в которой приведены энергетически самые низкие разрешенные переходы некоторых атомов,

Таблица 4.4

Энергетически самые низкие разрешенные переходы атомов H, O, N, Cl, Br, I

Атом	Энергетически самые низкие разрешенные переходы	$\lambda$ , Å
H	$2P - 2S$	1216
O	$3S - 3P_2$	1302
N	$4P_{1/2} - 4S$	1201
Cl	$4P_{5/2} - 2P_{3/2}$	1390
Br	$4P_{3/2} - 2P_{3/2}$	1577
I	$4P_{5/2} - 2P_{3/2}$	1830

видно, что во всех случаях соответствующие длины волн относятся к области вакуумного ультрафиолета. Этот факт делает практически невозможным использование методики многократного прохождения света через реакционную трубку. Однако



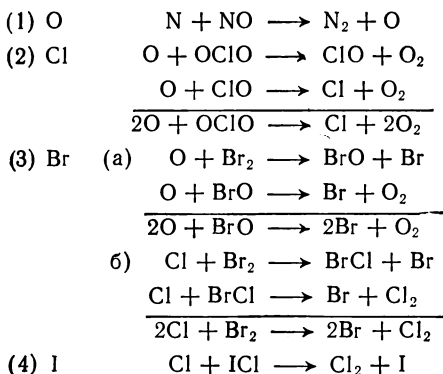
малая толщина поглощающего слоя, которой приходится довольствоваться в экспериментах, с избытком компенсируется значительно большими сечениями поглощения разрешенных атомных переходов в этой области длин волн по сравнению с сечениями поглощения света молекулами. Следовательно, измеряемые сигналы поглощения, составляющие примерно 1% от интенсивности падающего излучения, можно получать при концентрациях атомов менее  $5 \cdot 10^{-12}$  г-атом/см<sup>3</sup> в том случае, если линия резонансного излучения в источнике самообращается не слишком сильно. Чувствительность метода близка к чувствительности метода ЭПР. Главная трудность этого метода — создание источников излучения. Обычно в качестве источника резонансного излучения используется разряд в атмосфере гелия или аргона с соответствующими добавками (например, O<sub>2</sub> в случае резонансного излучения атомов кислорода). Основой распространенной конструкции источников излучения является источник излучения, описанный Окабе и Макнесби [63]. В работах [64, 65, 71] рассмотрено влияние самообращения на величину сигнала поглощения и способы его уменьшения.

Метод использован (и в струевых установках, и в экспериментах по импульсному фотолизу) для определения основных состояний атомов H [34], O [83a], N [83b], Cl [194], Br [194] и I [194], а также метастабильных состояний возбужденных атомов N(<sup>2</sup>D) [83b] и Cl(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) [194]. Вслед за кинетическими исследованиями реакций H с C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [34] проведены измерения констант скоростей нескольких реакций, включая реакции O + NO<sub>2</sub> → NO + O<sub>2</sub> [194] и O + Br<sub>2</sub> → BrO + Br [194].

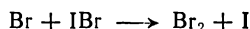
Процедура калибровки интенсивности атомарного поглощения значительно труднее в том случае, когда используются низкие концентрации атомов, поскольку соответствующие реакции титрования могут быть недостаточно быстрыми для полного завершения реакции. Калибровка, проведенная при высоких концентрациях атомов, обычно оказывается непригодной для кинетических исследований, выполненных с низкими концентрациями атомов, так как закон поглощения света Ламберта — Бера обычно не выполняется в слишком широком диапазоне концентраций [65]. Эта проблема в равной степени относится также к другому основному методу определения низких концентраций реагентов — методу ЭПР.

Метод атомной резонансной флуоресценции — измерение интенсивности флуоресценции, возникающей при поглощении резонансного излучения, — имеет некоторые преимущества по сравнению с методом резонансного поглощения для кинетических исследований реакций атомов в основном состоянии. Если в качестве источников резонансного излучения используются микроволновые разрядные лампы с обычно сильным самообра-

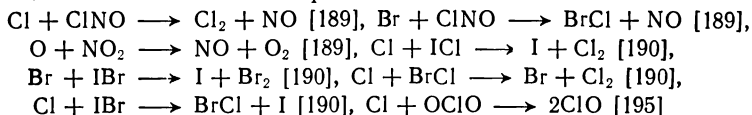
щением резонансных линий [194, 196], то метод резонансной флуоресценции оказывается значительно более чувствительным, чем метод резонансного поглощения. Получены следующие нижние значения концентраций атомов, регистрируемые с помощью метода резонансной флуоресценции [195]:  $[\text{Cl}] \geq 5 \cdot 10^{-15}$  г-атом/см<sup>3</sup>,  $[\text{H}] \geq 10^{-13}$  г-атом/см<sup>3</sup>. При концентрациях атомов, меньших  $2 \cdot 10^{-12}$  г-атом/см<sup>3</sup>, зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации строго линейна [189], что упрощает калибровку и кинетический анализ. При необходимости калибровку крайне низких концентраций атомов можно осуществить путем получения известных концентраций атомов в реакциях между небольшим строго измеренным количеством стабильных реагентов и избытком соответствующих атомарных частиц; например, атомы Cl, Br и I в состоянии  $^2P_{3/2}$  образуются в следующих реакциях с известными константами скоростей и стехиометрией [189, 190]:



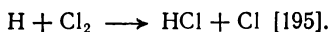
или



Высокая чувствительность метода определения концентраций атомов с помощью резонансной флуоресценции позволяет расширить временную шкалу реакций с константами скоростей, приближающимися к частоте бимолекулярных столкновений, до области миллисекунд, доступной для измерений с помощью струевого разрядного метода. Таким путем при 298 К измерена константа скорости очень быстрой реакции  $\text{Cl} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{BrCl} + \text{Br}$  ( $k = 0,5 Z_{12}$  при 298 К [190]), а также константы скоростей следующих более медленных реакций:



и



#### е) детектирование атомов Cl и Br с помощью методов молекулярной абсорбционной спектроскопии

Если концентрации атомов достаточно велики (например,  $\approx 1 \cdot 10^{-10}$  г-атом/см<sup>3</sup>), то для их определения можно использовать простой метод — измерение уменьшения сигнала поглощения света исходными молекулами при включении разряда. Если используется поглощение соответствующего молекулярного континуума, то можно ожидать, что закон Ламберта — Бера будет выполняться в достаточно широком диапазоне условий. Этот метод, в частности, пригоден для определения концентраций атомов Br и Cl в состоянии  $^2P_{3/2}$ , поскольку сечения поглощения сравнительно велики ( $\sigma_{\max} = 2,8 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup> при 4140 Å для Br<sub>2</sub> [67] и  $\sigma_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup> при 3400 Å для Cl<sub>2</sub> [68]). В этом случае концентрация, например, атомов брома равна  $2\Delta[\text{Br}_2]$ , где  $\Delta[\text{Br}_2]$  — уменьшение концентрации Br<sub>2</sub> при включении разряда. Подобный метод использовался для измерения концентраций атомов I и Br при их рекомбинации в соответствующих системах в результате импульсного фотолиза [69]; вероятно, этот метод можно распространить на атомы O, H и N, измеряя концентрации молекул O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> в области вакуумного ультрафиолета.

Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии использовался в лаборатории автора для измерения концентраций атомов брома с целью проверки стехиометрии реакции титрования  $\text{Br} + \text{ClNO} \rightarrow \text{BrCl} + \text{NO}$  [40]. Он применялся также для определения кинетики радиационной [40] и безызлучательной [197] рекомбинации атомов брома третьего порядка и для наблюдения за их концентрацией в бимолекулярной реакции диспропорционирования двух радикалов BrO; показано, что они расходуются в реакции  $\text{BrO} + \text{BrO} \rightarrow 2\text{Br} + \text{O}_2$  [20]. Процесс колебательной релаксации Br<sub>2</sub>, который может влиять на измерения, производимые с помощью этого метода, в указанных условиях, по-видимому, полностью заканчивается [20]. Преимуществом метода молекулярной абсорбционной спектроскопии является то, что в нем используется относительно простая аппаратура. Однако этот метод, очевидно, не применим к системам, в которых может происходить наложение полос поглощения исходных веществ, промежуточных частиц или продуктов реакции.

#### 4.2.11. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

При проведении количественных измерений концентраций атомов и радикалов в струевых разрядных установках с помощью метода кинетической масс-спектрометрии возникают зна-

чительные трудности. Они связаны с двумя причинами: 1) низкими парциальными давлениями атомов и радикалов в отбираемой пробе и 2) отбором пробы из струевой системы. При использовании обычной вакуумной техники и методов детектирования малость парциальных давлений проявляется в низком отношении сигнал/шум. Состав соответствующей пробы газа, поступающей в источник ионов масс-анализатора, может быть искажен вследствие протекания процессов распределения молекул по массам и реакций рекомбинации атомов и радикалов на поверхностях газоотборной системы. Эти трудности и их причины, а также описание обычно используемых методов измерения подробно рассмотрены в превосходном обзоре Фонера [70], который провел большое число пионерских исследований в этой сложной области. В данном коротком разделе основное внимание уделяется применению масс-спектрометрических методов для кинетических исследований.

Наиболее простым методом исследования является масс-спектрометрическое измерение относительно высоких концентраций стабильных реагентов и (или) продуктов атомарных реакций в фиксированном сечении реакционной трубки при изменении времени реакции. В этом случае получаемое отношение сигнал/шум достаточно велико, чтобы можно было использовать простые приборы, причем с отбором пробы не возникает никаких осложнений. Этим методом проведено большое число важных исследований, особенно когда он сочетался с независимыми измерениями концентраций атомов и радикалов в той же системе, например, с помощью метода ЭПР; таким путем была изучена кинетика реакции  $O(^3P)$  с  $NH_3$  [51].

Установлено, что атомы N [72], O [73], H [74], Cl [198], Br [198] и F [41] в основном состоянии, находящиеся в пробах газа, взятых из реакционной трубки с помощью системы патрубков, можно регистрировать в ионном источнике масс-спектрометра. Обычно атомы образуются в результате частичной диссоциации исходного молекулярного газа. В этих случаях концентрацию атомов можно косвенно определять, наблюдая за уменьшением (при включении разряда) интенсивности пика, соответствующего массе определенной молекулы [75]. Этот метод применим к ионам, полученным обычным способом в результате столкновений с электронами энергии 80 эВ. Используя электроны с энергией 80 эВ и измеряя интенсивность пика с отношением  $m/e = 16$ , нелегко зарегистрировать такой атом, как  $O(^3P)$ , поскольку в масс-спектре  $O_2$  присутствует большое число ионов  $O^+$ . Если энергия электронов (поток которых должен быть достаточно монохроматичен) больше потенциала ионизации атома O, но меньше потенциала образования иона  $O^+$  из  $O_2$ , то интенсивность пика с отношением  $m/e = 16$  можно считать обусловлен-

ной только атомами кислорода. Использование моноэнергетических электронов с низкой энергией ( $< 15$  эВ) для получения масс-спектра радикалов подробно рассмотрено в работах [70, 76]. Основная трудность, связанная с использованием электронов с низкой энергией, — это их малое сечение столкновения, приводящее к низким значениям ионных токов и соответственно к недостаточно большой величине отношения сигнал/шум в детекторе.

Интенсивности пиков, соответствующих массам ионов исходных молекул, дают возможность определять относительные концентрации атомов. Если рекомбинация атомов между реакционной трубкой и ионным источником пренебрежимо мала, то этим путем можно непосредственно определять абсолютные концентрации атомов. Как правило, на практике такое условие выполнить невозможно, если только нет способа предохранить молекулы газовой пробы от соударений друг с другом. Такие бесстолкновительные системы отбора проб использовались в экспериментах: они состоят из серий газоотборных сопел, разделенных быстро откачиваемыми секциями, с помощью которых молекулярный пучок можно направить в источник ионов масс-анализатора. Увеличению интенсивности пучка в значительной степени способствует образование фронта ударной волны после того, как газ, расширяясь после первого газоотборного сопла, приобретает сверхзвуковую скорость. Это заметно коллимирует пучок. Второе сепарирующее сопло выделяет центральную часть этого пучка и направляет его в источник ионов [77]. К сожалению, конструктивные требования по объединению системы сверхзвуковых атомарных и молекулярных пучков с источником этих частиц, находящимся под низким давлением, таким, как струевая разрядная установка, трудновыполнимы. Поэтому во многих практически работающих установках используется обычная газоотборная система с эффузионным молекулярным пучком, в которой диаметр первого сопла не слишком велик по сравнению с длиной среднего пробега молекул. Фонер [70] показал, что можно добиться значительного увеличения чувствительности (отношения сигнал/шум), если такой пучок прерывается колеблющимся язычком, а ионный ток регистрируется с помощью фазочувствительного усилителя, соединенного с механическим модулятором. Система такого типа применялась для исследований радикалов  $\text{HO}_2$  [78].

Несмотря на аппаратную сложность масс-спектрометрического метода, с его помощью получают разнообразную информацию о кинетике элементарных реакций. Весьма успешно можно использовать простую систему неколлимированного пересекающегося молекулярного пучка, позволяющую производить определение продуктов первичных реакций фактически при отсут-

ствии столкновений между молекулами. После появления первого описания такой установки в работе Фонера [80] опубликовано несколько аналогичных исследований, включая исследование реакций атомов N и O с  $N_2H_4$  (рис. 4.5) [79]. Прямая ре-

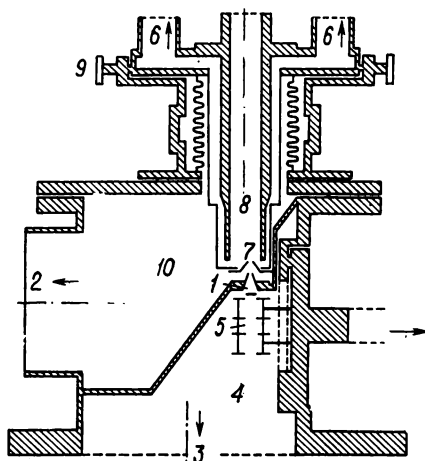
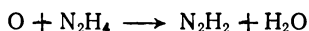


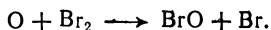
Рис. 4.5. Масс-спектрометрическое устройство для кинетических исследований в струевой разрядной установке [41].

1 — сепаратор; 2 — к двум диффузионным насосам производительностью по 250 л/с; 3 — к диффузионному насосу производительностью 700 л/с; 4 — высоковакуумная камера, откачиваемая насосом 3 до  $10^{-8}$  мм рт. ст.; 5 — источник ионов; 6 — к насосу реакционной трубки; 7 — отверстие в кварцевом наконечнике диаметром 0,2 мм; 8 — струевая система; 9 — регулировочные болты; 10 — промежуточная вакуумная камера, откачиваемая насосом 2 до  $5 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст.

гистрация первичных продуктов этих реакций показала, что для процесса

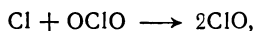
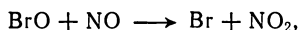
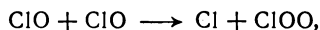


ими являются  $N_2H_2$  и  $H_2O$  [79]. Реакция O с  $Br_2$  дает радикал  $BrO$  [198]:



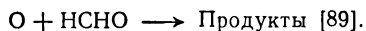
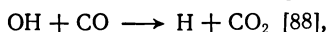
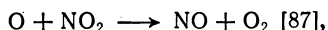
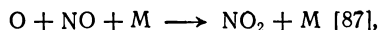
Развитием метода является использование реакции фотоионизации вместо электронного удара для осуществления процесса разделения ионизирующихся частиц с различными потенциалами ионизации. Применение для фотоионизации излучения резонансной линии в области вакуумного ультрафиолета дает возможность получить интенсивные пучки фотонов и ионов с хорошим отделением продуктов от фона [199, 200], что, в частности, ценно для идентификации углеводородных радикалов, таких, как радикал  $C_2HO$ , — основной первичный продукт в реакции  $O + C_2H_2$  [199].

Для регистрации до сих пор не обнаруженного в газовой фазе радикала FO ( $F + O_3 \rightarrow FO + O_2$ ), радикалов ClO и BrO, а также для измерения констант скоростей ряда элементарных реакций, включающих радикалы ClO и BrO,

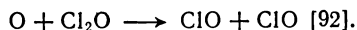
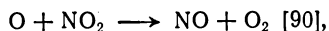
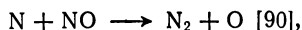


Клайн и Ватсон использовали систему впуска газовой пробы с двумя маленькими отверстиями и с немодулированным пучком частиц [198]. Подобную систему применяли Вагнер и др. [201] для кинетических исследований реакций с участием радикала FO и атома F, а также для исследования реакции  $O + H_2 \rightarrow OH + H$  при переменной температуре [22в].

В струевых разрядных установках проведены кинетические исследования атомарных и радикальных реакций с отбором газовой пробы через однокамерное устройство с отверстием маленького диаметра и с использованием обычного масс-спектрометра, снабженного ионным источником открытой конструкции. В этом случае для оценки стехиометрии процесса и конечной точки атомарной реакции титрования атомы можно регистрировать или непосредственно с помощью электронов низкой энергии, или косвенно с помощью масс-спектрометра. Последняя операция позволяет производить прямую и простую калибровку интенсивностей пиков с различными отношениями *m/e*. Этот метод использовался в лаборатории Херрона для измерения констант скоростей реакций с помощью масс-спектрометра с углом разведения реагентов в 60°:

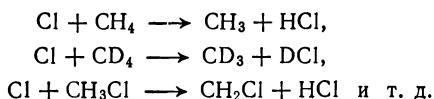


Филлипс и Шифф применяли масс-спектрометр с углом разведения реагентов в 90° для кинетического исследования элементарных реакций

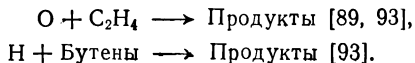


Клайн и Уолкер [183] использовали малогабаритный квадрупольный масс-спектрометр для измерения констант скоростей сле-

дующих реакций:



Исследовались также другие реакции:



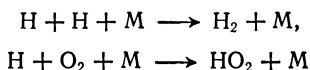
#### 4.2.12. ТЕПЛОВЫЕ МЕТОДЫ

Процесс выделения тепла в реакции рекомбинации атомов на каталитической поверхности использовался в течение многих лет для обнаружения и измерения концентрации атомов с помощью термопар и калориметров. Поскольку тепло может выделяться при рекомбинации любых атомов или радикалов, этот метод не обладает избирательностью к реагентам какого-то одного вида и его применение ограничивается относительно простыми системами с несколькими активными частицами. В частности, скорость гетерогенной рекомбинации атомов H и O исследовалась в работе [94] с использованием термопарного датчика и косвенного метода Смита [95].

Широко используется изотермический калориметр [96], работающий благодаря выделению тепла и нашедший применение в исследованиях кинетики гомогенной рекомбинации атомов. Калориметр представляет собой одно плечо простой мостиковой схемы постоянного тока. В отсутствие разряда через проволочку калориметра, которая имеет сопротивление  $R_1$ , соответствующее температуре  $T_1$ , пропускается ток известной величины. После включения разряда ток через мостиковую схему уменьшается до тех пор, пока  $R_1$  не достигнет прежней величины. Разница в мощностях протекающего тока при включенном разряде и без него равна скорости передачи тепла проволочке за счет рекомбинации атомов. Абсолютные значения скоростей подачи атомов (и, следовательно, концентраций)  $F$  получаются из простого соотношения  $F = W/H$ , где  $W$  — мощность, выделяющаяся на проволочке калориметра в изотермических условиях, а  $H$  — теплота рекомбинации атомов. Применение этого соотношения предполагает выполнение следующих условий: 1) все атомы рекомбинируют на поверхности калориметра, 2) продукты рекомбинации, десорбирующиеся с калориметра, не обладают избытком колебательной или электронной энергии и 3) теплопроводность окружающего калориметр газа не меняется при включении разряда. Последним условием можно пренебречь при



низких концентрациях атомов. Невыполнение второго условия, судя по изученным до настоящего времени системам, не вносит серьезных ошибок в измерения. Выполнимость первого условия гарантировать трудно, и наблюдающиеся различия в эффективности каталитической поверхности, возможно, объясняются тем, что с помощью теплового метода проведено относительно небольшое число исследований. При изучении реакций



для внесения поправки на эффективность поверхности первого калориметра, которая меньше единицы, разработано устройство из двух последовательно соединенных калориметров [97]. Кроме того, рекомбинация  $\text{H} + \text{H} + \text{M}$  была исследована с помощью изотермического калориметра [202]. По существу, этот метод обеспечил первоначальный эталон для измерений концентрации атомов, используя который можно было производить калибровку других методов, например метода химического титрования атомов водорода по излучению  $\text{HNO}$  [31] и  $\text{NO}_2$  [22].

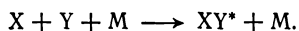
Измерения концентраций атомов галогенов [16] выполнены с помощью изотермического проволочного калориметра, в котором вместо сплава  $\text{Pt} - \text{Rh}$ , применяемого при измерении концентрации атомов водорода [97], использовалась никелевая поверхность. В некоторых случаях при регистрации атомов галогенов возникают трудности, связанные с коррозией никелевой проволочки [38]. Изотермический калориметр с металлической поверхностью, покрытой окисью кобальта, применялся также для измерений относительной концентрации атомов кислорода [98] и метастабильных электронно-возбужденных синглетных молекул кислорода [99].

#### **4.3. ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ РЕАКЦИИ: ОБМЕН ЭНЕРГИЕЙ И КИНЕТИКА ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ**

Излучение света в ходе экзотермических реакций атомов и простых радикалов наиболее вероятно при низких давлениях газа в разряде. Чаще всего приходится встречаться с двумя типами возбужденных состояний: 1) электронно-возбужденными и 2) колебательно- (т. е. неравновесно) возбужденными частицами в основном электронном состоянии. Реакции, приводящие к первому типу возбуждения, рассмотрены в обзорной работе, опубликованной в 1968 г. [11].

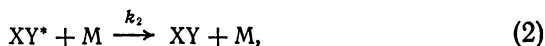
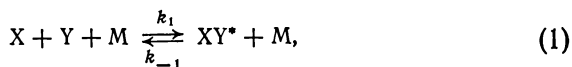
#### 4.3.1. ЭЛЕКТРОННОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ В РЕАКЦИЯХ АТОМАРНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА

В настоящее время известен вполне определенный класс реакций, в которых образуются электронно-возбужденные частицы. К ним относятся все процессы атомарной рекомбинации третьего порядка:



Частицы  $X$  и  $Y$ , принимающие участие в таких реакциях, могут быть либо атомами, либо одна из них ( $Y$ ) может быть молекулой. Характерные времена процессов радиационного свечения и тушения электронного возбуждения молекулы  $XY^*$  много меньше временного масштаба потока газа в разряде, поэтому благодаря элементарным стадиям, включающим возбужденные состояния, квазистационарные концентрации этих молекул достигаются очень быстро.

Упрощенная схема такого процесса может быть представлена следующими элементарными стадиями:



Приведенная схема служит основой для описания многих систем, которые исследовались до настоящего времени. Детали этого механизма обычно сложны для кинетического описания процесса.

Квазистационарный анализ этой схемы приводит к зависимости интенсивности ( $I$ ) хемилюминесцентного свечения от комбинации констант скоростей рекомбинации ( $k_1$ ), диссоциации возбужденной молекулы ( $k_{-1}$ ), тушения электронного возбуждения ( $k_2$ ) и излучения ( $k_3$ ):

$$I = k_1 k_3 [X] [Y] [M] / (k_3 + k_2 [M] + k_{-1} [M]). \quad (I)$$

Если интенсивность  $I$  представляет собой полный поток квантов излучения, то перераспределением энергии между возбужденными состояниями за счет колебательной релаксации можно пренебречь. В предельном случае, когда  $k_3 \ll (k_2 + k_{-1}) [M]$ , что часто справедливо при проведении экспериментов в струевых условиях, получается более простое выражение:

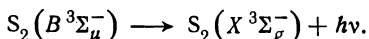
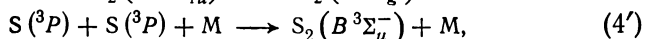
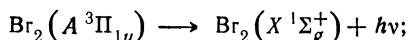
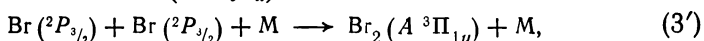
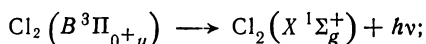
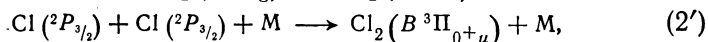
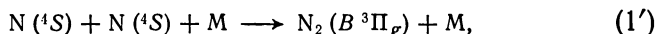
$$I = \{k_1 k_3 / (k_{-1} + k_2)\} [X] [Y]. \quad (II)$$

Кинетический анализ подобных хемилюминесцентных реакций обычно направлен на определение констант  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,

а также констант скоростей реакций, участвующих в образовании или расходовании молекулы  $XY^*$ . Такой анализ проводится в квазистационарном приближении и не ограничен временным разрешением, обусловленным осевым перемещением потока газа.

#### а) реакции рекомбинации одинаковых атомов

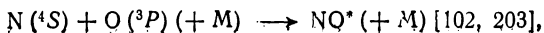
Простейшими хемилюминесцентными реакциями третьего порядка являются процессы рекомбинации двух идентичных атомов:



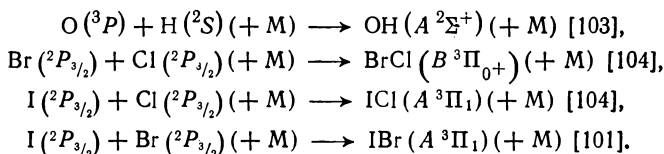
Среди этих реакций наиболее широко изучена рекомбинация атомов азота (1') [27]; в работах [35—37] приводятся также количественные данные по рекомбинации атомов хлора (2'). Кинетические исследования рекомбинации брома [реакция (3')] (его спектр послесвечения впервые изучен Гиббсом и Огрызло [100]) представляют собой сложную задачу вследствие заметного излучения молекул  $Br_2$  из состояния  $B^3\Pi_{0+u}$  наряду с излучением из состояния  $A^3\Pi_{1u}$  [101]. Данные по хемилюминесценции, сопровождающей рекомбинацию двух атомов серы  $S(^3P)$  [реакция (4')], опубликованы в работе [18]. Реакции  $O + O + M$  и  $N + N + M$  не приводят к образованию электронно-возбужденных состояний молекул  $O_2$  и  $N_2$  с разрешенными излучательными переходами в основное состояние.

#### б) гетероатомные реакции рекомбинации

Большой класс гетероатомных реакций рекомбинации исследован, вообще говоря, не полностью. Среди процессов, изученных в струевых разрядных установках и приводящих к электронному возбуждению молекул, в качестве примера можно назвать следующие:



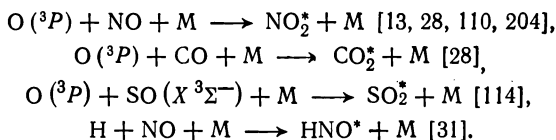
где  $\text{NO}^*$  может быть в нескольких возбужденных состояниях,



Количественные кинетические данные имеются только для рекомбинации атома  $\text{N}(^4S)$  с  $\text{O}(^3P)$ , которая, к сожалению, приводит к образованию многочисленных возбужденных состояний молекул  $\text{NO}$  [102].

### в) реакции рекомбинации атом + молекула

Экспериментальные задачи, связанные с изучением реакций первого порядка по концентрации атомов, обычно менее сложны, чем в рассмотренных выше случаях. Поэтому для таких процессов в настоящее время имеются наиболее полные кинетические данные:



В частности, реакция рекомбинации атома  $\text{O}$  с  $\text{NO}$  с образованием  $\text{NO}_2^*$  была предметом нескольких подробных кинетических исследований при широких изменениях экспериментальных условий.

Рассмотрим характер кинетической информации, получаемой при изучении хемилюминесценции в реакциях рекомбинации, на примере трех систем, которые в последнее время привлекали особое внимание исследователей:  $\text{N} + \text{N} + M$ ,  $\text{Cl} + \text{Cl} + M$  и  $\text{O} + \text{NO} + M$ .

### г) реакция $\text{N}(^4S) + \text{N}(^4S) + M$

Хорошо известно, что желтое свечение, сопровождающее рекомбинацию двух атомов азота в основном состоянии, состоит из полос, обусловленных селективным заселением колебательных уровней ( $0 \leq v' \leq 12$ ) первой положительной системы  $\text{N}_2(B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+)$ . В спектре послесвечения присутствуют также слабые полосы в инфракрасной области ( $B'^3\Sigma_u^- - B^3\Pi_g$ ) [27а], полосы в далекой ультрафиолетовой области Лаймана — Бёрджа — Хопфильда ( $a^1\Pi_g - X^1\Sigma_u^+$ ), обусловленные магнитно-дипольным переходом [105], и полосы запрещенного перехода  $a'^1\Sigma_u^- - X^1\Sigma_g^+$  [106].

Все возбужденные состояния этих переходов не коррелируют с основным состоянием ( $^4S + ^4S$ ) атомов азота.

Кинетика излучательного перехода  $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$  в спектре послесвечения азота рассмотрена Трашем [11, 276]. Интенсивность излучения  $I$  этих полос пропорциональна  $[N]^2$  и в чистом  $N_2$  в области давлений 1—10 мм рт. ст. не зависит от  $[M]$ . Установ-

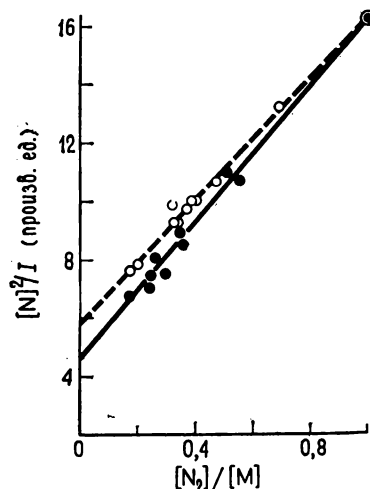


Рис. 4.6. Зависимость величины  $[N]^2/I$  от мольной доли  $N_2$  в аргоне (○) и гелии (●) при 298 К [276].

лено, что с увеличением давления от 0,25 до 1 мм рт. ст. квантовый выход излучения в рекомбинационном процессе уменьшается; это согласуется с величиной давления (0,25 мм рт. ст.), при котором интенсивность излучения состояния  $B^3\Pi_g$  в чистом  $N_2$  уменьшается вдвое [126]. Тот факт, что при давлениях выше 1 мм рт. ст. наблюдаемая интенсивность излучения  $I$  не зависит от  $[M]$ , обусловлен взаимной компенсацией двух процессов: зависимостью от  $[M]$  тримолекулярной рекомбинации и тушением электронно-возбужденных состояний на молекулах азота в основном состоянии ( $N_2 = M$ ); простой рекомбинацией двух атомов  $N(^4S)$  этот факт удовлетворительно объяснить невозможно. Интенсивность излучения увеличивалась при до-

бавлении инертного газа аргона или гелия; при этом в координатах  $[N]^2/I - [N_2]/[M]$  получена линейная зависимость Штерна—Фольмера (рис. 4.6).  
Анализируя все имеющиеся данные, Кемпбелл и Траш [276] предложили механизм послесвечения азота, в котором возбужденное состояние  $A^3\Sigma_u^+$  заселяется в результате реакции рекомбинации третьего порядка. Измерения абсолютной интенсивности послесвечения сопоставлены с результатами измерений эффективности тушения таким же образом, как это сделано на примере  $O + NO + M$ , и показано, что скорость образования молекул азота в состоянии  $A^3\Sigma_u^+$  составляет около 50% от полной скорости рекомбинации атомов азота. Распределение колебательной энергии в состоянии  $A^3\Sigma_u^+$  определяется процессом заселения, процессом вторичной диссоциации при столкновениях и колебательной релаксацией. Высказано предположение, что несколько процессов индуцированного столкновениями пересе-

чения термов  $A^3\Sigma_u^+$  и  $B^3\Pi_g$  ответственно за заселение состояния  $B^3\Pi_g$ . В опытах, где в качестве газа-разбавителя применялся  $N_2$ , наблюдаемое распределение колебательной энергии в состоянии  $B^3\Pi_g$  благодаря процессам электронного тушения близко к начальному распределению, тогда как для He и Ag это рас-

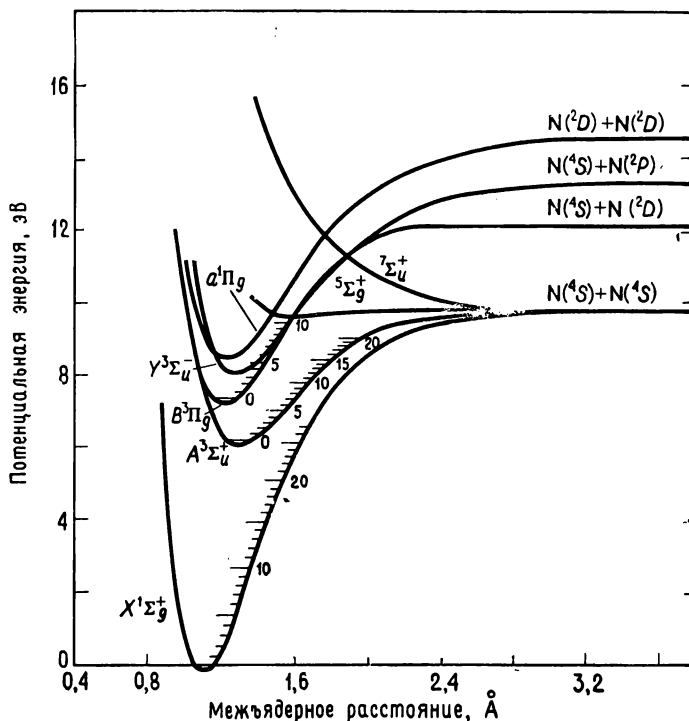


Рис. 4.7. Кривые потенциальной энергии  $N_2$  (Гильмор, 1965) [276].

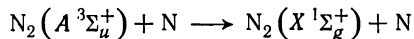
пределение изменяется в результате колебательной релаксации состояния  $B^3\Pi_g$ . Кривые потенциальной энергии  $N_2$  показаны на рис. 4.7.

Бенсон [107] привел доводы в пользу более ранней гипотезы, согласно которой состояние  $B^3\Pi_g$  заселяется благодаря пересечению с термом  $^5\Sigma_g^+$ , имеющим неглубокую потенциальную яму и образующимся непосредственно из основных состояний исходных атомов  $N(^4S) + N(^4S)$ . Показано, что большая вероятность ( $10^{-1} - 10^{-2}$ ) такого типа безызлучательных переходов, наблюдающихся в процессе преддиссоциации  $N_2$  [ $N_2(B^3\Pi_g) \rightleftharpoons N_2(^5\Sigma_g^+)$ ], обеспечивает равновесие между вращательными уровнями состояния  $B^3\Pi_g$  ( $v' = 12$ ) и свободными атомами  $N(^4S)$

без участия в этом процессе третьей частицы. Однако кинетические выводы из механизма Бенсона такие же, как и выводы Кемпбелла и Траша.

Излучательная рекомбинация атомов азота вновь исследовалась в области давлений  $(0,5—500) \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. в сосуде объемом 200 м<sup>3</sup> [192] и при высоких давлениях в струевых условиях [229]. При низких давлениях релаксация первичного распределения колебательной энергии образующихся возбужденных состояний  $B^3\Pi_g$  ( $v' = 13$ ) и  $a^1\Pi_g$  ( $v' = 6$ ) незначительна или пренебрежимо мала [192]. Предполагалось, что в этой области возбужденные состояния  $B$  и  $a$  возникают в результате рекомбинации двух атомов  $N(^4S) + N(^4S)$ , включающей процесс инверсной преддиссоциации через состояние  $^5\Sigma_g^+$  [192, 229].

В работе [276] пересмотрена возможность объяснения аномального протекания реакций активного азота с помощью химических реакций молекул  $N_2$  в метастабильном состоянии  $A^3\Sigma_u^+$ , которые присутствуют в продуктах разряда в  $N_2$ . Вообще имеется мало подтверждений важной роли этого состояния в реакциях активного азота, хотя считается, что при высоких давлениях (20—760 мм рт. ст.) скорость простой стадии



является определяющей в рекомбинации атомов азота [127].

#### д) реакция $Cl(^2P_{3/2}) + Cl(^2P_{3/2}) + M$

Кинетика излучательной рекомбинации атомов галогенов сложнее, чем кинетика послесвечения  $N_2$ . Отчасти это является следствием значительного заселения двух и более возбужденных состояний молекул галогенов [40, 101, 104]. Например, низко расположенное состояние  $^3\Pi$  молекулы  $Br_2$ , энергия уровней которого занимает промежуточное положение по отношению к состояниям, указанным в случаях (1') и (3'), расщепляется на ряд подсостояний  $0^+u$ ,  $0^-u$ ,  $1u$ ,  $2u$ , имеющих почти одинаковую энергию. В принципе некоторые из этих состояний в соответствии с правилом корреляции могут заселяться в процессе рекомбинации атомов. Однако известны только состояние  $^3\Pi_{0^+u}$ , коррелирующее с  $Br(^2P_{3/2}) + Br(^3P_{1/2})$ , и состояние  $^3\Pi_{1u}$ , коррелирующее с  $Br(^2P_{3/2}) + Br(^2P_{3/2})$ .

Спектр послесвечения  $Cl_2$  — самый простой среди спектров излучательной рекомбинации атомов галогенов, поскольку только одно состояние  $B^3\Pi_{0^+u}$  вносит существенный вклад в излучение [104]. Вполне возможно, что это состояние заселяется в результате пересечения с другим возбужденным состоянием (вероятно,  $^1\Pi_u$ ), коррелирующим с двумя атомами  $Cl$  в основном

состоянии  $^2P_{3/2}$ . Кинетика послесвечения  $\text{Cl}_2$  в газе-разбавителе  $\text{Ar}$  или  $\text{Cl}_2$  аппроксимируется эмпирическим соотношением

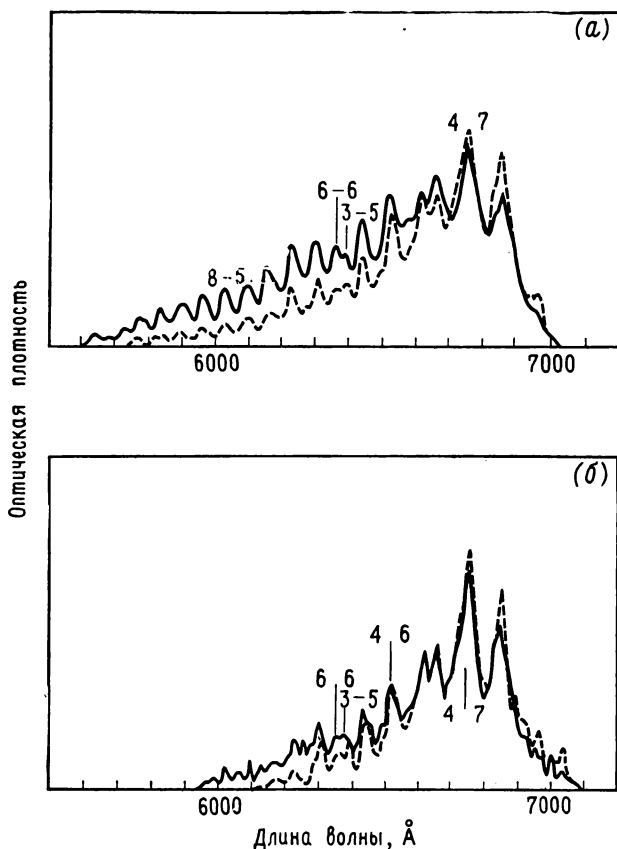


Рис. 4.8. Распределение интенсивности в спектре послесвечения  $\text{Cl}_2$  при разных концентрациях  $\text{Cl}$  и  $\text{M}$ . Спектры получены в аргоне (газ-разбавитель) при 298 К.

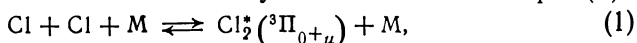
Показаны записи микроденситометра. Спад интенсивности в длинноволновой области спектра обусловлен незначительной чувствительностью фотоэмульсии к этим длинам волн.

	[Атом] ( $10^{-10}$ моль/ $\text{см}^3$ )	[M] ( $10^{-10}$ моль/ $\text{см}^3$ )
(а) $\text{Cl}_2 (^3\Pi_0 + u \rightarrow ^1\Sigma_g^+)$ сплошная линия, пунктир	12,0 2,4	1,40
(б) $\text{Cl}_2 (^3\Pi_0 + u \rightarrow ^1\Sigma_g^+)$ сплошная линия, пунктир	8,6	{ 0,48 4,70

$I_\lambda = I_{0\lambda}[\text{Cl}]^{n_\lambda}$  [38], где  $I_\lambda$  — интенсивность излучения на длине волны  $\lambda(\text{Å})$  и  $n_\lambda$  — параметр, уменьшающийся от 2 для излучения с уровней  $v' > 10$  (5200 Å) до 1 для самых низких колеба-



тельных уровней  $\nu' \sim 0$  (9600 Å) изученного возбужденного состояния (в предыдущих работах [36, 37] ошибочно предполагалось, что выполняется простейший закон  $I_\lambda = I_{0\lambda}[\text{Cl}]^2$ ). Качественно зависимость  $n_\lambda$  от  $\lambda$  характеризуется [38] смещением спектрального распределения в красную область спектра (излучение с нижних  $\nu'$ ) при  $[\text{Cl}] \rightarrow 0$  (рис. 4.8). Подобное красное смещение появляется и при увеличении полного давления  $[\text{M}]$  с использованием в качестве газа-разбавителя Ag и  $\text{Cl}_2$ . В таких условиях преобладает излучение с нижних колебательных уровней возбужденного состояния. Таким образом, полная интенсивность излучения со всех уровней возбужденного состояния  $\sum I_\lambda$  (основной член  $I_{9600}$ ) была вычислена с учетом поправки на излучение с верхних уровней. Кинетика полной интенсивности излучения описывается соотношением  $\sum I_\lambda = I_0 [\text{Cl}]^n$ , где  $2 > n > 1$ . Промежуточные значения  $n$  между 1 и 2 наводят на мысль о значительной дезактивации состояния  $\text{Cl}_2(^3\Pi_{0+u})$  в процессах первого порядка по концентрации атомов хлора, из которых наиболее существенным является тушение атомами хлора (3):



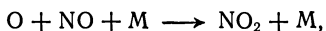
С другой стороны, результаты измерений показали, что в условиях экспериментов, проведенных в работе [38], скорость тушения на Ag или  $\text{Cl}_2$  [стадия (4)] незначительна. Как и следовало ожидать, зависимость  $\sum I_\lambda$  от  $[\text{M}]$  иллюстрирует тот факт, что реакция (1) в целом является реакцией третьего порядка [38, 154]. Данные Брауна и Огрызло [154], несмотря на то, что авторы считают необходимым ввести более сложный механизм для полного объяснения их результатов, в основном согласуются с данными Клайна и Стедмана [38].

Не так давно опубликованы результаты исследования кинетики заселения состояния  $B^3\Pi_{0+u}$  [62] и преобладающего состояния  $A^3\Pi_{1+u}$  [40] молекулы  $\text{Br}_2$ , образующейся в излучательной рекомбинации атомов  $\text{Br}(^2P_{1/2})$ . Для состояния  $A^3\Pi_{1+u}$  получены такие же результаты, как и для состояния  $^3\Pi_{0+u}$  молекулы  $\text{Cl}_2$ .

#### е) реакция $\text{O}(^3P) + \text{NO}(X^2\Pi) + \text{M}$

Желто-зеленый спектр свечения излучательной рекомбинации  $\text{O}$  с  $\text{NO}$  состоит из наблюдаемого континуума, на который наложены диффузные полосы [108]. Максимум интенсивности излучения этих полос хорошо соответствует максимуму поглощения

полос молекулы  $\text{NO}_2$  при 300 К [108]. Коротковолновая граница люминесценции при 3975 Å почти совпадает с энергией реакции



поэтому не удивительно, что образующиеся возбужденные частицы являются молекулами  $\text{NO}_2$ . Более того, можно непосредственно доказать, что эти частицы в действительности представляют собой электронно-возбужденное состояние  $\text{NO}_2$ , возможно состояние  $^2B_1$ , которое вместе с основным состоянием коррелирует с одним и тем же термом  $^2\Pi$  линейной конфигурации  $\text{NO}_2$  [11].

Хотя считалось, что по сравнению с другими реакциями реакция хемилюминесценции  $\text{O} + \text{NO}$  при давлении 1 мм рт. ст. является простым бимолекулярным процессом рекомбинации [109], согласно имеющимся экспериментальным данным, предпочтителен кинетический механизм третьего порядка [11, 110]. Такой механизм подтвержден при исследовании [13] кинетики излучения в области давлений  $(10\text{--}250) \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст., где показано, что интенсивность свечения начинает зависеть от давления ниже  $60 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. Хорошее согласие с этой величиной получено независимо в работе [110]. При давлениях выше  $60 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. двойная роль частицы М, участвующей как в рекомбинации, так и в тушении  $\text{NO}_2$ , приводит к независимости интенсивности излучения от [М]. Высказано предположение [13], что гибель атомов кислорода в результате быстрой диффузии при низких давлениях и рекомбинации на стенке, которой раньше пренебрегали [109], приводит к наблюдаемому [109] второму порядку реакции  $\text{O} + \text{NO} + \text{M}$ . Однако при достаточно низких давлениях (вплоть до  $0,1 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.) Беккер, Грот и Тран [204], используя сферический сосуд объемом 220 м<sup>3</sup>, убедительно показали протекание реакции рекомбинации как по третьему, так и второму порядку с преобладанием последней при давлениях ниже  $1 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.

Простой механизм, состоящий из реакций (1), (2) и (3) (плюс рекомбинация второго порядка при низких давлениях), совместно со стадиями колебательной дезактивации дает удовлетворительное описание реакции  $\text{O} + \text{NO} + \text{M}$  [28]. Поскольку возбужденное состояние  $\text{NO}_2$  в этом процессе такое же, как и при флуоресценции в процессе фотолиза  $\text{NO}_2$  [113], предполагается, что отношение констант скоростей излучения и тушения ( $k_3/k_2$ ), полученное в экспериментах по тушению флуоресценции, можно применить к системе  $\text{O} + \text{NO} + \text{M}$  [28]. Для такой системы уравнение (II) записывается в виде  $I = k_1 k_3 / (k_{-1} + k_2) [\text{O}][\text{NO}]$ . Совместное рассмотрение измеренной абсолютной величины комбинации констант  $I_0 = k_1 k_3 / (k_{-1} + k_2)$  и отношения  $k_3/k_2$  (по данным исследований флуоресценции) позволяет определить кон-

станту скорости ( $k_1^*$ ) образования  $\text{NO}_2$  через  $\text{NO}_2^* : k_1^*[\text{M}] = I_0(k_3 + k_2[\text{M}])/k_3$ . Такой подход показал, что в процессе тримолекулярной рекомбинации относительный вклад образования возбужденной  $\text{NO}_2^*$  в полную скорость образования всех состояний  $\text{NO}_2$  достигает единицы [111]. Аналогичные соображения [204] приводят к выводу о подобном, но более высоком относительном вкладе реакции с участием  $\text{NO}_2^*$ .

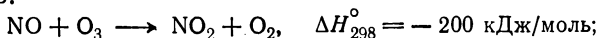
Кинетика излучательной рекомбинации  $\text{O} + \text{NO} + \text{M}$  изучена наиболее тщательно, и это особенно важно, поскольку измеренная абсолютная интенсивность свечения такой реакции [112] служит полезным актинометрическим стандартом для определения абсолютных интенсивностей других хемилюминесцентных процессов.

#### 4.3.2. ЭЛЕКТРОННОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ В БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЯХ

Хорошо установленных случаев излучения электронно-возбужденной молекулы, возникающей в бимолекулярной обменной реакции частиц в основных состояниях, известно чрезвычайно мало. С другой стороны, существует много бимолекулярных процессов обмена энергией электронного возбуждения с основным состоянием молекулы (разд. 4.4).

Для возникновения электронного возбуждения в ходе химической реакции частиц в основных состояниях необходимо, чтобы энергия реакции была достаточной для заселения состояний, которые допускаются поверхностями потенциальной энергии реакции; на корреляцию между реагентами и продуктами могут действовать запреты симметрии [11]. Это обстоятельство, по видимому, накладывает жесткие ограничения на ряд простых реакций, которые могут приводить к электронному возбуждению. Два случая, допускающих образование электронно-возбужденных продуктов, обсуждались Трашем [11] и будут кратко рассмотрены ниже.

Экзотермические реакции озона с  $\text{NO}$  и радикалом  $\text{SO}$  в основном состоянии  $X^3\Sigma^-$  приводят к электронному возбуждению продуктов:



В случае реакции  $\text{NO} + \text{O}_3$  вырождение, связанное с ненулевым угловым орбитальным моментом  $\text{NO}$ , разрешает две поверхности потенциальной энергии, которые непосредственно коррелируют с основным изгибным и электронно-возбужденным линейным состояниями  $\text{NO}_2$  [11]. Хотя образование возбужденной  $\text{NO}_2^*$  происходит с большой энергией активации (18 кДж/моль по сравне-

нию с 10 кДж/моль для основного состояния  $\text{NO}_2$ ), можно ожидать, что частотные факторы реакции, протекающей по обоим поверхностям, близки по величине [113].

Если нет поверхности потенциальной энергии, приводящей к излучательному состоянию, то такое состояние впоследствии может образоваться в результате безызлучательного перехода на поверхность, которая дает возбужденные продукты, появляющиеся в области переходного состояния. Считается, что такой случай имеет место в реакции  $\text{SO} + \text{O}_3$ , в которой наряду с основным состоянием  $\text{SO}_2$  обнаружены возбужденные состояния  $^3B_1$  и  $^1B$  [11, 114]. На основании этого в процессе образования электронно-возбужденных молекул  $\text{SO}_2$  следует ожидать большую энергию активации и меньший частотный фактор, чем при образовании  $\text{SO}_2$  в основном состоянии [114].

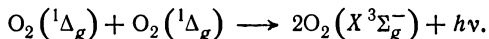
### 4.3.3. СИНГЛЕТНЫЙ КИСЛОРОД

Хорошо известны метастабильные относительно перехода в основное состояние  $X \Sigma_g^-$  низко расположенные электронно-возбужденные термы  $^1\Delta_g$  и  $^1\Sigma_g^+$  молекулы  $\text{O}_2$ , обладающие не только очень большим радиационным временем жизни ( $\sim 10$  с для  $^1\Sigma_g^+$ , 4000 с для  $^1\Delta_g$ ) [85], но и малыми сечениями тушения при столкновениях. Отсюда появляется возможность наблюдения таких частиц и изучения кинетики физических и химических процессов с их участием при использовании струевой разрядной методики. Обзор такого рода исследований можно найти, например, в работе [85].

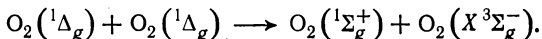
Регистрация  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  проводилась разными методами: тепловым зондом [123], фотометрией полосы (0, 0) электронного перехода  $^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$  в области 1,27 мкм, ЭПР-спектрометром [125], методами фотоионизации [128] и фотоэлектронной спектроскопии [205]. Благодаря достаточно интенсивной полосе (0, 0) системы  $^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$  при 7600 Å легче всего наблюдается состояние  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$ . Заметная концентрация  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  ( $\sim 10\%$ ) присутствует в продуктах микроволнового разряда в  $\text{O}_2$ , тогда как концентрация  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  составляет около 0,1 %.

Существует вполне определенная, хотя и небольшая, вероятность столкновения двух молекул кислорода в возбужденных синглетных состояниях. Оказывается, что такие столкновения приводят к излучению света при одновременной потере энергии двух возбужденных молекул; диффузные полосы этого излучения имеют максимум интенсивности вблизи 6340 и 7030 Å. Первоначально сообщалось [124а] о первом порядке интенсивности излучения ( $\lambda = 6340$  Å) по концентрации  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ , однако в настоящее время, по-видимому, ясно [124б, 129], что этот процесс,

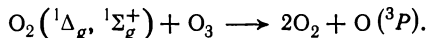
как и ожидалось, имеет второй порядок:



Синглетный кислород ( $^1\Delta_g$ ) вступает в некоторые новые химические реакции, которые обнаружены и изучены в струевых разрядных установках. В качестве одного из примеров таких реакций можно указать на процесс перераспределения энергии, приводящий к образованию  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$ :



Хотя в полученных значениях константы скорости этой реакции существуют расхождения, вероятно, правильным значением следует считать меньшую величину  $1 \cdot 10^6 \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  [85]. Другие реакции связаны с разложением озона, в ходе которого образуются атомы О в основном состоянии  $^3P$ ; они объясняют некоторые аномальные особенности кинетики рекомбинации атомов кислорода в продуктах разряда в  $\text{O}_2$ :



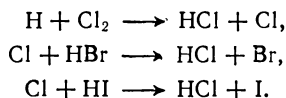
Изучены [85] также процессы тушения синглетного кислорода и обмена энергией электронного возбуждения с молекулой, способной к излучению света. Одним из примеров является возбуждение молекул  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  ( $B^3\Pi_{0+u} \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ ) и  $\text{BrF}$ ,  $\text{IF}$  ( $B^3\Pi_{0+}$ ) [206] при столкновении с  $\text{O}_2(^1\Delta_g, ^1\Sigma_g^+)$  в системах, содержащих рекомбинирующие атомы [130].

#### 4.3.4. КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ И ВРАЩАТЕЛЬНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ В БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЯХ

Хорошо известно, что быстрые экзотермические бимолекулярные реакции могут приводить к продуктам, первоначальное распределение энергии которых отличается от равновесного при температуре опыта  $T_0$ . Не строгое, но полезное описание такого распределения сводится к использованию вращательной и колебательной температур  $T_R$  и  $T_V$  (в предположении больцмановского распределения с температурами  $T_R$  и  $T_V$ ), имеющих значения  $T_R > T_0 < T_V$ . В первичных продуктах таких реакций может возникнуть полная инверсия заселенности по колебательным уровням. Это соответствует случаю, когда заселенность возбужденных колебательных уровней  $\theta(v)$  превышает заселенность основного состояния,  $\theta(v) > \theta(0)$ , и приводит к отрицательному значению  $T_V$ . Промежуточный случай — частичная инверсия — наблюдается также при  $T_V > 0$ ; поскольку вращательная релаксация происходит много быстрее, чем колебатель-

ная ( $T_R \sim T_0$ ), инверсия относительно переходов  $P(J)$  и  $R(J)$  в основное колебательное состояние существует для ограниченного набора вращательных квантовых чисел. Эффект усиления света, как и предсказывалось, наблюдался при полной или частичной инверсии [115]. Сильный лазерный эффект обнаружен при колебательно-вращательном излучении молекулы HF, возникающей в реакции  $H_2 + UF_6$  [116].

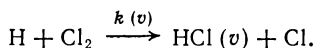
Условия колебательного возбуждения продуктов для разного типа элементарных реакций рассмотрены Поляни [117]. По-видимому, многие реакции приводят к колебательному, а не к электронному возбуждению молекулярных продуктов. Несколько таких реакций изучено в ряде фундаментальных исследований Поляни и его сотрудников с использованием модифицированного струевого разрядного метода. Эти реакции следующие:



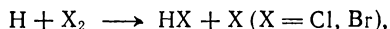
В каждом случае продукт реакции (HCl) является колебательно-возбужденным. Доля энергии реакции, идущая на колебательно-вращательное возбуждение HCl, больше при взаимодействии с атомом Cl, чем с более легким атомом H. Меньшая степень колебательного возбуждения в продуктах реакции  $H + Cl_2$  отчасти связана с тем, что легкий атом приближается к центру масс системы слишком быстро, вследствие чего энергия не может выделяться в фазе отталкивания двух атомов Cl, пока H и Cl находятся на значительном расстоянии [117].

Систематические экспериментальные исследования первичного распределения колебательной и вращательной энергий HCl в реакциях обмена простым атомом выполнены при низких давлениях струевой разрядной методикой. Заселенность уровней определялась по непосредственным измерениям интенсивности инфракрасного излучения HCl. В первом использованном методе I [118] скорость колебательной релаксации измерялась по спаду заселенности с расстоянием вдоль оси разрядной трубки большого диаметра, через которую при низких давлениях быстро пропускались продукты реакции. Начальные распределения определялись экстраполяцией заселенностей колебательных уровней к нулевому моменту времени. Во втором методе II релаксация замедлялась путем охлаждения стенок реактора до 77 К; при этом обеспечивалась эффективная дезактивация для любой соударяющейся молекулы HCl. Давление поддерживалось достаточно низким с той целью, чтобы средняя длина свободного пробега (10—100 см) была существенно больше диаметра реактора (15 см). Таким путем можно было непосредственно измерить первичное распределение энергии (рис. 4.9),

Оба экспериментальных метода [118] позволяют определить константы скоростей  $k(v)$  для заселения колебательных уровней  $v$ , например



Измерения заселенности колебательных уровней HCl, образующихся в реакциях типа



использовались для определения точных поверхностей потенциальной энергии и динамики столкновения, которые необходимы

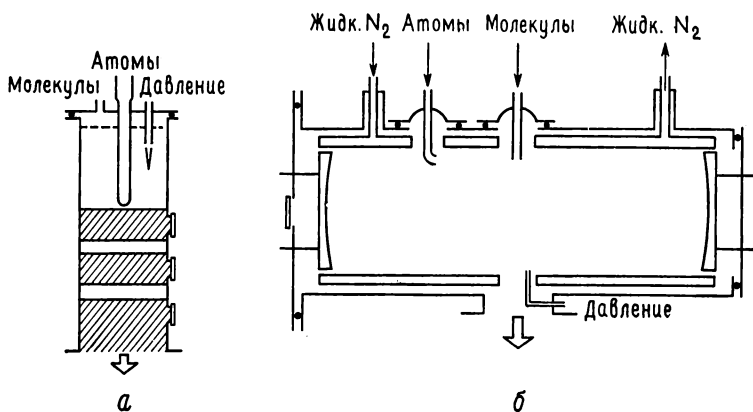
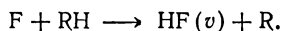


Рис. 4.9. а — Реакционный сосуд в методе I; заштрихованные области соответствуют участкам внутренней поверхности, покрытой золотом. б — Реакционный сосуд в методе II (в том же масштабе, что и а) [118].

при вычислениях траекторий [118]. Результаты расчетов для реакций  $\text{H} + \text{X}_2$  и  $\text{X} + \text{HX}$  ( $\text{X}, \text{Y}$  — атомы галогенов) показали, что большая доля энергии реакции приходится на колебательную степень свободы «новой» образующейся связи  $\text{H}-\text{Y}$ . Недавно измерены заселенности колебательных уровней молекул HCl и DCl, возникающих в реакциях атомов H и D с  $\text{SCl}_2$  и  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , а также атома H с  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Cl}_2\text{O}$  [141].

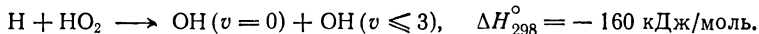
В элементарных экзотермических реакциях атомов  $\text{F}(^2P_{3/2})$  с водородсодержащими молекулами RH образуются колебательно-возбужденные молекулы  $\text{HF}(v)$ :



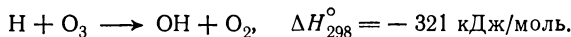
Подробные исследования обмена энергией между молекулами  $\text{HF}(v)$ , подобные экспериментам Поляни, описаны в работе [208].

**а) колебательное возбуждение радикала  $\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$** 

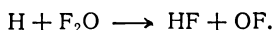
Инфракрасное излучение  $\text{OH}(\text{X}^2\Pi, v \leq 3)$  наблюдалось и анализировалось в работе [119], хотя детальные измерения скорости релаксации не были сделаны; источником радикалов служили последовательные реакции



Более значительное колебательное возбуждение  $\text{OH}$  (вплоть до  $v = 10$ ) обнаружено в реакции атомарного водорода с озоном в струевой разрядной установке при давлениях порядка 1 мм рт. ст.:



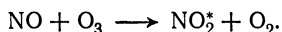
Подобное излучение  $\text{HF}(v \leq 10)$  при таких же условиях [198] и при более низких давлениях [207] наблюдалось в реакции



Для возбужденных радикалов  $\text{OH}$ , возникающих в реакции  $\text{H} + \text{O}_3$ , в предположении пропорциональности вероятностей дезактивации при столкновении и излучении, проведены расчеты распределения энергии по колебательным уровням [121]. Эта модель подразумевает достаточное первоначальное заселение всех колебательных уровней с  $v \leq 9$ .

**б) колебательное возбуждение молекул  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$** 

Обобщение методики инфракрасного излучения Поляни на случай многоатомных молекул затруднительно, так как спектральный состав излучения молекулы сильно усложняется. Однако для молекулы  $\text{NO}_2$  обнаружено как электронное, так и колебательное возбуждение в реакции [122]



По-видимому, непосредственное заселение высоких колебательных уровней основного состояния сначала не соответствует начальному распределению колебательной энергии образующейся  $\text{NO}_2$ . Показано [122], что колебательно-возбужденные молекулы  $\text{NO}_2^*$  преимущественно возникают из электронно-возбужденных молекул  $\text{NO}_2^*$  при излучении или в процессе тушения при столкновениях. Приводятся данные о влиянии на скорость колебательной релаксации молекул  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{CO}_2$  [122].



Очень сильное колебательное возбуждение  $N_2O$  наблюдалось в быстрой реакции  $N + NO_2 \rightarrow N_2O + O$ ; около 37% выделяющейся в этой реакции энергии приходится на колебания  $N_2O$  [131].

#### 4.4. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ РЕАКЦИЙ

Преждем чем закончить описание информации, полученной при исследовании хемилюминесцентных реакций в струевых разрядных установках, уместно отметить все более широкое применение этого метода при изучении энергетических уровней простых молекул и радикалов.

##### 4.4.1. МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

В принципе возбуждение какого-либо молекулярного состояния или состояний, например таких, которые наблюдаются в хемилюминесцентных реакциях, представляет собой идеальный источник для спектроскопических исследований высокого разрешения; почти совсем не существует наложения нежелательных спектров, а переходы обычно происходят в пределах широкой области колебательных уровней возбужденных состояний, которые часто недоступны для поглощения из основного электронного состояния. Однако слабая интенсивность хемилюминесценции приводит к трудностям в регистрации спектра с высоким разрешением, необходимым для точных измерений энергии колебательных и вращательных уровней. Тем не менее в настоящее время имеются два перспективных метода для облегчения таких исследований. В первом с целью увеличения полезного светового потока источника применяются лазерные материалы, такие, как многослойный диэлектрик, в качестве зеркального покрытия с очень высокой отражающей способностью ( $\leq 99,99\%$ ). Второй связан с использованием усовершенствованных методов регистрации при помощи фотоэлектрических приемников. Счетчик фотонов, применяемый отдельно или вместе с фазочувствительным усилителем и объединенный с фотоумножителем, который имеет хорошее отношение сигнал/шум, дает большие преимущества в чувствительности. Кроме того, существуют электронно-оптические преобразователи с высоким коэффициентом усиления и удовлетворительным временным разрешением.

Однако в настоящее время фактически все спектроскопические исследования хемилюминесцентных реакций в струевых установках проведены в условиях, которые не удовлетворяют идеальному критерию достаточно полного разрешения вращательного спектра. Обычно слабая интенсивность свечения источ-

ника приводила к тому, что многие спектроскопические исследования выполнялись фотографическим способом при использовании спектрографа с хорошей светосилой. Стандартные призмленные и дифракционные спектрографы с умеренным и большим фокусным расстоянием ( $\geq 1$  м) в основном непригодны, так как обладают малой апертурой и небольшой дисперсией, вследствие чего выходная интенсивность свечения недостаточна. Для регистрации хемилюминесцентных спектров вполне подходят приборы, предназначенные для изучения комбинационного рассеяния и астрофизических исследований. Басс и Кесслер [132] описали дифракционный спектрограф с большой апертурой для видимой и ближней инфракрасной области спектра, сконструированный на основе стандартного спектрального прибора. Этот спектрограф успешно применялся в лаборатории Бройда [133] и сравнительно недавно в лаборатории автора. В последнем случае спектрограф имел коллиматорный ( $f/4,5$ ) и камерный ( $f/1,5$ ) объективы, которые обеспечивали значительное пространственное изображение, и камеру с зеркалом и объективом. Как установлено, для инфракрасной области (3,5 мкм) вполне пригодна дифракционная решетка с 300 линиями в 1 мм, которая обеспечивает необходимый порядок спектра (и, следовательно, длины волн) без дополнительного изменения решетки.

#### 4.4.2. СИСТЕМА $^3\text{P}_0 + \text{X}^1\Sigma^+ \text{ МОЛЕКУЛЫ } \text{BrCl}$

Как уже было указано, важное преимущество хемилюминесценции как источника спектра состоит в том, что в спектре хемилюминесценции часто отсутствует перекрывание систем многих полос, которое с трудом поддается анализу. Один пример, где это преимущество имело решающее значение, связан с распознаванием видимой системы полос  $\text{BrCl}$  [104]. Протяженная система полос, оттененных в синюю часть спектра, наблюдалась при помощи спектрографа Басса — Кесслера в области от 6750 и по крайней мере до 9500 Å и обусловлена атомами  $\text{Br}(^2P_{3/2})$  и  $\text{Cl}(^2P_{3/2})$  или возникающими в ходе цепной реакции молекулами двуокиси брома и хлора [104]. Многие из полос представляли собой хорошо разделенные слабые полосы, границы которых по отношению к основным полосам лежали в более длинноволновой области спектра. При отождествлении интенсивных и слабых полос, обусловленных молекулами, содержащими  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$  соответственно, экспериментально найдено, что величины изотопного расщепления границ полос подтверждают принадлежность их к молекуле  $\text{BrCl}$ . Изотопное расщепление  $^{79}\text{Br}$  и  $^{81}\text{Br}$  наблюдается с трудом вследствие малого различия в приведенных массах таких частиц. На основании величин изотопного расщепления определены также колебательные переходы как

основного ( $X^1\Sigma^+$ ), так и возбужденных состояний, удовлетворяющих правилу отбора:  $\pm 1$  для  $v''$ ,  $\pm 2$  для  $v'$ ; кроме того, измерены колебательные постоянные ( $\text{см}^{-1}$ ):  $\omega_e = 243 \pm 3$ ,  $\omega_e x_e = 6,7 \pm \pm 0,2$ . Самый высокий наблюдаемый колебательный уровень  $v' = 8$  возбужденного состояния лежит на  $18\,153\text{ см}^{-1}$  выше

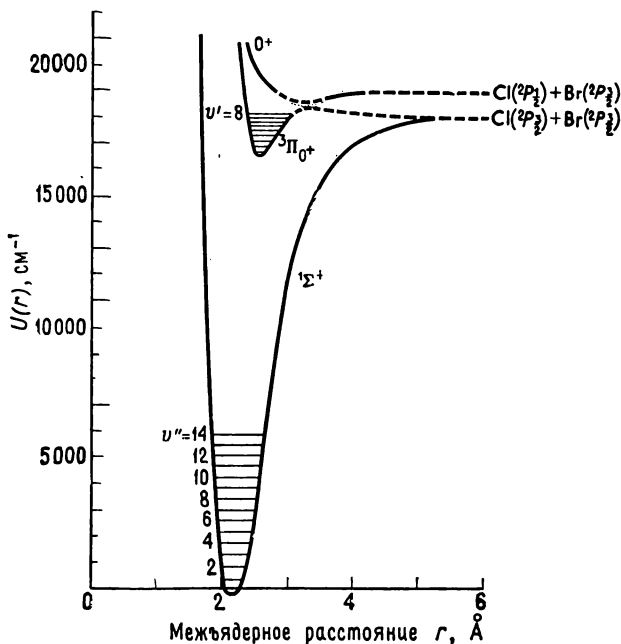


Рис. 4.10. Функции потенциальной энергии Морзе для молекулы BrgCl.

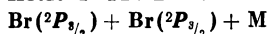
Пунктир показывает примерное положение ненаблюдаемых состояний [104]. Межъядерное расстояние  $r_0''$  молекулы BrgCl в основном состоянии  $^1\Sigma^+$  получено методом микроволновой спектроскопии (Смит, Тидвелл, Вильямс, 1950).

уровня  $v'' = 0$  основного состояния  $X^1\Sigma^+$ . Поскольку энергия диссоциации из состояния  $X^1\Sigma^+$  на атомы  $\text{Br}(^2P_{1/2}) + \text{Cl}(^2P_{1/2})$  составляет  $18\,007 \pm 50\text{ см}^{-1}$ , возбужденное состояние не может коррелировать с основным состоянием атомов, исключая точки в максимуме потенциальной энергии (рис. 4.10). Таким образом, установлено [104], что возбужденным состоянием является  $^3\Pi_0^+$ , потому что это состояние допускает диссоциацию на  $\text{Br}(^2P_{1/2}) + \text{Cl}(^2P_{1/2})$  или, возможно, на  $\text{Br}(^2P_{1/2}) + \text{Cl}(^2P_{3/2})$ .

Впоследствии та же самая система полос молекулы BrgCl была обнаружена [134] в поглощении на большой длине пути (8 м) в смесях хлора и брома, нагретых до  $50^\circ\text{C}$ . Для того чтобы уменьшить перекрывание полос  $\text{Br}_2$  и  $\text{Cl}_2$ , необходимо очень тщательно выбрать условия, поэтому не удивительно, что полосы

$\text{BrCl}$  ранее в поглощении не наблюдались. Анализ нескольких полос поглощения  $\text{BrCl}$  при высоком спектральном разрешении [134] подтвердил правильность отождествления возбужденного состояния с состоянием  $^3\Pi_0+$  и правильность системы колебательных уровней, найденных при изучении хемилюминесцентных эмиссионных спектров низкого разрешения.

#### 4.4.3. ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ



Другим примером целесообразности использования спектров низкого разрешения в исследовании энергетических уровней простых молекул является спектр послесвечения брома.

Гиббс и Огрызло [100] впервые описали полосатый спектр люминесценции в красной и ближней инфракрасной областях, который появлялся в микроволновом разряде в процессе рекомбинации атомов  $\text{Br}$  в основном состоянии  $^2P_{3/2}$ . Полосы  $\nu' \leq 3$ , обусловленные переходом  $B^3\Pi_{0+u} - X^1\Sigma_g^+$  молекулы  $\text{Br}_2$ , находились в конце коротковолновой области спектра вместе с несколькими неидентифицированными полосами с большей длиной волны. Клайн и Коксон [101] наблюдали тот же самый спектр и пришли к заключению, что, кроме слабых полос  $B^3\Pi_{0+u}$ , он включает более интенсивные полосы, принадлежащие системе  $A^3\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$  молекулы  $\text{Br}_2$ . Эта система очень широкая и занимает область от 6450 вплоть до 9800 Å. Многие границы полос были такими же, как и полосы поглощения  $\text{Br}_2$ , отнесенные Дербиширом к «крайне красной системе»  $A - X$ . Для более длинных волн расхождение между границами полос поглощения и излучения постепенно увеличивается. Это отклонение указывает на необходимость пересмотра колебательных переходов этих полос поглощения. Эмиссионные полосы включают переходы с более низких колебательных уровней возбужденного состояния ( $\nu' \geq 1$ ), чем наблюдалось в поглощении ( $\nu' \geq 6$ ), и позволяют, таким образом, надежнее оценить колебательные постоянные состояния  $A^3\Pi_u$ . Анализ системы  $A - X$  в спектре послесвечения брома, проведенный с помощью прибора с высоким разрешением, должен дать легко интерпретируемые данные, которые нельзя получить из спектра поглощения  $\text{Br}_2$ , поскольку в нем слабая полоса  $A - X$  сильно перекрывается более интенсивной системой  $B^3\Pi_{0+u} - X^1\Sigma_g^+$ .

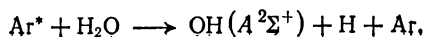
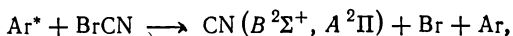
Показано [62], что при исследовании слабых полос  $B - X$  в спектре послесвечения брома с использованием прибора с более высоким спектральным разрешением в этой системе имеют место заметные переходы с колебательных уровней вплоть до

$v' = 9$  состояния  $B$  молекул  $\text{Br}_2$  [62]. Энергия двух атомов брома в состоянии  $^2P_{3/2}$  при 300 К немного выше энергии уровня  $v' = 1$  возбужденного состояния  $B^3\Pi_{0+u}$ . Неожиданное появление полос, относящихся к переходам с уровней  $v' \leq 9$ , вызвано увеличением интенсивности излучения с этих слабо заселенных при 300 К уровней. Последнее обусловлено быстрым возрастанием множителей Франка — Кондона с ростом номера уровня  $v'$  в данном спектральном диапазоне [62].

#### 4.4.4. ВОЗБУЖДЕНИЕ ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ С МЕТАСТАБИЛЬНЫМИ АТОМАМИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Новое и перспективное направление струевой разрядной методики (в основном разработанное в лаборатории Сетсера) состоит в том, что возбуждение молекул осуществляется при столкновении с потоком возбужденных атомов  $\text{Ag}(^3P_{2,0})$ , полученных в слабом разряде постоянного тока [135, 136, 209]. Метод пригоден как для изучения кинетики обмена энергией в стационарных условиях, так и для спектроскопических исследований. Переходы из состояний  $^3P_2$  и  $^3P_0$  в основное состояние  $\text{Ag}$  запрещены, поэтому эти атомные состояния метастабильны и существуют в течение нескольких миллисекунд; они возникают в быстром потоке газа через тлеющий разряд с полым катодом и составляют примерно 0,01% от полной концентрации  $\text{Ag}$  в потоке. Оба состояния  $^3P_2$  и  $^3P_0$ , имеющие энергию возбуждения 93 144 и 94 554  $\text{см}^{-1}$  соответственно, наблюдаются в поглощении при использовании указанного выше метода [137] ( $\text{Ag}$  в состоянии  $^3P_2$  регистрируется также методом ЭПР [219]). Устройства, используемые в исследованиях с метастабильными атомами  $\text{Ag}$ , показаны на рис. 4.11. Аналогично получают также метастабильные атомы  $\text{He}$  с еще большей энергией. Метастабильные атомы  $\text{Kr}$  и  $\text{Xe}$  с меньшей энергией, чем  $\text{Ag}$ , можно получать в процессе обмена энергией с возбужденными атомами  $\text{Ag}(^3P_{2,0})$  в потоке газа, где криптон или ксенон присутствуют в качестве добавок [139].

Метастабильный атом  $\text{Ag}(^3P_{2,0})$  обладает достаточной энергией возбуждения (в среднем 1121 кДж/моль), чтобы при столкновении привести к разрыву любой химической связи. Следовательно, после соударения с такими атомами многие молекулы возбуждаются и диссоциируют с образованием электронно-возбужденных молекулярных фрагментов. Такой случай реализуется при соударении со сложной молекулой, содержащей группы  $\text{CN}$  и  $\text{OH}$  [136], например



Эмиссионные спектры образующихся электронно-возбужденных радикалов приводят к характерным диффузионным пламенам, которые наблюдаются в области, где смешиваются потоки  $\text{Ag}^*$  и реагирующей молекулы (рис. 4.11). Для  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}$ , которые имеют большую энергию диссоциации, соударение с  $\text{Ag}^*$  не вызывает диссоциацию, а переданная энергия идет на электронное возбуждение этих молекул. Стационарное распределение энергии молекул  $\text{N}_2$  [137] и  $\text{CO}$ , возбужденных при соударении с  $\text{Ag}^*$ , подробно исследовано. Как и ожидалось, для большинства переходов при давлении 0,5 мм рт. ст. в пределах радиационного времени жизни скорость вращательной (или колебательной) релаксации незначительна. Таким образом, наблюдаемое распределение энергии соответствует распределению, которым характеризуются молекулы после столкновения с  $\text{Ag}^*$  в начальный момент времени. В некоторых случаях изучение зависимости распределения вращательной энергии от полного давления дает возможность определить скорости вращательной релаксации различных состояний, например состояния  $\text{C}^3\Pi_u$  молекулы  $\text{N}_2$  [137].

Для некоторых эмиссионных спектров, возникающих при столкновении молекул с  $\text{Ag}^*$ , применима спектроскопия высокого разрешения, хотя слабая интенсивность свечения создает большие методические трудности. Такое исследование проведено для возбужденного  $\text{N}_2$ , который обладает излучательными переходами  $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g \rightarrow \text{A}^3\Sigma_u^+ \rightarrow \text{X}^1\Sigma_g^+$ . Состояния  $\text{C}^3\Pi_u$  и  $\text{B}^3\Pi_g$

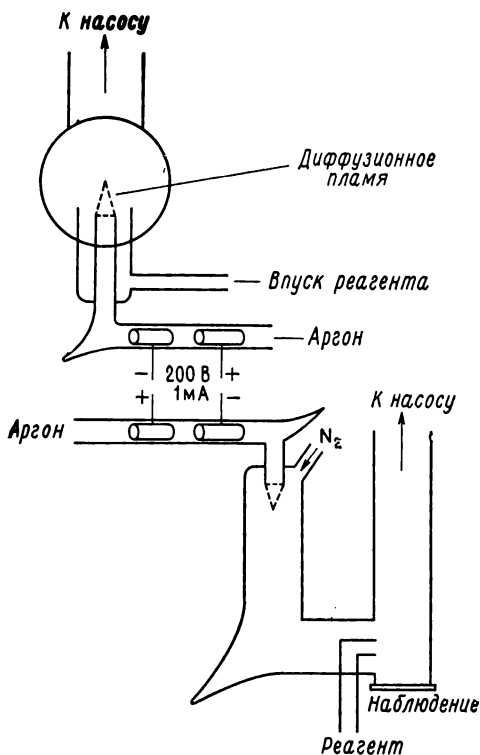


Рис. 4.11. Устройство для исследований в потоке метастабильных атомов аргона (верхний рисунок). На нижнем рисунке показано устройство для изучения молекул  $\text{N}_2$  ( $\text{A}^3\Sigma_u^+$ ), образующихся в реакции  $\text{Ag}^* + \text{N}_2$  [137].

образуются по независимым каналам, а состояние  $A^3\Sigma_u^+$  заселяется в результате каскадного излучения и тушения с более высоких уровней. Вторая положительная система  $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$  молекулы  $N_2$  обнаруживает необычно сильные изменения интенсивности во вращательной структуре (рис. 4.12), которые указывают на аномальное начальное распределение вращательной

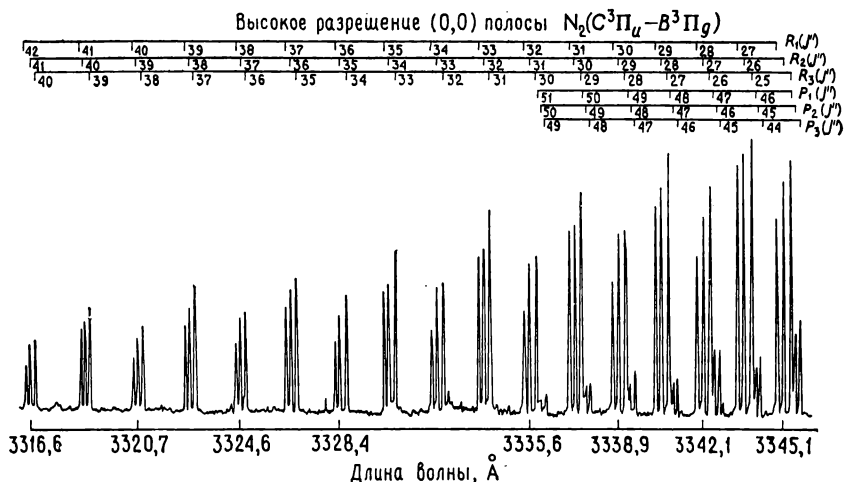


Рис. 4.12. Вращательная структура (0,0) полосы  $N_2(C^3\Pi_u - B^3\Pi_g)$ , возбужденной в реакции  $Ag^* + N_2$ . В пределах ветвей заметно аномальное чередование интенсивности [137].

энергии состояния  $C^3\Pi_u$ . Эти изменения характеризуются следующими экспериментальными особенностями: (1) заселение высоких вращательных уровней, т. е.  $N' \leq 54$  для уровня  $v' = 0$ ; (2) чередование интенсивности излучения относительно четных и нечетных вращательных (четных и нечетных  $N'$ ) триплетных уровней; (3) неодинаковые интенсивности, обусловленные вращательными подуровнями, относящимися к случаю связи  $a$  по Гунду:  $^3\Pi_2$ ,  $^3\Pi_1$ ,  $^3\Pi_0$ ; (4) аномальное чередование интенсивности в пределах  $\Lambda$ -дублетов данной вращательной линии [137]. Для объяснения этого необычного распределения предложено несколько интересных гипотез [137]; в частности, объяснение чередования интенсивности в случаях (2)—(4) кажется достаточно убедительным. Для объяснения аномального начального распределения вращательной энергии состояния  $C^3\Pi_u$  молекулы  $N_2$  в случае (1) можно удовлетворительно применить обычную динамическую модель простого столкновения. Согласно этой модели, энергия и угловой момент количества движения в процессе столкновения сохраняются. Из закона сохранения углового мо-

мента количества движения следует, что параметр соударения  $b^*$ ) имеет широкий интервал значений, которым соответствует большая совокупность вращательных состояний [137]. Такой же интервал параметров соударения, очевидно, существует и в случае образования  $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$  в процессе  $\text{Ag}^* + \text{H}_2\text{O}$ . Энергию и массу соударяющихся атомов можно изменить, если вместо  $\text{Ag}^*$  использовать  $\text{Kr}^*$  и  $\text{Xe}^*$ . Таким образом, можно определить зависимость начального распределения энергии от этих параметров и природы соударяющей частицы (например, используя электроны или излучение резонансных линий Ag, Kr, Xe, которые могут иметь такую же энергию).

Дальнейший интересный аспект применения методики метастабильных атомов связан с образованием возбужденных молекул  $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$  без примесей атомов азота, которые неизменно присутствуют в продуктах обычного микроволнового радиочастотного разряда в азоте. Этим способом изучены процессы обмена энергией с участием молекул  $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$  [140].

В результате ионизации Пеннинга метастабильным  $\text{He}(2^3S_1)$  наблюдалось [212] возбуждение молекулярных ионов, таких, как  $\text{O}_2^+(A^2\Pi_u)$  и  $\text{HBr}^+(A^2\Sigma^+)$ ; вероятно, в процессах такого типа нетрудно будет получить много новых состояний ионов.

Описанный метод в настоящее время только начинает применяться в качестве чистого источника молекулярных спектров, и, по-видимому, в будущем при использовании соударения метастабильных атомов аргона с подходящими стабильными молекулами будут получены новые ценные результаты для простых молекул и радикалов.

## 4.5. РЕАКЦИИ АТОМОВ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ

За последние годы число исследований реакций атомов и простых свободных радикалов в струевых разрядных установках настолько увеличилось, что практически невозможно охватить результаты всех недавно выполненных работ. Кауфман [7в] предпринял попытку всесторонне рассмотреть данные, опубликованные в период 1965—1968 гг. Его обзор содержит ценные таблицы констант скоростей, к которым мы и отсылаем читателя. Другие полезные обзоры отчасти охватывают литературу до 1968 г., но они в основном менее полные, чем работа Кауфмана.

Цель настоящей работы — дополнить, а не повторить эти обзоры. В разд. 4.5 и 4.6 основное внимание будет уделено критическому обсуждению методов кинетического анализа, их пре-

---

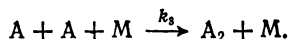
\*)  $b$  — минимальное расстояние между центром масс сталкивающихся частиц и проекцией траектории движения атома аргона на бесконечности.



имуществ и недостатков, а также подробному описанию нескольких выбранных реакций, которые, по мнению автора, иллюстрируют важные особенности струевого разрядного метода. Будет предпринята попытка показать необходимость строгого и тщательного проведения эксперимента, если требуется наиболее полное использование всех возможностей методики для кинетических исследований простых реакций. Простые принципы, заложенные в основу метода, за последнее время неоднократно приводили к значительным трудностям как в экспериментальном плане, так и при интерпретации результатов; поэтому некоторые опубликованные данные не всегда достаточно надежны.

#### 4.5.1. РЕКОМБИНАЦИЯ АТОМОВ

Прежде всего рассмотрим возможные реакции рекомбинации атомов А без добавок реагентов. К ним относятся: (1) *гетерогенная рекомбинация*, обычно первого порядка по концентрации атомов \*),  $A + \text{стенка} \xrightarrow{k_2} \frac{1}{2} A_2$ ; (2) *гомогенная рекомбинация*, имеющая второй порядок по концентрации атомов А и — с учетом третьей частицы М — общий третий порядок:



В таком случае наблюдаемый порядок скорости расходования А лежит между первым и вторым порядком по [А]:

$$-d[A]/dt = k_1[A] + 2k_3[A]^2[M]. \quad (I)$$

Относительные вклады гетерогенного и гомогенного процессов задаются отношением  $k_1/2k_3[A][M]$  и, таким образом, зависят от [А] и [М]; при достаточно высоких общем давлении и концентрации атомов гомогенная рекомбинация преобладает, и наоборот. Это отношение также сильно зависит от природы поверхности и радиуса реакционной трубки ( $r$ ), поскольку для цилиндрической трубки  $k_1 = \gamma \bar{c}/2r$ , где  $\bar{c}$  — средняя скорость атомов и  $\gamma$  — вероятность рекомбинации при соударении со стенкой (коэффициент рекомбинации).

При типичных условиях в стеклянной или кварцевой трубке диаметром 30 мм (общее давление 1 мм рт. ст. и температура 300 К)  $k_1$  обычно порядка  $0,1 \text{ с}^{-1}$ , что соответствует  $\gamma \sim 10^{-5}$ . Если  $k_3 = 10^{15} \text{ см}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$  и  $[A] = 5 \cdot 10^{-10} \text{ г-атом/см}^3$ , то значение  $k_3[A][M]$  должно быть около  $0,025 \text{ с}^{-1}$ .

---

\*) В случае атомов N(<sup>4</sup>S) показано наличие дополнительной гетерогенной реакции рекомбинации второго порядка по концентрации А [144—146].

#### 4.5.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ $k_1$ И $\gamma$

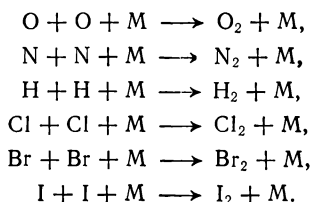
При достаточно низких давлениях и концентрациях атомов рекомбинация становится полностью гетерогенной и  $k_1$  приближается к значению  $-d \ln [A]/dt$ . Тем не менее простейший метод исследования гетерогенной рекомбинации атомов, основанный на измерениях  $[A]$  вдоль потока в реакционной трубке, не привел к какому-либо надежному значению этой константы. Трудность связана с получением воспроизводимой в струевых условиях поверхности, поскольку следы примесей, такие, как окислы переходных металлов, могут очень сильно влиять на величину  $\gamma$ ; по этой причине  $\gamma$  может меняться с расстоянием вдоль трубки. Последний эффект особенно нежелателен, так как это приводит к кажущемуся отклонению от кинетики первого порядка. Некоторые преимущества имеет косвенный метод, разработанный Смитом [95]. Однако интерпретация полученных этим методом данных, к сожалению, несколько сомнительна. Таким образом, во многих случаях согласие между величинами  $\gamma$ , полученными разными авторами, является качественным, а не количественным; в частности, существуют необъяснимые расхождения в температурной зависимости констант скоростей различных реакций. В настоящем обзоре гетерогенные реакции не будут рассматриваться, поскольку они обсуждались в других работах [138].

#### 4.5.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ $k_3$

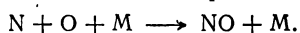
Значения  $k_3$  можно найти из анализа данных по уравнению (I). В силу упомянутых выше причин особая осторожность требуется, когда член  $k_1[A]$  дает заметный вклад в полную скорость расходования атомов; в этом случае в ходе эксперимента необходимо проверять постоянство  $k_1$ . Однако ошибки, возникающие вследствие изменений величины  $\gamma$ , обычно можно свести к минимуму, используя большие значения концентраций  $A$  и  $M$ . Тем не менее точность определения констант скоростей тримолекулярных реакций рекомбинаций ( $k_3$ ) остается одной из наиболее трудных задач в струевой разрядной методике; это присуще также другим методам (например, импульсному фотолизу), где требуются измерения абсолютных концентраций атомов (разд. 4.2.7). Несмотря на это, с помощью струевого разрядного метода достигнуты значительные успехи в изучении рекомбинации атомов, а дальнейшее развитие совершенных методов измерения абсолютных концентраций атомов должно способствовать исследованию еще не изученных реакций.

а) определение  $k_3$ : результаты исследований

Следующий перечень включает многие гомогенные тримолекулярные реакции рекомбинации атомов, константы скоростей которых измерены при комнатной температуре:



Все константы скоростей этих реакций, за исключением последней, определены струевой разрядной методикой. Скорости рекомбинации атомов брома и иода измерены методом импульсного фотолиза в широком интервале температур и для разных партнеров по соударениям М [69]. Температурные зависимости констант скоростей, по данным исследований струевой разрядной методикой, опубликованы для рекомбинаций атомов N, H и Cl. Этими методами при температуре 298 К исследована рекомбинация атомов Br и получены неполные данные о влиянии третьей частицы на константу скорости  $k_3$  [197]. Однако при систематическом варьировании  $T$  и  $M$ , а также при использовании более широкого класса изучаемых реакций рекомбинации атомов галогенов можно значительно расширить возможность получения надежных результатов. В настоящее время количественные результаты имеются только для одной реакции



Измерения скоростей диссоциации в ударно-нагретых газах позволяют определить скорость рекомбинации атомов при повышенных температурах [210]. Эксперименты на ударных трубах и исследования в струевых разрядных установках при широком изменении температур и третьих частиц дадут возможность установить зависимость  $k_3$  от этих параметров и обеспечить таким образом необходимый материал для проверки и дальнейшего развития теории тримолекулярных реакций рекомбинации атомов [6а]. К тому же такие данные должны способствовать проверке количественных методов в работах на ударных трубах и в струевых разрядных установках.

В настоящее время надлежащее испытание модели рекомбинации атомов проведено на примере реакций  $\text{I} + \text{I} + \text{M}$  и  $\text{Br} + \text{Br} + \text{M}$ . Джонстон [147] указал, что ограниченность результатов исследований приводит к тому, что они хорошо объясняют как очень простые модели обмена энергией и переходного комп-

лекса IM, так и некоторые подробные теории Кекка [148], Лайта [149] и др. Дальнейший прогресс в развитии теории можно теперь ожидать по мере того, как будет получена вся совокупность кинетических результатов.

Реакции рекомбинации атомов  $N(^4S)$  и  $Cl(^2P_{3/2})$ , кратко обсуждаемые ниже, рассматриваются только в качестве примера той информации, которая была получена о реакциях такого типа струевым разрядным методом.

**б) реакция  $N(^4S) + N(^4S) + M \xrightarrow{k_4} N_2 + M$**

При изучении рекомбинации  $N(^4S)$  по реакции



приходится сталкиваться с меньшими экспериментальными трудностями, чем при изучении рекомбинации других атомов. Поэтому не удивительно, что для этой реакции выполнено необычайно много исследований. В большинстве этих исследований для измерения абсолютной концентрации атомов использовалась удобная и хорошо изученная реакция титрования  $N + NO$ . И все же согласие величин  $k_4$ , полученных разными авторами [150—152], было неудовлетворительным (табл. 4.5). Поздние исследо-

Таблица 4.5

$N(^4S) + N(^4S) + N_2 \rightarrow N_2 + N_2$   
(значения  $k_4 = -\frac{1}{2} [N_2]^{-1} [N]^{-2} d[N]/dt$   
получены при 300 К и полном давлении  
около 5 мм рт. ст.)

Литература	$k_4$ , см <sup>6</sup> /(моль <sup>2</sup> ·с)
150 <sup>a</sup>	$2,8 \cdot 10^{15}$
151 <sup>a</sup>	$4,5 \cdot 10^{15}$
152 <sup>a</sup>	$2,4 \cdot 10^{15}$
155 <sup>a</sup>	$3,6 \cdot 10^{15}$
156 <sup>a</sup>	$2,7 \cdot 10^{15}$
144	$2,2 \cdot 10^{15}$
145	$2,9 \cdot 10^{15}$
146	$2,7 \cdot 10^{15}$

<sup>a</sup> В этих работах не учитывалась гетерогенная рекомбинация второго порядка.

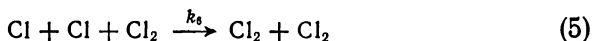
вания [144, 145] показали, что рекомбинация атомов азота в «чистой» стеклянной или кварцевой трубке включает не только

гетерогенную реакцию первого порядка и гомогенную реакцию третьего порядка, но и неожиданный гетерогенный рекомбинационный процесс второго порядка на стенках трубки; этот процесс эффективно подавляется введением покрытия из фосфорной кислоты [146]. Значения  $k_4$  для  $M = N_2$  при 298 К, полученные в результате кинетического анализа с учетом гетерогенной рекомбинации второго порядка, превосходно согласуются (табл. 4.5). Данные относятся к интервалу 90—611 К, хотя желательно, чтобы константы скоростей были определены для большего числа промежуточных температур. Получены [145] также константы скоростей при 300 К для целого ряда третьих частиц:  $M = N_2, Ar, He, H_2, CO_2, N_2O, H_2O$ .

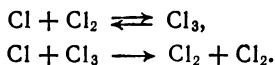
**в) реакция  $Cl(^2P_{3/2}) + Cl(^2P_{3/2}) + M \xrightarrow{k_5} Cl_2 + M$**

В трех опубликованных исследованиях [17, 37, 153] кинетики рекомбинации атомов Cl в основном состоянии  $^2P_{3/2}$  проводились абсолютные измерения концентрации атомов Cl методом титрования с ClNO или изотермическим проволочным калориметром. Оба метода требуют особой тщательности, если в экспериментах систематические ошибки неизбежны [17, 193].

В ранней публикации кинетических данных по реакции рекомбинации Бадер и Огрызло [153] предполагали простую реакцию



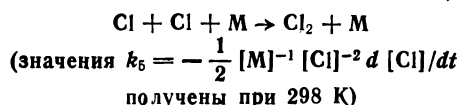
в качестве основной гомогенной рекомбинационной стадии. Однако Хаттон и Райт [37] высказали предположение, что в присутствии газа-разбавителя  $Cl_2$  рекомбинация преимущественно происходит через промежуточную частицу  $Cl_3$ :



В этой работе концентрация атомов Cl измерялась по интенсивности  $I$  спектра послесвечения хлора в предположении, что  $I = I_0[Cl]^2$ . Доказательством приведенной схемы рекомбинации служил тот факт, что наблюдаемая константа скорости реакции третьего порядка ( $k_5$ ) увеличивалась с увеличением концентрации атомов Cl; была найдена линейная зависимость  $1/k_5$  от  $[Cl]$ . Однако Клайн и Стедман [17] показали, что рекомбинация атомов  $Cl(^2P_{3/2})$  с аргоном или хлором в качестве третьей частицы следует второму порядку по  $[Cl]$  и первому порядку по  $[M]$ . Они доказали ошибочность выводов Хаттона и Райта, поскольку эти авторы предполагали зависимость  $I = I_0[Cl]^2$  для любых концентраций Cl и M, в то время как кинетический порядок  $I$  как для Ar, так и для  $Cl_2$  фактически уменьшается с увеличением кон-

центрации М [38]. К тому же зависимость  $k_5$  от [Cl] была основана отчасти на опытах, в которых концентрация атомов хлора в потоке достигала 50%. Кроме того, в работе не принимались во внимание неизотермичность условий в потоке и переменная скорость потока, вызванная рекомбинацией атомов. Вновь интерпретированные [17] результаты Хаттона и Райта на основе последних данных о кинетическом порядке интенсивности [38] и без учета опытов при очень высокой концентрации атомов Cl привели к согласию с простым механизмом, предложенным Бадером и Огрызло, Клайном и Седманом. В табл. 4.6 представлены все данные по константе скорости  $k_5$ , включая пересмотренные результаты Хаттона и Райта. Заметим, что, хотя для

Таблица 4.6



Литература	М	$k_5$ , см <sup>6</sup> /(моль <sup>2</sup> ·с)
153	Cl <sub>2</sub>	$3,1 \cdot 10^{16a}$
37 <sup>б</sup>	Cl <sub>2</sub>	$1,5 \cdot 10^{16}$
17	Cl <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{16}$
153	Ar	$4,4 \cdot 10^{15a}$
37	Ar	$4,2 \cdot 10^{15}$
17	Ar	$4,4 \cdot 10^{15}$

<sup>а</sup> Измерены при 313 К. Представлены значения с поправкой на 298 К; температурная зависимость констант скоростей взята из работы [17].

<sup>б</sup> Вновь интерпретированные значения [17] (разд. 4.5.3в).

М = Cl<sub>2</sub> и Ar температурная зависимость  $k_5$  известна в интервале 195—500 К, систематические исследования зависимости  $k_5$  от природы третьей частицы все еще не опубликованы. Равновесная заселенность низко расположенного возбужденного состояния Cl(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) при 300 К, имеющего энергию возбуждения 882 см<sup>-1</sup>, составляет 0,8% от заселенности основного состояния <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>. Таким образом, вычисления скорости рекомбинации по измерениям  $-d[\text{Cl}]/dt$  при этой температуре предпочтительно отнести к рекомбинации атомов в состоянии <sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>, тогда как при более высоких температурах можно ожидать увеличения вклада в общий процесс рекомбинации из состояния <sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>. При использовании методов, обеспечивающих достаточное спектральное разрешение состояний — ЭПР-спектроскопии или поглощения резо-

нансного излучения в области вакуумного ультрафиолета, — представляется возможным определить скорости рекомбинации атомов Cl отдельно в состояниях  $^2P_{3/2}$  и  $^2P_{1/2}$  (разд. 4.2.9а и 4.2.10д).

#### г) реакции рекомбинации атомов: выводы

Экспериментальные трудности во многом объясняют немногочисленность полных исследований скоростей рекомбинации атомов кислорода и водорода. В связи с этим для будущих исследований существует большой круг задач, в особенности в случае рекомбинации  $O(^3P)$ , константа скорости которой в настоящее время определена в единственной работе [25] при 298 К и для  $M = Ar^*$ ). Недавно разработанные методы измерения концентрации атомов, в частности методы ЭПР и резонансного поглощения, все еще недостаточно используются при изучении рекомбинации атомов, хотя они являются перспективными. Измерение концентрации атомов при изучении кинетики рекомбинации галогенов в струевых условиях сейчас вполне осуществимо по поглощению молекул галогенов [20].

#### 4.5.4. РЕАКЦИИ АТОМОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ДОБАВКАМИ

Если бимолекулярную элементарную реакцию атома с молекулярной добавкой R записать в виде



то полная скорость расходования атомов описывается уравнением

$$-d \ln [A]/dt = k_1 + k_2 [R] + 2k_3 [A] [M].$$

Если  $[R]$  не зависит от времени, а значения  $k_1$  и  $k_3$  известны, то константу скорости  $k_2$  можно найти из наблюдаемой скорости уменьшения концентрации атомов А. Простейший случай реализуется при условии, что начальная концентрация R много больше концентрации А. Возможен и другой предельный случай, когда реакция (2) фактически является тримолекулярной реакцией рекомбинации атомов, например



Поскольку  $[NO]$  и  $[M]$  не зависят от времени, эта реакция имеет как бы псевдопервый порядок по  $[A]$  ( $k_2[R] = k_6[NO][M]$ ).

\*) По поводу других измерений этой константы скорости см. [230]. — Прим. ред.

## а) метод наблюдения в фиксированном сечении

Константу скорости  $k_2$  можно определить по измерениям  $[A]$  в различных сечениях реакционной трубки, соответствующих различным временам реакции, поэтому наиболее удовлетворительным методом определения константы скорости псевдопервого порядка является метод наблюдения в фиксированной точке. В этом методе концентрация непрореагировавших атомов  $A$  измеряется в фиксированном сечении трубки; при этом в поток газа через несколько отверстий, расположенных вдоль трубки, по очереди добавляется определенная (избыточная) концентрация реагента  $R$ .

Эта методика описана Трашем [22а, 111] и впоследствии с незначительными изменениями использовалась Вестенбергом [22б]. Предполагалось, что атомы расходятся в трех конкурирующих реакциях (1), (2) и (3), поэтому можно записать уравнение

$$-d \ln [A]/dt = 2k_3[A][M] + (k_1 + k_2[R]),$$

которое легко проинтегрировать. Пусть  $[A_1]$  и  $[A_2]$  — концентрации атомов в фиксированном сечении трубки, измеренные при подаче в трубку одного и того же количества реагента  $R$  поочередно через два отверстия,  $t$  — время прохождения элементом газа расстояния между двумя отверстиями. Можно показать, что при  $2k_3[A][M] \ll (k_1 + k_2[R])$  получается простое уравнение

$$\ln [A_1]/[A_2] = -k_2[R]t. \quad (II)$$

Уравнение (II) имеет несколько полезных особенностей: (1) Наблюдаемый спад концентрации атомов не зависит от процессов первого порядка, например гетерогенной реакции, а при условии преобладания рекомбинации первого порядка не зависит от реакции второго порядка ( $k_3[M]$ ). Это обстоятельство может оказаться полезным, когда в общем процессе расходования  $A$  необходимо увеличить вклад реакции первого порядка (например, добавляя  $NO$  к атомам  $O$ ;  $NO + O + M \rightarrow NO_2 + M$ ) и тем самым подавить рекомбинацию второго порядка. (2) Если  $k_1$  не зависит от  $[R]$ , то любое изменение  $k_1$  с изменением расстояния вдоль реакционной трубки не влияет на общий результат. (3) Температура газа в сечении наблюдения может быть комнатной, несмотря на то что в зоне реакции, т. е. в сечении, где находятся отверстия для впуска реагента, температура более высокая. В результате измерений определяется константа скорости  $k_2$  при повышенной температуре. Указанные выше особенности использовались в ряде исследований констант скоростей реакций рекомбинации атом + молекула [28, 31, 159, 161], а также при изучении процессов обмена энергией в этих реакциях [22а, 45, 168, 171, 195].



## 4.5.5. РЕАКЦИИ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМ + МОЛЕКУЛА

В табл. 4.7 представлены реакции рекомбинации атом + молекула, кинетика которых изучена в струевых разрядных установках. Конечно, таблица далеко не полная и содержит только

Таблица 4.7

Реакции рекомбинации атом + молекула при 298 К

Реакция	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	М	$k$ , см <sup>3</sup> /(моль·с)	Литература
$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$197 \pm 10$	Ar	$8 \cdot 10^{15}$	22a, 97a, 211 <sup>a, г</sup>
$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	106	Ar	$2,1 \cdot 10^{14}$	157—159 <sup>a, б</sup>
$Cl + O_2 + M \rightarrow ClOO + M$	$29 \pm 5$	Ar	$2 \cdot 10^{14}$	164
$H + NO + M \rightarrow HNO + M$	208	Ar	$1,0 \cdot 10^{16}$	31, 111
$O + NO + M \rightarrow NO_2 + M$	306	Ar	$2,2 \cdot 10^{16}$	28, 87, 160 <sup>a, в</sup>
$Cl + NO + M \rightarrow ClNO + M$	159	Ar	$3,4 \cdot 10^{16}$	161, 17 <sup>д</sup>
$Cl + NO_2 + M \rightarrow ClNO_2 + M$	$142 \pm 5$	Ar	$1 \cdot 10^{17}$	162, 62
$O + SO + M \rightarrow SO_2 + M$	552	Ar	$3 \cdot 10^{17}$	163
$O + SO_2 + M \rightarrow SO_3 + M$	348	Ar	$1,1 \cdot 10^{16}$	12
$Cl + NF_2 + M \rightarrow ClNF_2 + M$	е	Ar	$9,8 \cdot 10^{16}$	213
$Br + NF_2 + M \rightarrow BrNF_2 + M$	е	Ar	$3,6 \cdot 10^{16}$	213

<sup>a</sup> Среднее значение из этих работ.

<sup>б</sup> Значения  $k$  (см<sup>3</sup>/(моль<sup>2</sup>·с)) равны:  $1,45 \cdot 10^{14}$  [157];  $2,9 \cdot 10^{14}$  [158];  $1,89 \cdot 10^{14}$  [159].

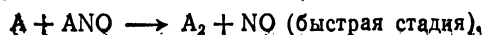
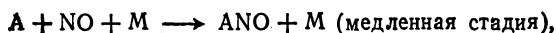
<sup>в</sup> Значения  $k$  [(см<sup>6</sup>/(моль<sup>2</sup>·с))] равны:  $1,9 \cdot 10^{16}$  [28];  $3,0 \cdot 10^{16}$  (для  $M=N_2$ ) [87];  $2,2 \cdot 10^{16}$  [160].

<sup>г</sup> В работе [97a] для  $M=H_2$  приведено  $k=2,1 \cdot 10^{16}$  см<sup>3</sup>/(моль<sup>2</sup>·с) при 293 К.

<sup>д</sup> Данные работы [161] исправлены в работе [17].

<sup>е</sup> Неизвестно [213].

некоторые данные. Поскольку эти реакции рекомбинации имеют первый порядок по концентрации А, для получения значений констант скоростей можно ограничиться просто измерениями относительных концентраций. Это обстоятельство, а также то, что при использовании метода наблюдения в фиксированном сечении из рассмотрения легко исключаются конкурирующие процессы рекомбинации атомов, привело к большому числу подробных литературных данных по константам скоростей. На первый взгляд простые реакции атом + O<sub>2</sub> по различным причинам оказываются значительно сложнее реакций атом + NO. Кинетика трех реакций  $H + NO + M$ ,  $O + NO + M$  и  $Cl + NO + M$  при давлениях порядка 1 мм рт. ст. определяется следующим двухстадийным механизмом:

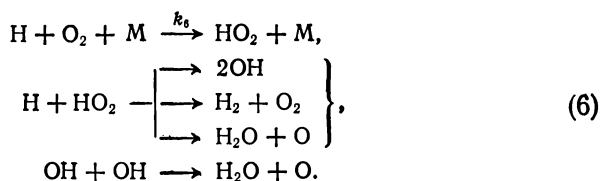


Следовательно,

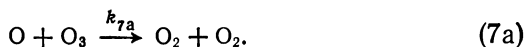
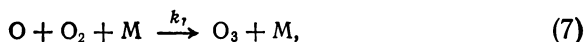
$$-d[A]/dt = 2k[A][NO][M].$$

Эта последовательность реакций изучена достаточно подробно. Для указанных реакций имеются данные об эффективности различных партнеров по соударениям  $M$  и о температурной зависимости констант скоростей. Измерения констант скоростей проведены разными авторами, например для реакций  $O + NO + M$  (табл. 4.7), и данные превосходно согласуются. Хорошее совпадение между результатами наблюдается также для реакций  $H + O_2 + M$ ,  $H + NO + M$ ,  $O + O_2 + M$ ,  $O + NO + M$ , изученных методами импульсного фотолиза [214] и импульсного радиолиза [215].

Возвращаясь к трем реакциям атом  $+ O_2$  (табл. 4.7), следует отметить, что некоторые особенности кинетики реакции  $H + O_2 + M$  изучены [22а, 97а, 211] детально для  $M = H_2$ ,  $Ar$  при температурах 224, 244 и 293 К. Механизм этой реакции сложен, так как быстрая реакция атома  $H$  с образовавшимися радикалами  $HO_2$  приводит к значительным концентрациям радикалов  $OH$  и атомов  $O$  [22а, 211]:

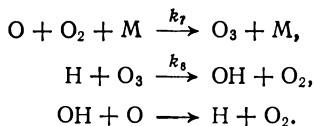


Вторичные реакции образовавшихся частиц сильно усложняют кинетику всего процесса и накладывают ограничения на точность измерений значений  $k_6$ . С реакцией  $O + O_2 + M$  также связаны кинетические проблемы, которые не разрешены полностью в ранних работах, что ставит под сомнение количественные результаты этих работ. Одна из трудностей обусловлена низкой константой скорости вторичной стадии (7а):

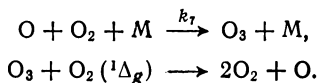


Во многих системах при 300 К константа  $k_{7a}$  не так велика, чтобы концентрация  $O_3$  поддерживалась в стационарном состоянии; следовательно, озон можно считать продуктом, не вступающим в дальнейшие реакции с атомами кислорода. Поэтому  $-d[O]/dt = k_7[O_2][M]$ . Наличие небольших количеств атомов  $H(^2S)$  в потоке атомов кислорода (например, при диссоциации

$\text{H}_2\text{O}$ ) вызывает быстрое цепное превращение озона:



Тогда скорость расходования озона будет равна  $k_8[\text{H}][\text{O}_3]$ , а поскольку  $k_8 \gg k_{7a}$ ,  $-d\ln[\text{O}]/dt = 2k_7[\text{O}_2][\text{M}]$ . Таким образом, наблюдаемая константа скорости третьего порядка увеличивается в два раза при наличии следов воды в сухом кислороде. Следующая проблема связана с возникновением больших концентраций  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  в условиях, когда атомы  $\text{O}(^3P)$  получают из разряда в кислороде. Как известно,  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  реагирует с  $\text{O}_3$ , образуя  $\text{O}(^3P)$ , поэтому присутствие кислорода в синглетном состоянии может тем самым подавлять расходование атомов кислорода:



Эти сложности можно преодолеть, если получать атомы  $\text{O}(^3P)$  при пиролизе озона (температура 1000 К и выше) [157, 158] или при использовании разряда в очень сильно разбавленных и хорошо очищенных от примесей смесях кислорода с аргонном [159]. Значения  $k_7$ , найденные этими способами, удовлетворительно согласуются (табл. 4.7). Соответствие со значениями, полученными другими методами при давлениях в области 100 мм рт. ст., также удовлетворительное.

#### 4.5.6. РЕАКЦИИ ОБМЕНА АТОМ + МОЛЕКУЛА

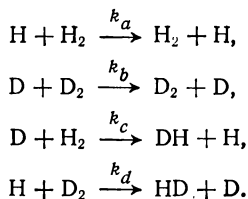
Из всех типов реакций, рассмотренных в этой главе, большой группе реакций атом + молекула уделено огромное внимание исследователей, использующих струевую разрядную методику. Реакции атомов  $\text{O}(^3P)$  изучаются особенно часто. Исследования реакций атом + молекула служат примером многих характерных проблем, обсуждаемых здесь. Недавно опубликованы [7а, 143, 165, 166] полезные и удобные таблицы с константами скоростей таких реакций, поэтому в этом разделе мы рассмотрим только несколько реакций. Сначала остановимся на первой категории — реакциях атомов с  $\text{H}_2$ , так как очень широкие и полные исследования этих реакций проводятся до сих пор и для многих из них использовался метод наблюдения в фиксированном сечении. Вторая категория — реакции атомов с озоном, изученные менее полно и подробно. В таких работах

обнаружены интересные характерные особенности механизма реакции, которые являются достаточно общими для исследований, проводимых с помощью струевой разрядной методики. К третьей категории относятся реакции разнообразных атомов галогенов с молекулой галогена, которые имеют низкие или даже отрицательные энергетические барьеры и интересны с точки зрения кинетики реакций в молекулярных пучках. Раздел завершит краткий обзор реакции  $\text{H}$  с  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

#### 4.5.7. РЕАКЦИИ АТОМОВ С $\text{H}_2$

##### а) реакции обмена с участием атомов $\text{H}$ и $\text{D}$

Интенсивные теоретические разработки проведены для ставшей уже классической реакции обмена атома водорода с молекулой водорода. Однако только совсем недавно выполнены тщательные экспериментальные исследования кинетики обменных реакций



Для нахождения констант скоростей этих четырех реакций в интервале температур 350—450 К (для  $k_a$  и  $k_c$  интервал температур шире) использовалась струевая система, в которой атомы образовывались за счет диссоциации на горячей поверхности вольфрама, а регистрация проводилась с помощью датчиков теплопроводности. Для определения  $k_c$  (250—750 К) и  $k_d$  (300—750 К) описан прямой экспериментальный способ, включающий наблюдения в фиксированном сечении и измерение концентрации  $\text{H}$  и  $\text{D}$  методом ЭПР [168]. На рис. 4.13 показано точное соответствие между двумя сериями данных во всем температурном интервале, исключая низкотемпературную границу, где результаты Лероя и сотр. [167] сильнее отклоняются от аррениусовской зависимости, чем данные Вестенберга и де Хааза [168]. В рамках модели переходного состояния Вестона [169] проведены вычисления для комплексов  $\text{HD}_2$  и  $\text{DH}_2$  [168]. Этот приближенный расчет без учета туннельного эффекта дал уже более высокие значения констант скоростей, чем наблюдаемые; введение поправок на туннельный эффект должно вызвать еще большее расхождение между расчетными и измеренными значениями констант скоростей. Поэтому такое объяснение не отве-

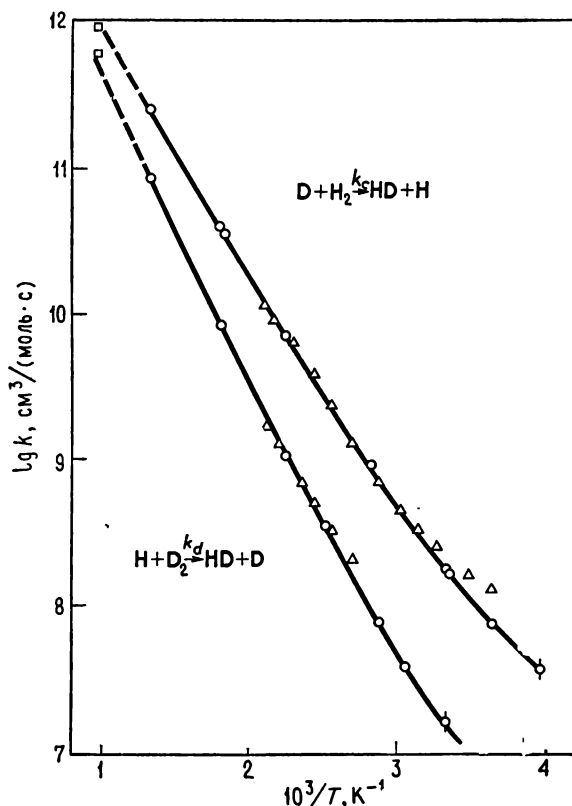


Рис. 4.13. Аррениусовская зависимость констант скоростей реакций  $k_s$  и  $k_d$ .  $\circ$  экспериментальные данные [168];  $\Delta$ ,  $\square$  результаты работ Лероя и сотр. [167].

чает действительному положению вещей и, по-видимому, необходимы модифицированные вычисления с учетом уточненных поверхностей потенциальной энергии [216].

#### б) реакция $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$

Реакция  $\text{O} + \text{H}_2 \xrightarrow{k_e} \text{OH} + \text{H}$  — одна из наиболее подробно изученных элементарных реакций. В интервале температур, характерных для исследований в струевых разрядных установках, выполнены три независимых систематических исследования константы  $k_e$ . В двух работах применен метод наблюдения в фиксированном сечении (в одной проводились измерения хемилюминесценции [22a], в другой использовалась ЭПР-спектроскопия [171]). В третьей работе осуществлялась совместная регистрация

масс- и ЭПР-спектров [22в]. В четвертой работе [170] при использовании реактора полного перемешивания и на основе анализа масс-спектрометрических данных, вероятно, получены менее надежные результаты, хотя они и находятся в хорошем согласии с результатами других трех работ. Соответствие данных первых трех исследований превосходное (табл. 4.8). В работе [42] сделан обзор результатов этих трех работ и других

Таблица 4.8

Константы скоростей реакции  $O + H_2$   
 $[k_e = A \cdot \exp(-E_a/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})]$

Т, К	A	$E_a$ , кДж/моль	Литература
409—733	$1,2 \cdot 10^{13}$	39	22а
373—478	$1,3 \cdot 10^{13}$	39	22в
500—900	$3,2 \cdot 10^{13}$	43	171 <sup>а</sup>
Средняя 370—900	$1,9 \cdot 10^{13}$	40	б

<sup>а</sup> Эта работа приводится вместо более ранней работы [22б] тех же авторов.

<sup>б</sup> Среднее из трех значений, приведенных в табл. 4.8. В работе [42] рекомендовано значение  $k_e = 1,74 \cdot 10^{13} \exp(-39/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ , полученное на основании всех данных, включенных в работу [22б] (работа [171] опубликована позже).

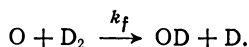
исследований с помощью самых различных методов (ударная труба, пламена и т. д.) при высоких температурах и (или) давлениях. Простейший способ изучения реакции  $O + H_2$  в струевой разрядной установке — это реализовать условия реакции псевдопервого порядка ( $[H_2] \gg [O]$ ) и затем измерить  $-d[O]/dt$ . В таких условиях радикалы  $OH$  быстро расходуются при избытке атомов кислорода по реакции  $O + OH \rightarrow H + O_2$ , приводя к полной стехиометрии ( $2O + H_2 \rightarrow 2H + O_2$ ) и простому закону скорости расходования атомов кислорода:  $-d\ln[O]/dt = 2k_e[H_2]$ . Если атомы  $O(^3P)$  образуются из разряда в кислороде, то могут возникать побочные реакции между атомами водорода (как продуктов реакции  $O + H_2$ ) и присутствующими в большом количестве молекулами кислорода:



Эти побочные реакции ускоряют расходование атомов  $O(^3P)$  и, следовательно, приводят к систематическим ошибкам в значениях  $k_e$ . Именно по этой причине во всех последних работах

атомы кислорода получаются не из кислорода, а, например, по реакции  $N + NO \rightarrow N_2 + O$ .

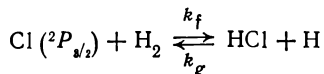
Отношение констант скоростей  $k_e/k_f$  определялось как в ранней работе [22a], так и в более позднем полном исследовании [171]:



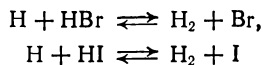
Хотя для реакции атомов O с  $H_2$  и  $D_2$  константы скоростей и их температурные зависимости хорошо известны, до сих пор не предпринималось никаких попыток построить детальную модель переходного состояния. Кроме того, поверхности потенциальной энергии этих реакций исследованы не очень тщательно.

**в) реакция  $Cl + H_2 \xrightleftharpoons[k_g]{k_f} H + HCl$  в обоих направлениях**

Вслед за ранними работами по исследованию кинетики реакции  $Cl + H_2$  [172] в струевых разрядных установках были отдельно измерены значения  $k_f$  и  $k_g$  с помощью метода ЭПР и наблюдения в фиксированном сечении [45]. Это один из немногих случаев, когда константы скоростей как прямой, так и обратной реакции удалось определить одним и тем же методом в том же самом интервале температур. Это связано с очень малым изменением энтальпии реакции ( $\Delta H_{293}^\circ = +3$  кДж/моль). Интересно, что отношение  $k_f/k_g$ , найденное этим способом, оказалось примерно в 2—3 раза меньше вычисленной константы равновесия реакции  $Cl + H_2$  [45]. Такое несоответствие находится вне пределов ошибки вычисления константы равновесия и, по-видимому, не связано с ошибками измерений скорости. Вы сказано предположение, что эта разница — результат неприменимости принципа микроскопической обратимости для такой реакции, поскольку доказано, что более вероятно образование вращательно-возбужденных молекул  $HCl$  в прямой реакции, чем образование вращательно-возбужденных молекул  $H_2$  в обратной реакции [45]. Различие между  $k_f/k_g$  и  $K_{\text{равн}}$  для реакции

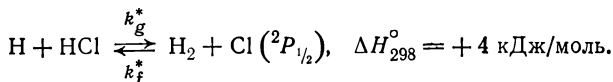


можно объяснить аналогичным путем. В случае экзотермических реакций



поверхности потенциальной энергии реакций  $H + HX$  приводят не только к продуктам  $H_2 + X(^2P_{3/2})$ , но и в значительной степени к  $H_2 + X(^2P_{1/2})$ . Предположим, что реакция  $H + HCl$  может

подобным образом приводить к  $\text{H}_2 + \text{Cl}(^2P_{1/2})$  (с небольшой эндотермией,  $\Delta H_{298}^\circ = +6$  кДж/моль), так же как и к продуктам в основных состояниях:



Обозначим константу равновесия этой реакции через  $K_{\text{равн}}^*$  ( $K_{\text{равн}}^* = k_f^*/k_g^* = 35 K_{\text{равн}}$  при 350 К). В рамках такой схемы измеряемые по спектрам ЭПР наблюдаемые константы скоростей равны  $k_f$  для прямой реакции и  $k_{\text{набл}} = k_g + k_g^*$  для обратной реакции ( $\text{H} + \text{HCl}$ ). Если нельзя пренебречь величиной  $k_g^*$  по сравнению с  $k_g$ , то отношение  $k_f/(k_g + k_g^*)$  будет существенно меньше  $K_{\text{равн}}$ , что и наблюдается экспериментально. Взяв из экспериментальных результатов среднее значение  $k_f/|K_{\text{равн}}(k_g + k_g^*)| = 2,5$ , получим  $k_g = 0,4 k_{\text{набл}}$ ,  $k_g^* = 0,6 k_{\text{набл}}$ . Такая трактовка означает, что 60% от полной реакции  $\text{H} + \text{HCl}$  приводит к продуктам  $\text{H}_2 + \text{Cl}(^2P_{1/2})$  и 40% — к продуктам  $\text{H}_2 + \text{Cl}(^2P_{3/2})$  при средней температуре 350 К. Учитывая это объяснение и предполагая, что энергия активации реакции  $\text{Cl}(^2P_{1/2}) + \text{H}_2$  примерно на 6 кДж/моль меньше энергии активации реакции  $\text{Cl}(^2P_{3/2}) + \text{H}_2$  [217], получим отношение  $k_f^*/k_f = 20$  при такой же температуре.

По-видимому, трудно найти прямое экспериментальное подтверждение этому объяснению. Маловероятно, что концентрации атомов  $\text{Cl}(^2P_{1/2})$ , существенно превышающие равновесные значения [0,8% от концентрации атомов  $\text{Cl}(^2P_{3/2})$ ], могут наблюдаться в реакции  $\text{H}$  с  $\text{HCl}$  при нормальных условиях, так как эта реакция скорее всего проходит со скоростью, меньшей чем скорость спин-орбитальной релаксации атомов  $\text{Cl}(^2P_{1/2})$  при полном давлении 1 мм рт. ст. Однако в интерпретации этой реакции, предложенной здесь автором, вероятно, меньше произвола, чем в интерпретации Вестенберга и де Хааза.

Измеренное в диапазоне температур 251—456 К значение  $k_f = 1,2 \cdot 10^{13} \exp(-2200/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  превосходно согласуется со значением  $k_f = (4,7 \pm 2,0) \cdot 10^{13} \exp(-2600 \pm 200/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ , полученным [173] на статической установке в близких по температуре условиях  $478 < T < 610$  К, где в качестве источника атомов  $\text{Cl}$  использовалась соль  $\text{ICl}$ . Значение  $k_g$  в диапазоне температур  $195 < T < 497$  К равно  $2,3 \cdot 10^{13} \exp(-1800/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  и также хорошо согласуется с результатами [ $k_g = 1,0 \cdot 10^{13} \exp(-1600/RT)$ ], полученными [35] при определении концентрации атомов  $\text{H}$  по хемилюминесцентному свечению  $\text{HNO}$  и по методу наблюдения в фиксированном сечении в четырех точках температурного интервала 195—373 К. Следовательно, прямые измерения  $k_f$  и  $k_g$  в работах разных исследо-



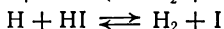
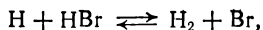
вателей находятся в хорошем соответствии, в то время как значения, вычисленные на основе равновесия и константы скорости обратной реакции, сильно расходятся с прямыми измерениями. Это не было учтено Бенсоном и сотр. [173] в их обзоре кинетики реакции  $\text{Cl} + \text{H}_2$ , опубликованном в одно время с работой Вестенберга и де Хааза [45]. По мнению автора настоящей работы, наиболее реальные выражения для  $k_f$  и  $k_g$  получены при раздельном рассмотрении данных по  $k_f$  [218] и  $k_g$ . Принимая во внимание диапазоны температур и число экспериментальных данных, можно предложить следующие «наилучшие» выражения в интервале температур 250—610 K:

$$k_f = 3,7 \cdot 10^{13} \exp(-2400/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}),$$

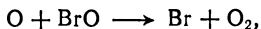
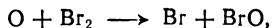
$$k_g = 6,2 \cdot 10^{13} \exp(-2050/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

### г) реакции других атомов с $\text{H}_2$

Реакции атомов  $\text{N}(^4\text{S})$ ,  $\text{Br}(^2P_{1/2})$  и  $\text{I}(^2P_{1/2})$  в основных состояниях с молекулярным водородом эндотермичны и, следовательно, имеют высокие энергии активации ( $\sim 50$  кДж/моль). Поэтому они слишком медленны для кинетических исследований в обычных струевых разрядных установках. Константы скоростей обратных реакций

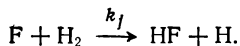


оценены при 300 K в рамках модели соударений твердых сфер. Однако значительная часть атомов Br и I образуется в спин-орбитальном возбужденном состоянии  $^2P_{1/2}$  [118]. Реакции такого типа, приводящие к образованию метастабильных атомов галогенов ( $^2P_{1/2}$ ), используются как источники возбужденных атомов в кинетических исследованиях в струевых разрядных установках. Другим источником атомов  $\text{Br}(^2P_{1/2})$  служат быстрые реакции



которые недавно изучались в нашей лаборатории с помощью линейчатого резонансного поглощения [194].

В струевых разрядных установках проведены кинетические исследования [41] реакций атомов фтора в основном состоянии  $^2P_{3/2}$ , включая реакцию



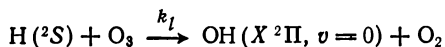
Концентрация атомов фтора измерялась масс-спектрометрически в молекулярных пучках. Полученное значение  $k_f$  равно  $10^{14,2} \exp(-700/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  в интервале температур 300—400 K.

#### 4.5.8. РЕАКЦИИ АТОМОВ С ОЗОНОМ

Реакции атомов с эндотермическими соединениями являются удобными источниками получения богатых энергией частиц и свободных радикалов. Озон и двуокись хлора изучены наиболее полно, интересно также исследовать реакции атомов со сложными соединениями треххлористого азота и азидов хлора и брома [60]. Реакции атомов  $\text{H}(^2\text{S})$ ,  $\text{O}(^3\text{P})$ ,  $\text{N}(^4\text{S})$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  и  $\text{I}(^2\text{P}_{1/2})$  изучены в струевых разрядных установках; именно эти реакции выбраны нами как обладающие характерными особенностями для данного типа реакций.

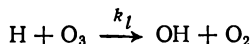
##### а) реакция $\text{H}(^2\text{S}) + \text{O}_3$

Для реакции

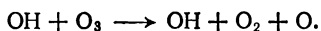


изменение энтальпии при стандартных условиях равно  $\Delta H_{298}^\circ = -321$  кДж/моль. Большая доля энергии этой реакции переходит в колебательное возбуждение радикалов  $\text{OH}(X^2\Pi, v \leq 10)$ . Зона реакции имеет блеклый красный цвет, что обусловлено излучением обертонов колебательно-возбужденных полос  $\text{OH}$  ( $\Delta v \leq -5$ ) в видимой области спектра (разд. 4.3.4а).

Кинетика этой реакции исследовалась с помощью масс-спектрометрического анализа [30]. Для измерений константы скорости очень быстрой основной реакции второго порядка

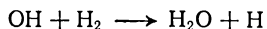


использовались низкие концентрации реагентов ( $\sim 5 \cdot 10^{-12}$  моль/см<sup>3</sup>):  $k_t = (1,6 \pm 0,4) \cdot 10^{13}$  см<sup>3</sup>/(моль·с) при 300 К. Оказалось, что в таких условиях стехиометрическое отношение  $\text{H} : \text{O}_3$  равно единице [30]. В этой работе кинетический анализ определяется стехиометрией реакции 1:1, которая нарушается при высоких концентрациях. Поэтому предельная ошибка  $\pm 25\%$  для  $k_t$ , видимо, занижена и, вероятнее всего, ошибка может достигать 100%. Наблюдаемое стехиометрическое отношение  $\text{O}_3/\text{H}$ , примерно равное 3 при высоких концентрациях реагентов ( $\sim 5 \cdot 10^{-10}$  моль/см<sup>3</sup>), трудно поддается количественному объяснению. Филлипс и Шифф [30] провели эксперименты и интерпретировали их с учетом быстрой реакции колебательно-возбужденных радикалов  $\text{OH}$  с  $\text{O}_3$ :



Для объяснения стехиометрического отношения  $\text{O}_3/\text{H}$  необходимо рассмотреть дополнительные реакции. Поскольку реакция

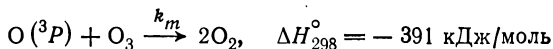
$\text{H} + \text{O}_3$  протекает исключительно быстро и имеет большую экзотермику, в зоне реакции будут реализовываться намного более высокие температуры, чем в окружающей среде. Следовательно, весьма вероятно, что реакция



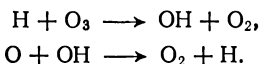
с энергией активации около 25 кДж/моль [5] может способствовать быстрому продолжению цепи и вызывать ускоренное расходование озона.

### б) реакция $\text{O}(^3P) + \text{O}_3$

Реакция атомов кислорода в основном состоянии с озоном



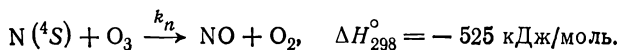
является важной бимолекулярной реакцией в верхних слоях атмосферы. Однако аррениусовские параметры для константы скорости этой реакции пока точно не известны. Шифф [174] пересмотрел данные по  $k_m$ , полученные из экспериментов по фотолизу, термическому разложению и реакциям озона в струевых разрядных установках, проведенных вплоть до 1963 г. Как уже отмечалось ранее при обсуждении реакции  $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M}$  (разд 4.4.5), большие трудности возникают из-за очень высокой чувствительности  $-d[\text{O}_3]/dt$  к малым примесям атомов водорода, которые сильно катализируют расходование озона в цепных реакциях



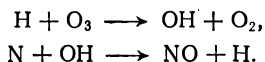
Наличие кислорода в любом синглетном состоянии ( $^1\Delta_g$ ,  $^1\Sigma_g^+$ ) также приводит к распаду озона. Чтобы преодолеть эти трудности, атомы  $\text{O}(^3P)$  для реакции с озоном были получены при разложении окиси азота на горячем штифте Нернста [175] (ср. с работой Кауфмана и Келсо [157]); найденное значение  $k_m$  равно  $(8,8 \pm 0,3) \cdot 10^9 \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  при 296 К, что значительно меньше значения  $(1,5 \pm 0,4) \cdot 10^{10} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ , полученного Филлипсом и Шиффом [90]. При использовании обычного способа образования атомов  $\text{O}(^3P)$  в разряде при 298 К, по всей вероятности, ошибка велика.

### в) реакция $\text{N}(^4S) + \text{O}_3$

Аналогичное рассмотрение Бройда и Гарвин [176] применили к экзотермической реакции



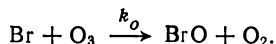
Они исследовали интересные хемилюминесцентные особенности этой реакции в условиях, когда вместе с атомами N(<sup>4</sup>S) также присутствуют следы атомов водорода. Наблюдались полосы  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ ,  $B^2\Pi - X^2\Pi$  молекул NO наряду с различными системами полос OH и NH. Измерение концентрации озона по спектру поглощения показало быстрое каталитическое расходование озона при наличии малых количеств атомов водорода. Предложена простая цепная реакция расходования озона [176]:



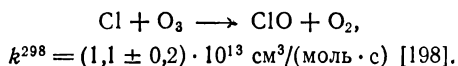
Не ясно только, в какой степени такая каталитическая схема влияет на единственно известное в литературе значение  $k_n = (3,4 \pm 0,8) \cdot 10^{11} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  при 298 К [90], которое опубликовано одновременно с данными Бройда и Гарвина [176].

#### г) реакции $\text{X}(^2P_{3/2}) + \text{O}_3$ ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

Измерения констант скоростей реакций атомов галогенов в основном состоянии с озоном не подвержены каталитическому воздействию следов атомов водорода, поскольку регенерация атомов водорода термохимически маловероятна. Поэтому можно ожидать, что такие измерения будут наиболее прямыми. Вслед за предварительным анализом, который дал константу скорости  $k_o \simeq 2 \cdot 10^{11} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  [20], она была определена с помощью абсорбционной спектроскопии:  $k_o = (4 \pm 2) \cdot 10^{11} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  при 294 К [220]:



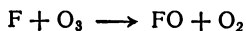
При наличии большого избытка атомов брома, когда кинетический порядок реакции является первым (т. е. измеряется просто  $-d\ln[\text{O}_3]/dt$ ), проведено широкое исследование этой реакции масс-спектрометрическим методом в молекулярных пучках, где получено значение  $k_o = (7 \pm 1) \cdot 10^{11} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  при 298 К [198]. Подобным образом измерена константа скорости более быстрой реакции атомов хлора с озоном



Для реакции  $\text{I} + \text{O}_3$  при 294 К получены предварительные данные о константе скорости  $[10^{(11,7 \pm 0,3)} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})]$  из спектроскометрических измерений.

Интересна реакция атомов фтора с озоном. Как недавно показано, в ней образуется в газовой фазе до того неизвестный

радикал FO (разд. 4.6.5). Из масс-спектров этой реакции [221]

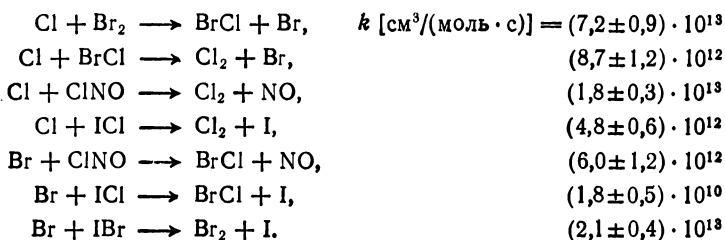


определена константа скорости, равная  $1,7 \cdot 10^{13} \exp(-230/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ .

#### 4.5.9. РЕАКЦИИ $X + YZ \rightarrow XY + Z$

(X, Y — ГАЛОГЕНЫ; Z — ГАЛОГЕН ИЛИ NO)

Высокая чувствительность методики атомной резонансной флуоресценции позволяет исследовать скорости реакций различных атомов галогенов в состоянии  $^2P_{3/2}$  с молекулами галогенов [189, 190]. Многие из этих реакций протекают при 298 К с большими скоростями:

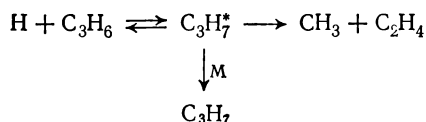


Характерное время тех реакций, константы скоростей которых приближаются к частоте бимолекулярных соударений, можно значительно увеличить и привести к миллисекундному диапазону (наиболее удобному для струевых разрядных установок) путем использования низких концентраций реагирующих атомов и молекул.

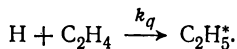
Некоторые реакции галогенов изучались в экспериментах со скрещенными молекулярными пучками [222]. Наличие прямых измерений полных констант скоростей в струевых разрядных установках сыграло значительную роль в понимании динамики процессов соударения. Из приведенных выше реакций наиболее полное исследование в молекулярных пучках проведено для реакции  $Cl + Br_2$  [222], которое подтвердило высокое интегральное сечение этой реакции, примерно соответствующее частоте бимолекулярных соударений. По-видимому, пока не имеется реальной возможности согласовать ранние, косвенные измерения низких значений констант скоростей реакций  $Cl + Br_2$ ,  $Cl + BrCl$ ,  $Cl + ICl$ ,  $Cl + ClNO$  при фотохимических исследованиях [223] с прямыми измерениями по резонансной флуоресценции [189, 190].

4.5.10. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ АТОМОВ Н К  $C_2H_4$ 

Кинетика реакций присоединения атомов Н ( $^2S$ ) к олефинам широко исследовалась как экспериментально, так и теоретически, особенно в цикле работ Рабиновича и сотр. [177]. Абсолютные значения констант скоростей реакций присоединения трудно определить обычными, широко используемыми кинетическими методами. В этой связи такие методики, как струевая разрядная методика, могут быть очень удобными и позволят получать полезную информацию. Основные типы элементарных реакций, рассматриваемых в системе водород + пропен, можно записать в виде [10]



Для колебательно-возбужденного промежуточного продукта  $C_3H_7^*$  возможны следующие каналы расходования: 1) распад на Н и  $C_3H_6$ , 2) диссоциация на  $CH_3$  и  $C_2H_4$ , 3) стабилизация при соударениях с М. Показано [177], что константы скоростей первого и второго каналов должны зависеть от величины энергии возбуждения  $C_3H_7^*$ . Поэтому простая кинетическая схема для скорости расходования  $-d[H]/dt$  и скорости образования продуктов не может быть строго обоснованна. Однако, как считают Вестенберг и де Хааз, которые сделали обзор всех имеющихся данных по кинетике реакции  $H + C_2H_4$  [33a], результаты и их анализ в настоящее время подтверждают только возможность стационарности протекания процесса без учета зависимости констант скоростей от энергии возбуждения. Была определена кажущаяся константа скорости второго порядка:  $k_p = -[C_2H_4]^{-1} d \ln [H]/dt$ . Простое рассмотрение схемы реакции с учетом стабилизации и диссоциации  $C_3H_7^*$  предсказывает линейную зависимость  $k_p^{-1}$  от  $[M]^{-1}$  с пересечением при  $[M] \rightarrow 0$ , где выполняется  $k_p = k_q$ :



Анализ величины  $-d[H]/dt$  в системе  $H + C_2H_4$  в приближении псевдопервого порядка реакции при измерениях методом ЭПР и методом наблюдения в фиксированном сечении показал, что, тогда как значение  $k_p$  не зависит от  $[C_2H_4]$ , время реакции увеличивается при уменьшении  $[M]$  в диапазоне полного давления аргона или гелия от 0,5 до 2,5 мм рт. ст. при 297 и 525 К.

Получен удовлетворительный разброс данных для линейной зависимости  $k_p^{-1}$  от  $[M]^{-1}$ . Ранние эксперименты с гелием в качестве инертного разбавителя при использовании  $\alpha$ -линии поглощения серии Лаймана (1216 Å) для измерения концентрации атомов водорода в струевой разрядной установке [34a] и импульсный фотолиз при высоких давлениях для изучения флуоресценции  $\alpha$ -линии Лаймана [178] также показали аналогичное увеличение  $k_p$  при уменьшении полного давления. Однако наклоны на графиках зависимости  $k_p^{-1}$  от  $[M]^{-1}$  оказались значительно выше, чем у Вестенберга и де Хааза. Следовательно, имеет место значительный разброс в значениях  $k_q$ . Из этих работ получено среднее значение  $k_q$ , равное  $(2 \pm 1) \cdot 10^{11}$  см<sup>3</sup>/(моль·с) при 297 К. Соответствие значений  $k_p$  для  $M = \text{Ar}$  [33a] с данными Броуна и Траша [33б] в перекрывающемся диапазоне давлений аргона удовлетворительное, и различия не превышают множитель 1,5. Броун и Траш использовали тот же способ, что и Вестенберг и де Хааз, только они работали в более узком диапазоне полных давлений (1,6—3,1 мм рт. ст.) и анализировали реакцию второго порядка.

Результаты недавней работы [224] по импульсному фотолизу с экстраполяцией к бесконечному давлению гелия (регистрация атомов водорода осуществлялась методом резонансной флуоресценции) дали  $k_q = 8,2 \cdot 10^{11}$  см<sup>3</sup>/(моль·с); можно сказать, что это значение превосходно согласуется с данными более ранней работы [178] и независимыми стехиометрическими соотношениями. Предполагалось [224], что экстраполяции результатов измерения при низких давлениях на основании зависимости  $k_p^{-1}$  от  $[M]^{-1}$  могут приводить к ошибкам вследствие значительной нелинейности. Кроме того, стехиометрические множители, полученные в условиях низких давлений, могут быть неприменимы в области высоких давлений [224].

#### 4.6. ИССЛЕДОВАНИЯ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ РАДИКАЛАМИ

Существуют значительные возможности для определения констант скоростей реакций свободных радикалов в струевых разрядных установках. До сих пор детально исследованы только реакции радикалов OH, ClO, BrO, NF<sub>2</sub> и намного меньше изучены реакции радикала CN. Однако эти немногие исследования внесли заметный вклад в теорию реакционной способности этих радикалов.

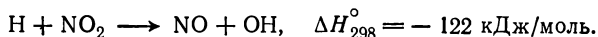
Так же как и в случае реакций атомов, для изучения реакций радикалов необходим источник радикалов в среде инертного газа-разбавителя. Для идентификации и определения концентрации радикалов обычно требуются спектроскопические методы.

В сочетании со спектроскопией удобны и полезны простейшие методы хемилюминесцентного титрования. Для радикалов обычно невозможно использовать метод наблюдения в фиксированном сечении (разд. 4.4.4а) с последующим простым анализом кинетики псевдопервого порядка, как это имеет место при изучении скоростей реакций атомов. Тем не менее в струевых разрядных установках проведены измерения скоростей реакций следующих радикалов: OH, OD, ClO, BrO, IO, FO, CN, SO, HS, NCl<sub>2</sub> и NF<sub>2</sub>.

#### 4.6.1. ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ

Простейший метод получения молекулярных радикалов — пропускание смеси соответствующих стабильных молекул с инертным газом через разряд. В качестве примера можно указать на образование радикалов SO(X<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>) при разряде в смеси SO<sub>2</sub> + Ar [179]. Следует отметить, что данный метод не всегда дает удовлетворительные результаты. Во-первых, выходы радикалов могут быть неизмеримо низкими, и, во-вторых, образование любых радикалов может сопровождаться большими количествами нежелательных вторичных активных частиц. Например, хотя при разряде в парах H<sub>2</sub>O образуются небольшие количества радикалов OH [5], они образуются не в самом разряде, а в реакциях вне зоны разряда, вероятно в такой последовательности реакций: H + O<sub>2</sub> + M → HO<sub>2</sub> + M и H + HO<sub>2</sub> → 2OH. Таким образом, присутствие H и O<sub>2</sub> в этой системе приводит к усложнениям схемы реакций образования OH. Поэтому к кинетическим исследованиям на основании такого способа получения радикалов OH нужно относиться с большой осторожностью.

Более предпочтительный способ получения радикалов OH — крайне быстрая реакция между NO<sub>2</sub> и атомами H:

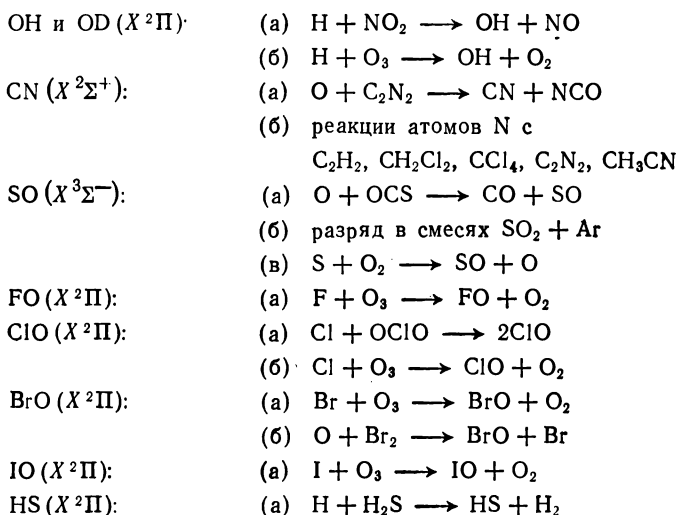


Другой продукт этой реакции (NO) инертен по отношению к OH в условиях разряда. Молекулы NO могут только медленно реагировать с атомами H в реакциях рекомбинации третьего порядка: H + NO + M → HNO + M, H + HNO → H<sub>2</sub> + NO (первая реакция медленная, вторая — быстрая). Кроме того, радикал OH инертен по отношению к NO<sub>2</sub>. В принципе реакцию H + NO<sub>2</sub> можно считать почти идеальным способом получения радикалов OH для кинетических исследований по следующим причинам: (1) исходными реагентами служат устойчивые соединения и радикалы образуются в основном состоянии; (2) ни образующиеся радикалы, ни какой-либо другой продукт основной реакции не могут вступать в быстрые вторичные реакции с исход-



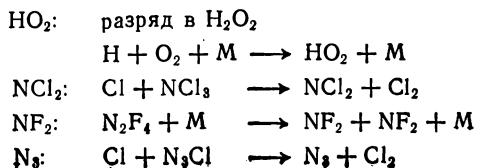
ными реагентами; (3) скорость образования радикалов велика и механизм процесса в целом очень прост.

Обычно источником образования двухатомных радикалов является экзотермическая реакция атома с трехатомной молекулой. Эндотермические соединения часто служат подходящими источниками радикалов, поскольку их реакции с атомами, вероятно, удовлетворяют условиям (1)–(3). Приведенные ниже реакции могут быть использованы для получения двухатомных радикалов при кинетических исследованиях в струевых разрядных установках:



Некоторые из этих способов получения осложнены вторичными реакциями основных продуктов с атомами. По-видимому, предпочтительны следующие пути образования радикалов: OH (a); CN (a); SO (a); ClO (a) или (б); BrO (a); IO (a).

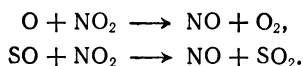
По сравнению с двухатомными радикалами при образовании радикалов с числом атомов три или более возникают большие трудности при устранении влияния сложных вторичных реакций. Укажем следующие способы получения многоатомных радикалов, которые используются в кинетических исследованиях в струевых разрядных установках:



Нужно отметить, что значительная группа двухатомных радикалов (и несколько трехатомных) может быть обнаружена по спектрам ЭПР [57], хотя кинетические исследования с этими радикалами до сих пор не проведены.

#### 4.6.2. ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАДИКАЛОВ

На примере радикала SO проанализируем возможность использования методов хемилюминесцентного титрования для оценки концентраций радикалов [179]. Сумма концентраций O и SO в продуктах разряда в SO<sub>2</sub> может быть оценена посредством регистрации зеленого (NO + O) и фиолетового (SO + O) свечения при титровании с NO<sub>2</sub>:

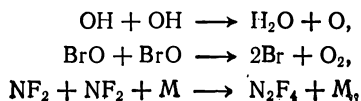


Поскольку интенсивности излучения  $I_a$  для реакции NO + O и  $I_s$  для реакции SO + O определяются выражениями  $I_a = I_a [\text{O}][\text{NO}]$  и  $I_s = I_s [\text{O}][\text{SO}]$ , измерения интенсивности излучения в сочетании со стехиометрическим соотношением для титрования  $[\text{O}] + [\text{SO}] = [\text{NO}_2]$  дают абсолютные значения [SO]. В другом аналогичном методе [114] использовалась хемилюминесценция возбужденных состояний SO<sub>2</sub> (<sup>1</sup>B, <sup>3</sup>B<sub>1</sub>), образующихся в реакции  $\text{SO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{O}_2$ . Показано, что интенсивность излучения SO<sub>2</sub>( $I_x$ ) определяется выражением  $I_x = I_x [\text{O}_3][\text{SO}]/[\text{M}]$ ; следовательно, величина  $I_x[\text{M}]/[\text{O}_3]$  прямо пропорциональна концентрации SO.

Как правило, методы титрования используются для калибровки в абсолютных единицах спектроскопически измеренных концентраций радикалов. Большинство кинетических исследований реакций радикалов проведено методом абсорбционной спектроскопии в электронном спектре или методом ЭПР. Обзор этих методов дан в разд. 4.2; некоторые примеры обсуждаются ниже.

#### 4.6.3. КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Простейшими реакциями, характерными для многих небольших радикалов, являются реакции рекомбинации или реакции диспропорционирования, приводящие ко второму порядку распада радикалов, например



Константы скоростей реакций такого типа при 300 К обычно велики. Скорости этих процессов (особенно реакций диспропорционирования) могут преобладать над скоростями других процессов в струевых разрядных установках при высокой концентрации радикалов  $R$  ( $\sim 5 \cdot 10^{-10}$  моль/см<sup>3</sup>). Поэтому довольно часто кинетика расходования радикалов  $R$  имеет порядок по  $[R]$ , промежуточный между первым и вторым, если в системе присутствует компонент  $S$  с высокой реакционной способностью по отношению к  $R$ :

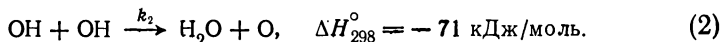
$$-d \ln [R]/dt = k_a [S] + k_b [R].$$

В таком случае кинетический анализ в предположении первого порядка при использовании метода наблюдения в фиксированном сечении не применим. Величина  $-d[R]/dt$  должна быть найдена по измерению концентрации  $R$  вдоль оси реакционной трубки в последовательных точках от начала зоны реакции. Это можно осуществить с помощью системы регистрации поглощения, перемещаемой параллельно оси реакционной трубки (рис. 4.4), или, для некоторых случаев, при использовании подвижных входных отверстий (или серии фиксированных отверстий), что обеспечивает возможность перемещения зоны начала реакции относительно стационарного детектора, например ЭПР-спектрометра (рис. 4.3).

#### 4.6.4. РЕАКЦИИ РАДИКАЛОВ ОН ( $X^2\Pi$ )

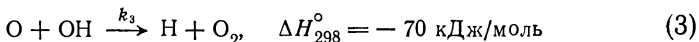
Оба способа кинетического анализа (разд. 4.6.3) — перемещаемая система регистрации поглощения [180] и стационарный детектор ЭПР-спектрометра с подвижными входными отверстиями в реакционной трубке [56] — использованы для исследования кинетики реакции радикалов ОН. С помощью масс-спектрометрического анализа также измерена скорость реакции  $OH + CO \rightarrow H + CO_2$  [88]. Во всех этих исследованиях радикалы ОН образовывались в реакции атомов Н с  $NO_2$ .

Дель Греко и Кауфман [5] с помощью регистрации временной зависимости поглощения радикалов ОН в электронном спектре (источник света — лампа линейчатого спектра ОН) установили механизм реакций расходования радикалов ОН. Быстрое бимолекулярное диспропорционирование двух радикалов ОН приводит к атомам кислорода:



Однако атомы кислорода, возникающие в реакции расходования двух радикалов ОН, не будут накапливаться в системе, так как вслед за реакцией (2) протекает более быстрая реакция (3),

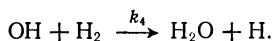
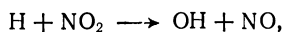
которая и приводит к малой концентрации атомов кислорода:



[обратная реакция (—3) является основной стадией разветвления в цепной реакции  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ ]. Выход концентрации атомов кислорода на квазистационарный уровень с помощью быстрых реакций (2) и (3) позволяет записать уравнение  $-d[\text{OH}]/dt = -3k_2[\text{OH}]^2$ . При небольших временах реакции  $t$ , таких, что  $t \gg 1/k_2[\text{OH}]_0$ , концентрация атомов кислорода описывается уравнением  $[\text{O}] = \frac{1}{3} k_2 t$ . Значения константы скорости второго порядка  $k_2$  определены вблизи 300 К методами абсорбционной и ЭПР-спектроскопии. Кауфман и дель Греко перепроверили значение  $k_2 = 8,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  [76] и сравнили его с более ранним значением  $(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{12} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ , полученным методом ЭПР [56б], после чего они пришли к значению  $(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{12} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ . Аргументы, выдвигаемые в пользу последнего, более высокого значения  $k_2$  [56б], полученного методом ЭПР, довольно неубедительны, и, по мнению автора, оптимальным значением  $k_2$  нужно считать среднее значение из работ [76] и [56в]:  $k_2 = (1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{12} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ . В любом случае соответствие между различными найденными значениями  $k_2$  достаточно хорошее.

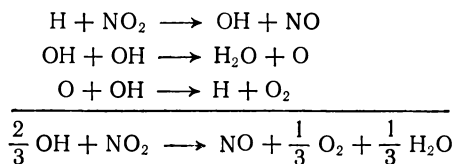
Значения  $k_3$  также определены при 300 К с помощью прямых измерений концентрации атомов кислорода  $[k_3 = 2,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})]$  [22а] и по ускорению реакции расходования радикалов  $\text{OH}$  при введении добавок атомов кислорода  $[k_3 = 2,0 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})]$  [5]. И эти значения находятся в удовлетворительном согласии; используя их, можно вполне надежно вычислить константу скорости обратной реакции разветвления цепи  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ .

Некоторые исследователи рассматривали выводы из механизма расходования  $\text{OH}$  применительно к стехиометрической реакции  $\text{H} + \text{NO}_2$  [5, 22а, 56а, 174], которая является одним из основных методов измерения концентрации атомов водорода в струевых разрядных установках. Однако этот метод имеет ограничение из-за наличия заметного количества молекулярного водорода; кроме того, происходящие вторичные реакции приводят к регенерации атомов водорода и, следовательно, завышают их концентрацию, определяемую по титрованию  $\text{NO}_2$ :

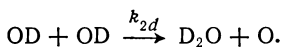


В отсутствие значительных количеств  $\text{H}_2$  полная стехиометрия реакции  $\text{H} + \text{NO}_2$ , измеряемая при больших временах реакции

( $t > 10^{-12} [\text{NO}_2]$ ), таких, как в экспериментах по титрованию, будет определяться суммой реакций



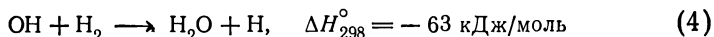
Определяя концентрацию OD методом ЭПР, Вестенберг и Вильсон [56г] измерили константу скорости  $k_{2d}$  изотопной реакции



Отношение  $k_2/k_{2d}$  равно 1,6 при 300 К.

Недавно показано, что на стенках реакционной трубки, покрытой кремнием или кислородсодержащими кислотами, происходит очень эффективная гетерогенная рекомбинация OH первого порядка, причем в большинстве случаев  $k_{\text{стенка}} \sim 20\text{--}80 \text{ с}^{-1}$  [187, 188, 225]. Эта реакция существенна как при низких, так и при высоких концентрациях радикалов OH, где ранее зарегистрирован чисто второй порядок расхождения радикалов OH [76, 56в]. Следовательно, значения  $k_2$  из работ Кауфмана и дель Греко [76], а также Вестенберга и де Хааза [56в] слишком велики и в настоящее время должны быть пересмотрены [225].

Методом ЭПР также исследована кинетика реакции OH с добавками  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CD}_4$  и реакции OD с CO [56]. По сравнению со значением  $k_2$  константы скоростей этих реакций измерены менее точно. Например, для реакции

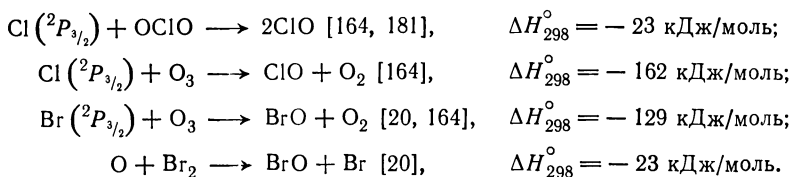


скорость расходования OH определяется уравнением  $-d[\text{OH}]/dt = k_2[\text{OH}]^2 + k_4[\text{OH}][\text{H}_2]$ . Кинетический порядок по [OH] находится между первым и вторым, поэтому для нахождения  $k_4$  нужно знать величину  $k_2[\text{OH}]^2$  в уравнении скорости. Как видно из табл. 8 в работе [7в], константы скоростей реакций  $\text{OH} + \text{H}_2$  и  $\text{OH} + \text{CO}$  все же хорошо согласуются с результатами, полученными другими методами.

Многие кинетические исследования реакций радикалов OH в струевых разрядных установках проведены при 300 К. С помощью других методов получено очень мало надежных значений энергий активации. Поэтому, хотя абсолютные значения констант скоростей некоторых простейших реакций радикалов OH хорошо установлены, крайне важно провести систематические исследования их температурных зависимостей.

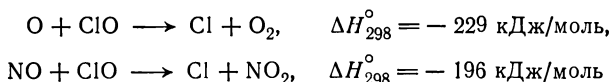
## 4.6.5. РЕАКЦИИ ОКИСНЫХ РАДИКАЛОВ ГАЛОГЕНОВ (ХО)

Радикалы  $\text{ClO}$  и  $\text{BrO}(X^2\Pi)$  — представители других типов двухатомных радикалов, кинетические особенности реакций которых весьма детально изучены с помощью струевых разрядных установок. Наилучшими источниками этих радикалов для кинетических исследований являются следующие реакции:



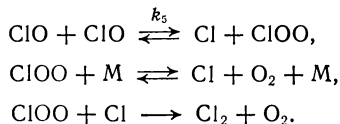
Однако радикал  $\text{ClO}$  также образовывался в продуктах реакций  $\text{O} + \text{OClO}$  (избыток) [181] и  $\text{Br} + \text{OClO}$  [164]; последняя, кроме того, давала радикал  $\text{BrO}$  [164]. В продуктах реакции  $\text{I}(^2P_{3/2}) + \text{O}_3 \rightarrow \text{IO} + \text{O}_2$  обнаружены радикалы  $\text{IO}(X^2\Pi)$  с двумя колебательными уровнями  $v' = 0$  и  $v'' = 1$ , но об этих частицах получено ограниченное число кинетических данных [20]. Все три радикала  $\text{ClO}$ ,  $\text{BrO}$  и  $\text{IO}$  регистрировались при многократном прохождении пучка света для получения заметного поглощения в интенсивных системах полос  $A^2\Pi \leftarrow X^2\Pi$  в ультрафиолете [20].

Абсолютные концентрации  $\text{ClO}$  определялись по измерениям интенсивности поглощения при титровании атомами  $\text{O}$  или молекулами  $\text{NO}$  [181]. Обе эти реакции

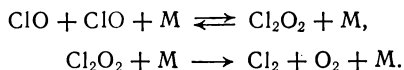


протекают очень быстро:  $k > 10^{12} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  при 300 К. Конечная точка титрования при добавлении  $\text{O}$  или  $\text{NO}$  практически совпадала с полным расходом радикалов  $\text{ClO}$ , концентрация которых определялась методом абсорбционной спектроскопии. Измерено сечение поглощения  $\text{ClO}$  в континууме  $A \leftarrow X$  при  $2577 \text{ \AA}$  (примыкающем к этой системе полос), равное  $(2,26 \pm 0,05) \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ . Как и в случае радикалов  $\text{OH}$ , расходование  $\text{ClO}$  описывается кинетическим уравнением второго порядка с константой скорости  $k_5 = (7,2 \pm 0,4) \cdot 10^{11} \cdot \exp [(-1250 \pm \pm 150)/RT] \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ . Для радикалов  $\text{ClO}$  и  $\text{BrO}$  гетерогенная рекомбинация первого порядка не обнаружена. Недавно в интервале температур 259—710 К при использовании подвижных систем впуска  $\text{OClO}$  в реактор и стационарного детектора поглощения более точно определена температурная зависимость этой константы:  $k_5 = 10^{11,86} \exp [(-1160 \pm 50)/RT] \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  [62].

Продукты распада радикалов ClO реагировали с добавками H<sub>2</sub> при 300 К. Введение в систему брома, который действует как эффективный поглотитель атомов хлора в быстрой обменной реакции  $\text{Cl} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{BrCl} + \text{Br}$  [190], приводило к полному подавлению реакции  $\text{ClO} + \text{H}_2$ . Атомы хлора как продукт реакции расщепления радикалов ClO определялись непосредственно с помощью атомарного поглощения на длине волны 1380 Å [66]. Предложена следующая схема реакций [164]:



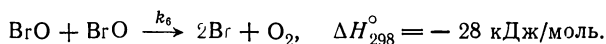
В последующих экспериментах по фотолизу смесей  $\text{Cl} + \text{O}_2$  при высоких давлениях с применением спектрофотометрической методики с модуляцией потока впервые зарегистрирован нестабильный радикал ClOO в газовой фазе [182]. Подтверждена [182] справедливость предложенного механизма распада радикалов ClO и выявлена важная роль тримолекулярных реакций расщепления ClO при давлениях выше (10 мм рт. ст.) тех, которые обычно используются в струевых разрядных методах:



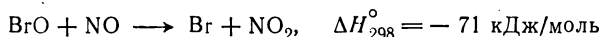
Такой механизм для высоких давлений предлагался раньше [164] для объяснения различий между результатами измерений  $k_2$  в струевых разрядных установках и в экспериментах по импульсному фотолизу при высоких давлениях [226], где для измерения концентраций ClO используется фотографическая абсорбционная методика. По данным работы [226] константа  $k_5$  не зависит от давления.

Расщепление радикалов BrO также определяется кинетикой реакции второго порядка, но оно происходит намного быстрее, чем расщепление радикалов ClO при 300 К [20]. Такой характер реакции приводил к низким концентрациям радикалов BrO в системе и не давал возможности использовать простую реакцию титрования для калибровки интенсивности поглощения света радикалами BrO и получения абсолютных значений концентрации. Улучшенный вариант системы регистрации поглощения оказался удовлетворительным и обеспечивал точность измерения интенсивности поглощения вплоть до 0,02%. Абсолютные значения концентраций BrO определялись по расщеплению озона в реакции  $\text{Br} + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$  [20]. Атомы брома обнаружены в продуктах реакций расщепления радикалов BrO. Измерение

концентрации атомов Вг по поглощению Вг<sub>2</sub> привело к следующей простой схеме:

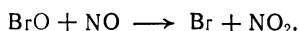


В интервале температур 293—573 К константа скорости  $k_6$  определяется выражением  $k_6 = 10^{(13,5 \pm 0,2)} \exp [(-450 \pm 300)/RT] \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ . Предэкспоненциальный множитель очень высок и примерно соответствует частоте бимолекулярных соударений двух радикалов ВгО, вычисленной в приближении твердых сфер. Константа скорости реакции



также велика и при 298 К равна  $10^{(13,1 \pm 0,1)} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  [198].

Масс-спектрометрические исследования реакций ClO, ВгО и FO в струевых установках [198] в основном подтвердили выводы Клайна и Крузе [20], использовавших абсорбционные методы измерений. Абсолютные концентрации радикалов ClO и ВгО измерялись с помощью превращения этих радикалов в NO<sub>2</sub> (стехиометрические количества) при добавлении избытка NO [198]:



Значение  $k_5 = (1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{10} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  при 298 К (для распада ClO), полученное в масс-спектрометрических исследованиях [198], в пределах ошибок согласуется с результатами спектрофотометрических измерений  $k_5$ . Однако значение  $k_6 = (3,9 \pm 0,6) \cdot 10^{12} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  при 298 К (для распада ВгО) оказалось существенно меньше значения  $k_6$ , найденного Клайном и Крузе [20], что указывает на неточность использованного ранее метода определения абсолютной концентрации радикала ВгО с помощью его реакции с озоном. На температурную зависимость  $k_6$  [20] эти различия не влияют, и нет никакой необходимости пересматривать аррениусовское выражение для этой константы:  $k_6 = 10^{(13,2 \pm 0,2)} \exp [(-450 \pm 200)/RT]$ .

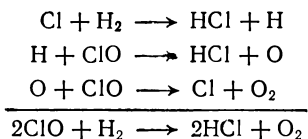
Как показано в разд. 4.5.8, в реакции атомов F с O<sub>3</sub> образуются радикалы FO. Идентификация этого радикала проведена масс-спектрометрически Клайном и Ватсоном [227] с помощью разницы в потенциалах появления иона FO<sup>+</sup> при образовании из FO и F<sub>2</sub>O и в отсутствие ионов хлора, приводящих к точно таким же масс-спектрометрическим пикам, что и FO<sup>+</sup> ( $m/e = 35$  для <sup>35</sup>Cl, <sup>19</sup>F, <sup>16</sup>O). Расхождение радикалов FO в струевой установке происходило по второму порядку. В работе Вагнера и сотр. [228] также говорится об образовании продуктов FO в реакции F + O<sub>3</sub>, но детального исследования природы продуктов не проводится. На основе кинетического анализа concentra-



ций F, FO и O<sub>3</sub> в системе F + O<sub>3</sub> этими же авторами [221] получено оценочное значение константы скорости второго порядка для распада радикалов FO при 298 К:  $k \sim 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ . Предложенный механизм этой реакции ( $\text{FO} + \text{FO} \rightarrow 2\text{F} + \text{O}_2$ ) [221] идентичен механизмам, найденным для реакции  $\text{BrO} + \text{BrO}$  и  $\text{ClO} + \text{ClO}$  [164]. Вагнер и сотр. [221] сообщили о гетерогенной рекомбинации радикалов FO первого порядка, что не подтверждается результатами наших исследований [198, 227].

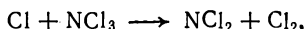
Распад радикалов IO проходит быстро и, подобно другим реакциям этого типа, является бимолекулярным. Произведена оценка константы скорости второго порядка при 293 К и получено значение  $10^{(12,5 \pm 0,3)} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  [20].

Исследования возможных реакций ClO с H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, а также BrO с H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и O<sub>3</sub> при 300 К показали практически неизмеримые скорости этих реакций [20, 164]. По-видимому, это связано с тем, что в противоположность более ранним воззрениям, основанным отчасти на результатах изучения реакций радикалов ClO при импульсном фотолизе, радикалы ClO и BrO не являются активными цепными центрами и весьма инертны по отношению к стабильным молекулам в синглетном состоянии при обычных температурах опыта. Реакционная способность, первоначально приписывавшаяся радикалам ClO, вероятно хотя бы частично, обусловлена высокой реакционной способностью атомов хлора, образующихся в ходе бимолекулярного распада радикалов ClO. Например, быстрая цепная реакция между ClO и H<sub>2</sub> при 293 К поддерживается атомами хлора и имеет следующую последовательность стадий [164]:



#### 4.6.6. РЕАКЦИИ РАДИКАЛОВ NX<sub>2</sub>

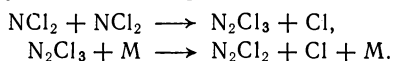
Для определения радикалов NCl<sub>2</sub>, образующихся в быстрой реакции



использовано поглощение в системе диффузных полос в области 2800—3200 Å. Калибровка абсолютных значений концентрации радикалов NCl<sub>2</sub> осуществлялась путем измерения текущих значений концентрации NCl<sub>3</sub> или путем фотометрического измерения выхода NO при добавлении в поток радикалов NCl<sub>2</sub> избыточного количества атомов кислорода из вспомогательного разрядного источника. Концентрации образовавшихся молекул NO

и  $\text{NCl}_2$  равны. Получено удовлетворительное согласие этих двух методов измерений [60].

Расходование радикалов  $\text{NCl}_2$  почти полностью аналогично расходованию радикалов  $\text{BrO}$  и  $\text{ClO}$ . Кинетика реакции имеет второй порядок по концентрации исходных радикалов, а продуктами реакции являются также атомы. При температурах 259—373 К константа скорости  $k_7$  расходования радикалов  $\text{NCl}_2$  описывается выражением  $k_7 = 10^{(11,7 \pm 0,1)} \exp [(0 \pm 200)/RT] \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ . Предложена следующая схема реакций:

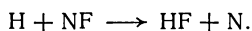
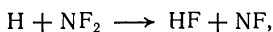


Значит, диспропорционирование радикалов  $\text{N}_2\text{Cl}_3$  может быть таким же простым, как и диспропорционирование радикалов  $\text{N}_2\text{H}_3$ , о котором уже говорилось [79]. Доказательства в пользу протекания бимолекулярных или тримолекулярных реакций рекомбинации  $2\text{NCl}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{Cl}_4$  не получены [60].

Образование радикалов  $\text{NF}_2$  происходит намного легче, чем радикалов  $\text{NCl}_2$ , и именно поэтому удивительно, что изучению реакции радикалов  $\text{NF}_2$  уделено так мало внимания. В соответствии с термохимией  $\text{N}_2\text{F}_4$  отмечено практически полное разложение тетрафторгидразина при прохождении через нагретую трубку при температуре 500 К и давлении 5 мм рт. ст. [183]. В недавних исследованиях мы использовали такой источник образования радикалов  $\text{NF}_2$  в струевой системе. Концентрация  $\text{NF}_2$  измерялась по поглощению в континууме при 2600 Å и с помощью масс-спектрометрического анализа. Поскольку метод получения радикалов чрезвычайно прост, у нас не возникло никаких трудностей с калибровкой абсолютных значений концентраций радикалов (независимо такой же метод получения радикалов  $\text{NF}_2$  описан в работе Вагнера и сотр. [41]). Кинетика расходования радикалов  $\text{NF}_2$  в аргоне зависела от второй степени  $[\text{NF}_2]$  и от первой степени  $[\text{M}]$ :  $\text{NF}_2 + \text{NF}_2 + \text{M} \xrightleftharpoons[k_{-8}]{k_8}$

$\text{N}_2\text{F}_4 + \text{M}$  [183]. При типичных условиях экспериментов (293 К и 0,5—3 мм рт. ст.) равновесие в этой реакции сдвинуто вправо. Для некоторых третьих частиц  $\text{M}$  найдены значения  $k_8$  [213]. Отмечено удовлетворительное согласие с экстраполированными значениями  $k_{-8}$ , полученными в высокотемпературных исследованиях на ударной трубе [184]. В случае радикалов  $\text{NF}_2$  их расходование осуществляется главным образом при рекомбинации, и нет никаких доказательств активного протекания реакции диспропорционирования с образованием атомов  $\text{F}$ , как это имеет место в реакциях радикалов  $\text{NCl}_2$ . Природа реакций атомов  $\text{Cl}$  и  $\text{Br}$  с радикалами  $\text{NF}_2$  также определена:  $\text{Cl} + \text{NF}_2 + \text{M} \rightarrow \text{ClNF}_2 + \text{M}$ ,  $\text{Br} + \text{NF}_2 + \text{M} \rightarrow \text{BrNF}_2 + \text{M}$ ; измерены константы

скоростей этих реакций [213]. Реакция  $\text{H} + \text{NF}_2$  сопровождается излучением системы полос  $B^3\Pi \rightarrow A^3\Sigma_u^-$ , причем колебательное распределение в этой системе подобно распределению в спектре послесвечения  $\text{N}_2$ , возникающего при рекомбинации атомов азота в основном состоянии  $^4\text{S}$ :



До сих пор это единственная известная в литературе реакция реагентов в основных состояниях, очевидно, приводящая к атомам  $\text{N}(^4\text{S})$ . Реакции атомов  $\text{N}(^4\text{S})$  с  $\text{NF}_2$  являются хорошим источником атомов  $\text{F}$  [41, 227] и обеспечивают основу для дальнейших кинетических исследований.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rayleigh (Strutt R. J.), Proc. Roy. Soc., **A151**, 567 (1935); *ibid.*, Proc. Roy. Soc., **A176**, 1 (1940).
2. Hardeck P., Kopsch U., Z. physik. Chem., **B12**, 327 (1931).
3. Speakman M. L., Rodebush W. H., J. Am. Chem. Soc., **57**, 1474 (1935).
4. Kaufman F., Proc. Roy. Soc., **A247**, 123 (1958).
5. Del Greco F. P., Kaufman F. K., Disc. Faraday Soc., **33**, 128 (1962).
6. Cohen N., Heicklen J., Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 2 (Elsevier, 1969).
7. (a) Kaufman F., Progr. Reaction Kinetics, **1**, 1 (1961).  
(б) Kaufman F., Ann. Geophysique, **20**, 106 (1964).  
(в) Kaufman F., Ann. Rev. Phys. Chem., **20**, 45 (1969).
8. Campbell I. M., Thrush B. A., Ann. Rept. Chem. Soc., **67**, 17 (1965).
9. Brocklehurst B., Jennings K. R., Progr. Reaction Kinetics, **4**, 1 (1967).
10. Thrush B. A., Progr. Reaction Kinetics, **3**, 65 (1965).
11. Thrush B. A., Ann. Rev. Phys. Chem., **19**, 371 (1968); *ibid.*, Chem. in Britain, 287 (1966).
12. Mulcahy M. F. R., Steven J. B., Ward J. C., Williams D. J., 12th Symp. Combustion, 323 (1968); J. Phys. Chem., **71**, 2124 (1967).
13. Jonathan N., Petty R., Trans. Faraday Soc., **64**, 1240 (1968); Kaufman F., Kelso J. R., Symp. Chemiluminescence, Duke University (1965).
14. Bass A. M., Broida H. P. (Editors), Formation and Trapping of Free Radicals (Academic Press, New York, 1960); Shaw T. M., J. Chem. Phys., **30**, 593, 1366 (1959).
15. Schwab G. M., Z. Physik. Chem., **B27**, 452 (1934).
16. Ogryzlo E. A., Can. J. Chem., **39**, 2556 (1961).
17. Clyne M. A. A., Stedman D. H., Trans. Faraday Soc., **64**, 2698 (1968).
18. Fair R. W., Thrush B. A., Trans. Faraday Soc., **65**, 1208 (1969).
19. Carrington A., Levy D. H., J. Chem. Phys., **44**, 1298 (1966); *ibid.*, J. Chem. Phys., **47**, 3801 (1967); *ibid.*, Chem. Commun., 641 (1967); *ibid.*, Mol. Phys., **15**, 187 (1968); *ibid.*, J. Chem. Phys., **52**, 309 (1970).
20. Clyne M. A. A., Cruse H. W., Trans. Faraday Soc., **66**, 2214 (1970).
21. Wrede E., Z. Instrumentenk., **48**, 201 (1928); Hardeck P., Z. Physik. Chem., **A139**, 98 (1928); Greaves J. C., Linnett J. W., Trans. Faraday Soc., **55**, 1338 (1959).
22. (a) Clyne M. A. A., Thrush B. A., Proc. Roy. Soc., **A275**, 559 (1963).  
(б) Westenbergh A. A., de Haas N., J. Chem. Phys., **46**, 490 (1967).  
(в) Hoyermann K., Wagner H. Gg., Wolfrum J., Berichte physik. Chem., **71**, 599 (1967).
23. Kaufman F., Kelso J. R., J. Chem. Phys., **28**, 510 (1958).

24. Baulch D. L., Drysdale D. D., Horne D. G., High Temperature Reaction Rate Data, No. 4, Dec. 1969, University of Leeds.
25. Morgan J. E., Schiff H. I., J. Chem. Phys., **38**, 1495 (1963).
26. Verbeke G. J., Winkler C. A., J. Phys. Chem., **64**, 319 (1960).
27. (a) Bayes K. D., Kistiakowsky G. B., J. Chem. Phys., **32**, 992 (1960).  
(6) Campbell I. M., Thrush B. A., Proc. Roy. Soc., **A296**, 201 (1967).
28. Clyne M. A. A., Thrush B. A., Proc. Roy. Soc., **A269**, 404 (1962).
29. Smith I. W. M., Disc. Faraday Soc., **44**, 194 (1967); Westenberg A. A., de Haas N., J. Chem. Phys., **50**, 707 (1969).
30. Phillips L. F., Schiff H. I., J. Chem. Phys., **37**, 1233 (1962).
31. Clyne M. A. A., Thrush B. A., Trans. Faraday Soc., **57**, 1305 (1961); *ibid.*, Disc. Faraday Soc., **33**, 139 (1962).
32. Clement M. J. Y., Ramsay D. A., Can. J. Phys., **39**, 205 (1961).
33. (a) См. [29].  
(6) Brown J. M., Thrush B. A., Trans. Faraday Soc., **63**, 630 (1967).
34. (a) Michael J. V., Weston R. E., J. Chem. Phys., **45**, 3632 (1966).  
(6) Barker J. R., Keil D. G., Michael J. V., Osborne D. T., J. Chem. Phys., **52**, 2079 (1970).
35. Clyne M. A. A., Stedman D. H., Trans. Faraday Soc., **62**, 2164 (1966).
36. Bader L. W., Ogryzlo E. A., J. Chem. Phys., **41**, 2926 (1964).
37. Hutton E., Wright M., Trans. Faraday Soc., **61**, 78 (1965).
38. Clyne M. A. A., Stedman D. H., Trans. Faraday Soc., **64**, 1816 (1968).
39. Burns W. G., Dainton F. S., Trans. Faraday Soc., **48**, 52 (1952).
40. Clyne M. A. A., Coxon J. A., Woon-Fat A. R., Disc. Faraday Div., **53**, 82 (1972).
41. Homann K. H., Solomon W. C., Warnatz J., Wagner H. Gg., Zetzsch C., Berichte physik. Chem., **74**, 585 (1970).
42. Baulch D. L., Drysdale D. D., Horne D. G., High Temperature Reaction Rate Data, No. 2, Nov. 1968, University of Leeds.
43. Krongelb S., Strandberg M. W. P., J. Chem. Phys., **31**, 1196 (1959).
44. Westenberg A. A., de Haas N., J. Chem. Phys., **40**, 3087 (1964).
45. Westenberg A. A., de Haas N., J. Chem. Phys., **51**, 5215 (1969).
46. Wittke J. P., Dicke R. H., Phys. Rev., **103**, 620 (1956).
47. Westenberg A. A., de Haas N., J. Chem. Phys., **48**, 4405 (1968).
48. Westenberg A. A., de Haas N., J. Chem. Phys., **47**, 4241 (1967); *ibid.*, J. Chem. Phys., **50**, 2512 (1969).
49. См. [336]; Brown J. M., Coates P. B., Thrush B. A., Chem. Commun., 843 (1966).
50. См. [226].
51. Albers E. A., Hoyeremann K., Wagner H. Gg., Wolfrum J., 12th Symp. Combustion, 313 (1968).
52. Davies P. B., Thrush B. A., Tuck A. F., Trans. Faraday Soc., **66**, 886 (1970).
53. Westenberg A. A., de Haas N., 12th Symp. Combustion, 289 (1968).
54. См. [22B].
55. Bennett J. E., Blackmore D. R., Proc. Roy. Soc., **A305**, 553 (1968).
56. (a) Westenberg A. A., J. Chem. Phys., **43**, 1544 (1965).  
(6) Westenberg A. A., de Haas N., J. Chem. Phys., **43**, 1550 (1965).  
(b) Dixon-Lewis G., Wilson W. E., Westenberg A. A., J. Chem. Phys., **44**, 2877 (1966).  
(r) Westenberg A. A., Wilson W. E., J. Chem. Phys., **45**, 338 (1966).
57. Carrington A., Proc. Roy. Soc., **A302**, 291 (1968).
58. Boden J. C., Thrush B. A., Proc. Roy. Soc., **A305**, 107 (1968).
59. White J. U., J. Opt. Soc. Am., **32**, 285 (1942).
60. Clark T. C., Clyne M. A. A., Trans. Faraday Soc., **65**, 2994 (1969); *ibid.*, Trans. Faraday Soc., **66**, 372 (1970).
61. Clyne M. A. A., Coxon J. A., Proc. Roy. Soc., **A303**, 207 (1968).

62. *Clyne M. A. A., Coxon J. A., Woon-Fat A. R.*, Trans. Faraday Soc., **67**, 3351 (1971).
63. *McNesby J. R., Okabe H.*, Advan. Photochem., **3**, 157 (1964); *Samson J. A. R.*, Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy (Wiley, 1967), chapter 5.
64. *Parkes D. A., Keyser L. F., Kaufman F.*, Astrophys. J., **149**, 217 (1967).
65. *Braun W., Carrington T.*, J. Quant. Spectry Radiative Transfer, **9**, 1133 (1969).
66. *Clyne M. A. A., Coxon J. A., McKenney D. J.*, to be published.
67. *Passchier A. A., Christian J. D., Gregory N. W.*, J. Phys. Chem., **71**, 937 (1967).
68. *Norrish R. G. W., Thrush B. A.*, Quart. Rev., **10**, 149 (1956).
69. *Burns G., Ip J. K. K.*, J. Chem. Phys., **51**, 3414 (1969); *Blake J. A., Burns G.*, J. Chem. Phys., **54**, 1480 (1971).
70. *Foner S. N.*, Advan. At. Mol. Phys., **2**, 385 (1966).
71. *Митчел А., Земанский М.*, Резонансное излучение и возбужденные атомы, ОНТИ, М., 1937.
72. *Kistiakowsky G. B., Volpi G. G.*, J. Chem. Phys., **27**, 1114 (1957).
73. *Jackson D. S., Schiff H. I.*, J. Chem. Phys., **21**, 2233 (1953).
74. *Foner S. N., Hudson R. L.*, J. Chem. Phys., **21**, 1608 (1953).
75. См. [30].
76. *Lossing F. P.*, chapter in Mass Spectrometry, editor McDowell (McGraw-Hill, 1963).
77. *Anderson J. B., Andres R. P., Fenn J. B.*, Advan. At. Mol. Phys., **1**, 345 (1965).
78. *Foner S. N., Hudson R. L.*, J. Chem. Phys., **36**, 2681 (1962).
79. *Gehring M., Hoyer mann K., Wagner H. Gg., Wolfrum J.*, Berichte physik. Chem., **73**, 956 (1969).
80. *Foner S. N.*, J. Chem. Phys., **49**, 3724 (1968).
81. *Fehsenfeld F. C., Evenson K. M., Broida H. P.*, Rev. Sci. Instr., **36**, 294 (1965).
82. *Brown J. M., Thrush B. A., Tuck A. F.*, Proc. Roy. Soc., **A302**, 311 (1968).
83. (a) *Morse F. A., Kaufman F.*, J. Chem. Phys., **42**, 1785 (1965).  
(6) *Lin C. L., Kaufman F.*, J. Chem. Phys., **55**, 3760 (1971).
84. *Campbell I. M., Thrush B. A.*, Trans. Faraday Soc., **64**, 1275 (1968).
85. *Wayne R. P.*, Advan. Photochem., **7**, 311 (1969).
86. *Bader L. W., Orgyzo E. A.*, Disc. Faraday Soc., **37**, 46 (1964); *Clyne M. A. A., Thrush B. A., Wayne R. P.*, Nature, **199**, 1057 (1963).
87. *Klein F. S., Herron J. T.*, J. Chem. Phys., **41**, 1285 (1964).
88. *Herron J. T.*, J. Chem. Phys., **45**, 1854 (1966).
89. *Herron J. T., Penzhorn R. D.*, J. Phys. Chem., **73**, 191 (1969).
90. *Phillips L. F., Schiff H. I.*, J. Chem. Phys., **36**, 1509 (1962).
91. *Phillips L. F., Schiff H. I.*, J. Chem. Phys., **41**, 3171 (1965).
92. *Freeman C. G., Phillips L. F.*, J. Phys. Chem., **72**, 3025 (1968).
93. *Niki H., Daby E. E., Weinstock B.*, 12th Symp. Combustion, 277 (1968); *Niki H., Daby E. E.*, J. Chem. Phys., **51**, 1255 (1969).
94. *Linnett J. W., Marsden D. G. H.*, Proc. Roy. Soc., **A234**, 489, 504 (1956).
95. *Smith W. V.*, J. Chem. Phys., **11**, 110 (1943).
96. *Tollefson E. L., LeRoy D. J.*, J. Chem. Phys., **16**, 1057 (1948).
97. (a) *Larkin F. S., Thrush B. A.*, Disc. Faraday Soc., **37**, 112 (1964).  
(6) *Larkin F. S.*, Can. J. Chem., **46**, 1005 (1968).
98. *Elias L., Ogryzlo E. A., Schiff H. I.*, Can. J. Chem., **37**, 1680 (1959).
99. См. [86].
100. *Gibbs D. B., Ogryzlo E. A.*, Can. J. Chem., **43**, 1905 (1965).
101. *Clyne M. A. A., Coxon J. A.*, J. Mol. Spectry, **23**, 258 (1967).
102. *Young R. A., Sharpless R. L.*, Disc. Faraday Soc., **33**, 228 (1962).
103. *Ticktin S., Spindler G., Schiff H. I.*, Disc. Faraday Soc., **44**, 218 (1967).

104. *Clyne M. A. A., Coxon J. A.*, Proc. Roy. Soc., **A298**, 424 (1967).
105. *Tanaka Y., Jursa A., LeBlanc F.*, The Threshold of Space (Pergamon Press, 1957), p. 89.
106. *Campbell I. M., Thrush B. A.*, Trans. Faraday Soc., **65**, 32 (1969).
107. *Benson S. W.*, J. Chem. Phys., **48**, 1765 (1968).
108. *Broida H. P., Schiff H. I., Sugden T. M.*, Trans. Faraday Soc., **57**, 259 (1961).
109. *Reeves R. R., Harteck P., Chace W. H.*, J. Chem. Phys., **41**, 764 (1964); *Applebaum D., Harteck P., Reeves R. R.*, Photochem. Photobiol., **4**, 1003 (1965).
110. *McKenzie A., Thrush B. A.*, Chem. Phys. Lett., **1**, 681 (1968).
111. *Hartley D. B., Thrush B. A.*, Proc. Roy. Soc., **A297**, 520 (1967).
112. *Fontijn A., Meyer C. B., Schiff H. I.*, J. Chem. Phys., **40**, 64 (1964).
113. *Clough P. N., Thrush B. A.*, Trans. Faraday Soc., **63**, 915 (1967); *Clyne M. A. A., Thrush B. A., Wayne R. P.*, Trans. Faraday Soc., **60**, 359 (1964).
114. *Halstead C. J., Thrush B. A.*, Proc. Roy. Soc., **A295**, 380 (1965); *ibid.*, Photochem. Photobiol., **4**, 1007 (1965).
115. *Polanyi J. C.*, Appl. Opt. Suppl., **2**, 109 (1965).
116. *Pimentel G. C., Parker J. H.*, J. Chem. Phys., **51**, 10 (1969).
117. *Polanyi J. C.*, Disc. Faraday Soc., **44**, 293 (1967).
118. *Anlauf K. G., Kuntz P. J., Maylotte D. H., Pacey P. D., Polanyi J. C.*, Disc. Faraday Soc., **44**, 183 (1967).
119. *Charters P. E., Polanyi J. C.*, Can. J. Chem., **38**, 1742 (1960).
120. *Bass A. M., Garvin D.*, J. Mol. Spectry, **9**, 114 (1962).
121. *Garvin D., Broida H. P., Kostkowski H. J.*, J. Chem. Phys., **32**, 880 (1960).
122. *Clough P. N., Thrush B. A.*, Trans. Faraday Soc., **65**, 23 (1969).
123. *Arnold S. J., Kubo M., Ogryzlo E. A.*, Advan. Chem. Ser., **77**, 133 (1968).
124. (a) *March R. E., Furnival S. G., Schiff H. I.*, Photochem. Photobiol., **4**, 971 (1965).  
(6) *Arnold S. J., Browne R. J., Ogryzlo E. A., Witzke H.*, J. Chem. Phys., **40**, 1769 (1964).
125. *Falick A. M., Mahan B. H., Myers R. J.*, J. Chem. Phys., **42**, 1837 (1965).
126. *Jeunehomme M., Duncan A. B. F.*, J. Chem. Phys., **41**, 1692 (1964).
127. *Thrush B. A.*, J. Chem. Phys., **47**, 3691 (1967); *Wray K. L.*, J. Chem. Phys., **44**, 623 (1966).
128. *Clark I. D., Wayne R. P.*, Proc. Roy. Soc., **A316**, 539 (1970).
129. *Arnold S. J., Ogryzlo E. A.*, Can. J. Phys., **45**, 2053 (1967); *Whitlow S. H., Findlay F. D.*, Can. J. Chem., **45**, 2087 (1967).
130. *Derwent R. J., Kearns D. R., Thrush B. A.*, Chem. Phys. Lett., **6**, 115 (1970); *Clyne M. A. A., Coxon J. A., Cruse H. W.*, Chem. Phys. Lett., **6**, 57 (1970).
131. *Clough P. N., Thrush B. A.*, Proc. Roy. Soc., **A309**, 419 (1969).
132. *Bass A. M., Kessler K. G.*, J. Opt. Soc. Am., **49**, 1223 (1959).
133. *Schofield K., Broida H. P.*, Photochem. Photobiol., **4**, 989 (1965).
134. *Clyne M. A. A., Coxon J. A.*, J. Phys., **B3**, L9 (1970).
135. *Prince J. F., Collins C. B., Robertson W. W.*, J. Chem. Phys., **40**, 2619 (1964); *Collins C. B., Robertson W. W.*, J. Chem. Phys., **40**, 701 (1964).
136. *Setser D. W., Stedman D. H.*, J. Chem. Phys., **49**, 469 (1968); *ibid.*, Chem. Phys. Lett., **4**, 542 (1968); *Stedman D. H., Meyer J. A., Setser D. W.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 6856 (1968); *Clyne M. A. A., Coxon J. A., Setser D. W., Stedman D. H.*, Trans. Faraday Soc., **65**, 1177 (1969).
137. *Setser D. W., Stedman D. H., Coxon J. A.*, J. Chem. Phys., **53**, 1004 (1970).
138. *Wise H., Wood B. J.*, Advan. At. Mol. Phys., **3** (1968).
139. *Setser D. W., Stedman D. H.*, J. Chem. Phys., **52**, 3957 (1970); *Stedman D. H.*, J. Chem. Phys., **52**, 3966 (1970).

140. Meyer J. A., Setser D. W., Stedman D. H., J. Phys. Chem., **74**, 2238 (1970).
141. Johnson R. L., Perona M. J., Setser D. W., J. Chem. Phys., **52**, 6372, 6384 (1970).
142. См. [7, 8—10, 143, 165].
143. Clyne M. A. A., Ann. Rept. Chem. Soc., **A65**, 165 (1968).
144. Evenson K. M., Burch D. S., J. Chem. Phys., **45**, 2450 (1966).
145. См. [276, 84].
146. Clyne M. A. A., Stedman D. H., J. Phys. Chem., **71**, 3071 (1967).
147. Johnston H. S., Gas Phase Reaction Rate Theory (Ronald Press, New York, 1966).
148. Keck J. C., J. Chem. Phys., **29**, 410 (1958).
149. Light J. C., J. Chem. Phys., **36**, 1016 (1962).
150. Herron J. T., Franklin J. L., Bradt P., Dibeler V. H., J. Chem. Phys., **30**, 879 (1959).
151. Mavroyannis C., Winkler C. A., Can. J. Chem., **39**, 1601 (1961).
152. Kretschmer C. B., Petersen H. L., J. Chem. Phys., **39**, 1772 (1963).
153. Bader L. W., Ogryzlo E. A., Nature, **201**, 491 (1964).
154. Browne R. J., Ogryzlo E. A., J. Chem. Phys., **52**, 5774 (1970).
155. Dunford H. B., J. Phys. Chem., **67**, 258 (1963).
156. Marshall T. C., Phys. Fluids, **5**, 743 (1962).
157. Kaufman F., Kelso J. R., Disc. Faraday Soc., **37**, 26 (1964).
158. Mulcahy M. F. R., Williams D. J., Trans. Faraday Soc., **64**, 59 (1968).
159. Clyne M. A. A., McKenney D. J., Thrush B. A., Trans. Faraday Soc., **61**, 2701 (1965).
160. Kaufman F., Kelso J. R., Symp. Chemiluminescence, Durham, North Carolina (1965).
161. Clark T. C., Clyne M. A. A., Stedman D. H., Trans. Faraday Soc., **62**, 3354 (1966).
162. Clark T. C., Clyne M. A. A., Chem. Commun., 287 (1966).
163. Halstead C. J., Thrush B. A., Proc. Roy. Soc., **A295**, 363 (1966).
164. См. [61].
165. Kerr J. A., Ann. Rept. Chem. Soc., **A64**, 73 (1967).
166. Schofield K., Planetary Space Sci., **15**, 643 (1967).
167. Schulz W. R., LeRoy D. J., J. Chem. Phys., **42**, 3879 (1965); *ibid.*, Can. J. Chem., **42**, 2480 (1964); Ridley B. A., Schulz W. R., LeRoy D. J., J. Chem. Phys., **44**, 3344 (1966); LeRoy D. J., Ridley B. A., Quickert K. A., Disc. Faraday Soc., **44**, 92 (1967).
168. Westenberg A. A., de Haas N., J. Chem. Phys., **47**, 1393 (1967).
169. Weston R. E., Jr., J. Chem. Phys., **31**, 892 (1959).
170. Wong E. L., Potter A. E., J. Chem. Phys., **43**, 3371 (1965).
171. См. [48].
172. Steiner H., Rideal E. K., Proc. Roy. Soc., **A173**, 503 (1939); Rodebush W. H., Kingelhoefer W. C., J. Am. Chem. Soc., **55**, 130 (1933); Ashmore P. G., Channugam J., Trans. Faraday Soc., **49**, 254 (1953).
173. Benson S. W., Cruickshank F. R., Shaw R., Int. J. Chem. Kinetics, **1**, 29 (1969).
174. Schiff H. I., Ann. Geophys., **20**, 115 (1964).
175. Lundell O. R., Ketcheson R. D., Schiff H. I., 12th Symp. Combustion, 307 (1968).
176. Garvin D., Broida H. P., 9th Symp. Combustion, 678 (1962).
177. Rabinovitch B. S., Setser D. W., Advan. Photochem., **3**, 1 (1964).
178. Braun W., Lenzi M., Disc. Faraday Soc., **44**, 252 (1967).
179. См. [163].
180. См. [76], где пересмотрено значение, опубликованное в работе [5].
181. Clyne M. A. A., Coxon J. A., Trans. Faraday Soc., **62**, 1175 (1966).

182. Johnston H. S., Morris E. D., Van den Bogaerde J., J. Am. Chem. Soc., **91**, 7712 (1969).
183. Clyne M. A. A., Walker R. F., to be published.
184. Modica A. P., Hornig D. F., J. Chem. Phys., **49**, 629 (1968).
185. Walker R. E., Phys. Fluids, **4**, 1211 (1961).
186. Poirier R. V., Carr R. W., J. Phys. Chem., **75**, 1593 (1971).
187. Breen J. E., Glass G. P., J. Chem. Phys., **52**, 1082 (1970).
188. Mulcahy M. F. R., Smith R. H., J. Chem. Phys., **54**, 5215 (1971).
189. Clyne M. A. A., Cruse H. W., J. C. S. Faraday II, **68**, 1281 (1972).
190. Clyne M. A. A., Cruse H. W., J. C. S. Faraday II, **68**, 1377 (1972).
191. Ferguson E. E., Fehsenfeld F. C., Schmeltekopf A. L., Advan. At. Mol. Phys., **5**, 1 (1969).
192. Becher K. H., Fink E. H., Groth W., Jud W., Kley D., Disc. Faraday Div., **53** (1972).
193. Clyne M. A. A., Cruse H. W., Watson R. T., J. C. S. Faraday II, **68**, 153 (1972).
194. Clyne M. A. A., Cruse H. W., Trans. Faraday Soc., **67**, 2869 (1971).
195. Bemand P. P., Clyne M. A. A., to be published.
196. Davis D. D., Braun W., Appl. Opt., **7**, 2071 (1968).
197. Clyne M. A. A., Woon-Fat A. R., J. C. S. Faraday II, submitted.
198. Clyne M. A. A., Watson R. T., to be published.
199. Kanofsky J. R., Lucas D., Pruss F., Gutman D., 14th Symp. Combustion, 285 (1972).
200. Jones I. T. N., Bayes K. D., 14th Symp. Combustion, 277 (1972).
201. Wagner H. Gg., Zetzsch C., Warnatz J., Berichte physik. Chem., **76**, 526 (1972).
202. Ham D. O., Trainor D. W., Kaufman F., J. Chem. Phys., **53**, 4395 (1970).
203. Campbell I. M., Neal S. B., Disc. Faraday Div., **53** (1972).
204. Becker K. H., Groth W., Thran D., 14th Symp. Combustion, 353 (1972).
205. Jonathan N., Morris A., Ross K. J., Smith D. J., J. Chem. Phys., **54**, 4954 (1971).
206. Clyne M. A. A., Coxon J. A., Townsend L. W., J. C. S. Faraday II, **69**, 1643 (1973).
207. Perona M. J., J. Chem. Phys., **54**, 4024 (1971).
208. Chang H. W., Setser D. W., Perona M. J., Chem. Phys. Lett., **9**, 587 (1971).
209. Setser D. W., Stedman D. H., Progr. Reaction Kinetics, **6** (1971).
210. Трое Ю., Вагнер Х., Физическая химия быстрых реакций, «Мир», М., 1976, стр. 13.
211. Westenberg A. A., de Haas N., J. Phys. Chem., **76**, 1586 (1972).
212. Richardson W. C., Setser D. W., Allbritton D. L., Schmeltekopf A. L., Chem. Phys. Lett., **12**, 349 (1971).
213. Clyne M. A. A., Conner J., J. C. S. Faraday II, **68**, 1220 (1972).
214. Huie R. E., private communication ( $H + O_2 + M$ ,  $O + O_2 + M$ ); Niki H., Stuhl F., J. Chem. Phys., **55**, 3943 (1971).
215. Hikida T., Eyre J. A., Dorfman L. M., J. Chem. Phys., **54**, 3422 (1971) ( $H + NO + M$ ,  $H + O_2 + M$ ).
216. Shavitt I., J. Chem. Phys., **49**, 4048 (1968); Quickert K. A., LeRoy D. J., J. Chem. Phys., **53**, 1325 (1970).
217. Snider N. S., J. Chem. Phys., **53**, 4116 (1970); подобная интерпретация предложена им независимо, поскольку настоящая глава написана в июле 1970 г.
218. Braun W., Bass A. M., Davis D. D., Int. J. Chem. Kinetics, **2**, 101 (1970).
219. Breckenridge W. H., Miller T. A., Chem. Phys. Lett., **12**, 437 (1972); в этой работе  $Ar(^3P_2)$  обнаружен с помощью ЭПР-спектрометра.
220. Clyne M. A. A., Cruse H. W., to be published.
221. См. [201].



- 
222. *Beck D., Loesch H. J.*, Berichte physik. Chem., **75**, 736 (1971); *Lee Y. T., McDonald J. D., Le Breton P. R., Herschbach D. R.*, J. Chem. Phys., **49**, 2447 (1968); **51**, 455 (1969); *Blais N. C., Cross J. B.*, J. Chem. Phys., **50**, 4108 (1969); **52**, 3580 (1970).
223. *Christie M. I., Roy R. S., Thrush B. A.*, Trans. Faraday Soc., **55**, 1139 (1959); **55**, 1149 (1959); см. [39].
224. *Kurylo M. J., Peterson N. C., Braun W.*, J. Chem. Phys., **53**, 2776 (1970).
225. (a) *Westenberg A. A.*, private communication.  
(б) *Kaufman F.*, private communication.  
(в) *Clyne M. A. A., Down S.*, to be published.
226. *Basco N., Dogra*, Proc. Roy. Soc., **A323**, 401 (1971).
227. *Clyne M. A. A., Watson R. T.*, Chem. Phys. Lett., **12**, 344 (1971).
228. *Wagner H. Gg., Zetzsch C., Warnatz J.*, Angew. Chem., **10**, 564 (1971).
229. *Golde M. F., Thrush B. A.*, Disc. Faraday Div., **53** (1972).
230. *Кондратьев В. Н.*, Константы скорости газофазных реакций, «Наука», М., 1970.

# СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	5
Предисловие редактора английского издания . . . . .	10
<b>Глава 1. Мономолекулярный распад небольших молекул (Ю. Трог, Х. Вагнер)</b> . . . . .	<b>13</b>
1.1. Введение . . . . .	13
1.2. Основные свойства реакций распада . . . . .	15
1.2.1. Механизм распада . . . . .	15
1.2.2. Первичная стадия диссоциации . . . . .	15
1.2.3. Связь между диссоциацией и рекомбинацией . . . . .	18
1.3. Экспериментальные исследования кинетики диссоциации и рекомбинации двухатомных молекул . . . . .	20
1.3.1. Гомоядерные двухатомные молекулы . . . . .	20
а) диссоциация $H_2$ , $D_2$ , $O_2$ и $N_2$ . . . . .	20
б) рекомбинация атомов H, O и N . . . . .	25
в) диссоциация и рекомбинация галогенов . . . . .	27
1.3.2. Диссоциация гетероядерных двухатомных молекул . . . . .	31
1.4. Кинетика диссоциации и рекомбинации трехатомных молекул . . . . .	35
1.4.1. Спиноворазрешенные реакции . . . . .	36
а) реакция $NO_2 \rightleftharpoons NO + O$ . . . . .	37
б) реакция $O_3 \rightleftharpoons O_2 + O$ . . . . .	41
в) другие реакции . . . . .	44
1.4.2. Спиновозапрещенные реакции . . . . .	46
а) диссоциация $N_2O$ . . . . .	46
б) диссоциация $CO_2$ , $COS$ , $CS_2$ . . . . .	50
1.5. Четырехатомные молекулы . . . . .	54
1.6. Элементарные физические процессы в реакциях диссоциации и рекомбинации . . . . .	57
1.6.1. Отдельные элементарные стадии реакции . . . . .	57
1.6.2. Описание диссоциации с помощью модели реакции с узким горлом . . . . .	59
1.6.3. Основные уравнения для описания процессов перераспределения энергии при низких давлениях . . . . .	61
1.6.4. Основные уравнения для описания процессов перераспределения энергии при высоких давлениях . . . . .	64
1.7. Константы скоростей при низких давлениях . . . . .	65
1.7.1. Заселенности колебательных уровней в процессе выхода на квазистационарный режим реакции . . . . .	65
1.7.2. Заселенности колебательных уровней и константы скоростей в квазистационарной стадии . . . . .	66
1.7.3. Диффузионная теория диссоциации при низких давлениях . . . . .	71
1.7.4. Модель ступенчатого возбуждения . . . . .	73
1.7.5. Плотности колебательных уровней . . . . .	74
1.7.6. Модели процессов столкновения . . . . .	77

1.7.7. Ранние теории диссоциации при низких давлениях, основанные на модели сильных столкновений . . . . .	80
1.7.8. Сравнение с экспериментом . . . . .	81
1.7.9. Рекомбинация при низких давлениях . . . . .	83
1.8. Константы скоростей при высоких давлениях . . . . .	85
1.8.1. Различные области высокого давления. Активированные комплексы . . . . .	85
1.8.2. Предел высоких давлений в газах . . . . .	87
1.8.3. Спиновозапрещенные реакции . . . . .	89
1.8.4. Удельные константы скоростей . . . . .	90
1.8.5. Константы скоростей в переходной области . . . . .	91
1.8.6. Рекомбинация при высоких давлениях и изотопный обмен . . . . .	93
<i>Список литературы</i> . . . . .	95

## **Глава 2. Исследование реакции водорода с кислородом в ударных трубах (Г. Шотт, Р. Гетзингер) . . . . .**

Список обозначений . . . . .	106
2.1. Введение . . . . .	108
2.1.1. Цепные реакции как быстрые реакции . . . . .	110
а) цепные реакции . . . . .	110
б) быстрые цепные реакции . . . . .	113
в) обрыв цепей . . . . .	113
г) разветвление цепей . . . . .	116
д) реакции при высоких температурах . . . . .	118
е) стехиометрия разветвленных цепных процессов . . . . .	120
ж) выводы . . . . .	121
2.1.2. Методы исследования быстрых экзотермических реакций . . . . .	121
а) ударные волны в трубах . . . . .	122
б) физические явления в ударных трубах . . . . .	123
в) пламена . . . . .	126
г) область взрывных пределов . . . . .	128
2.2. Изучение системы водород — кислород . . . . .	129
2.2.1. Абсорбционная спектроскопия . . . . .	130
а) источники излучения радикала ОН . . . . .	131
б) профиль концентрации ОН в реакции $\text{H}_2 - \text{O}_2$ при высоких температурах . . . . .	133
в) калибровка поглощения ОН . . . . .	135
г) висмутовая линейчатая лампа . . . . .	138
д) источники непрерывного излучения . . . . .	139
е) абсорбционная спектроскопия других промежуточных частиц . . . . .	139
2.2.2. Измерение плотности в ударных волнах . . . . .	140
а) интерферометрия . . . . .	140
б) шlieren- и интерферометрическое фотографирование с раз- верткой во времени . . . . .	142
2.2.3. Эмиссионная спектроскопия . . . . .	143
а) инфракрасное излучение $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	144
б) хемиллюминесценция $\text{O} - \text{CO}$ . . . . .	146
в) излучение ОН . . . . .	147
г) торцевая методика измерений в отраженных ударных волнах . . . . .	147
2.3. Кинетика реакции $\text{H}_2 - \text{O}_2$ . . . . .	149
2.3.1. Механизм реакции . . . . .	149
а) период индукции . . . . .	150
б) основная реакция . . . . .	151
в) скорости тримолекулярных и бимолекулярных процессов . . . . .	153
г) число молей . . . . .	154
д) состояния частичного равновесия . . . . .	155

е) рекомбинация и частичное равновесие . . . . .	156
ж) воспламенение без участия процессов рекомбинации, приводящее к сверхравновесным концентрациям атомов и радикалов . . . . .	159
з) выводы . . . . .	160
2.3.2. Кинетика воспламенения в ударных волнах . . . . .	160
а) скорости экспоненциального развития реакции . . . . .	160
б) времена индукции . . . . .	164
в) периоды индукции при низких температурах . . . . .	169
г) максимум концентрации промежуточных частиц . . . . .	171
д) кратковременный пик концентраций при низких плотностях . . . . .	173
2.3.3. Кинетика рекомбинации в ударных волнах . . . . .	175
а) обработка скоростей рекомбинации . . . . .	176
б) бедные, богатые и стехиометрические смеси . . . . .	181
в) порядки реакций и ансамбль частиц со сверхравновесными концентрациями . . . . .	184
г) влияние партнеров по соударениям . . . . .	185
д) изучение рекомбинации с помощью измерений плотности и инфракрасного излучения . . . . .	187
2.3.4. Кинетика реакции в других условиях . . . . .	189
а) исследования структуры пламени . . . . .	189
б) исследования изотермических взрывных пределов . . . . .	193
2.3.5. Состояние проблемы и пути развития исследований . . . . .	195
<i>Список литературы</i> . . . . .	197

### **Глава 3. Химическая реакция и ионизация в пламенах (Ф. Пейдж) . . . . . 200**

3.1. Пламя . . . . .	200
3.1.1. Что такое пламя? . . . . .	200
3.1.2. Структура пламени . . . . .	200
3.1.3. Распространение пламени . . . . .	201
3.1.4. Скорость горения . . . . .	203
3.1.5. Стабилизация пламени . . . . .	203
3.1.6. Характерные времена различных процессов в пламенах . . . . .	206
3.1.7. Теории распространения и гашения пламени . . . . .	207
3.1.8. Гашение пламени . . . . .	210
3.2. Систематика реакций в пламенах . . . . .	210
3.2.1. Общее рассмотрение . . . . .	210
3.2.2. Шкала времен и концентраций . . . . .	211
3.2.3. Концентрация различных частиц в пламенах . . . . .	213
3.2.4. Равновесные реакции . . . . .	215
3.2.5. Определение порядка реакции по радикалам . . . . .	218
3.2.6. Кинетическое описание пламени . . . . .	222
3.3. Методика измерений . . . . .	223
3.3.1. Введение . . . . .	223
3.3.2. Спектроскопические методы . . . . .	224
3.3.3. Калибровка спектрометра . . . . .	226
3.3.4. Тепловое возбуждение . . . . .	226
3.3.5. Другие спектроскопические методики . . . . .	227
3.3.6. Микроволновая техника . . . . .	228
3.3.7. Зондовые методики . . . . .	230
3.3.8. Масс-спектрометрия . . . . .	232
3.4. Определение состава пламени . . . . .	233
3.4.1. Введение . . . . .	233
3.4.2. Температура и время . . . . .	233
3.4.3. Фотометрия щелочных металлов в пламени . . . . .	234
3.4.4. Метод натрия/хлор . . . . .	237
3.4.5. Концентрация радикалов в пламени . . . . .	238

3.4.6. Относительные методы измерения концентрации радикалов . . . . .	239
3.4.7. Другие методы определения концентрации радикалов . . . . .	240
3.4.8. Хемилюминесцентное свечение . . . . .	241
3.4.9. Объемный состав и концентрация радикалов . . . . .	242
3.5. Кинетика химических реакций в пламенах . . . . .	242
3.5.1. Введение . . . . .	242
3.5.2. Равновесные реакции . . . . .	243
3.5.3. Реакции обрыва цепей . . . . .	244
3.5.4. Рекомбинация атомов водорода . . . . .	244
3.5.5. Рекомбинационное возбуждение . . . . .	250
3.5.6. Рекомбинационное излучение . . . . .	253
3.6. Кинетика ионизации . . . . .	255
3.6.1. Введение . . . . .	255
3.6.2. Ионизация в углеводородных пламенах . . . . .	255
3.6.3. Реакция иона $\text{CHO}^+$ . . . . .	258
3.6.4. Процессы ионизации в других пламенах . . . . .	259
3.6.5. Реакции рекомбинации . . . . .	259
3.6.6. Реакции перезарядки с участием иона $\text{H}_3\text{O}^+$ . . . . .	260
3.6.7. Рекомбинация электрона и иона металла . . . . .	264
3.7. Кинетика ионизации щелочных металлов . . . . .	267
3.7.1. Введение . . . . .	267
3.7.2. Ионизация в водородных пламенах . . . . .	268
3.7.3. Ионизация при горении окиси углерода . . . . .	269
3.7.4. Теория ионизации Холландера . . . . .	273
3.7.5. Энергетическое распределение в ионизированном пламени . . . . .	274
3.7.6. Сверхравновесная ионизация . . . . .	276
3.8. Перспективы изучения кинетики химических реакций в пламенах . . . . .	283
3.8.1. Введение . . . . .	283
3.8.2. Турбулентные пламена . . . . .	283
3.8.3. Авто- и кросс-корреляция . . . . .	285
<i>Список литературы</i> . . . . .	286

#### **Глава 4. Исследование реакций атомов и свободных радикалов с помощью струевых разрядных методик (М. Клайн) . . . . .**

4.1. Введение . . . . .	291
4.2. Получение атомов и определение концентраций атомов и радикалов . . . . .	293
4.2.1. Струевая разрядная установка . . . . .	293
4.2.2. Безэлектродный разряд . . . . .	296
4.2.3. Получение атомов . . . . .	296
4.2.4. Ограничения струевой разрядной методики . . . . .	299
4.2.5. Отклонения течения от условий одномерности . . . . .	300
4.2.6. Измерение концентраций атомов и радикалов . . . . .	302
4.2.7. Абсолютные и относительные концентрации . . . . .	303
4.2.8. Методика хемилюминесцентного титрования . . . . .	304
а) атомы $\text{N}(^4\text{S})$ . . . . .	304
б) атомы $\text{O}(^3\text{P})$ . . . . .	306
в) атомы $\text{H}(^2\text{S})$ . . . . .	307
г) атомы $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ . . . . .	309
д) атомы $\text{Br}(^2\text{P}_{3/2})$ . . . . .	309
4.2.9. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (метод ЭПР) . . . . .	310
а) атомы O, N, H, D, Cl . . . . .	310
б) радикалы OH и OD . . . . .	312
4.2.10. Оптическая абсорбционная спектроскопия . . . . .	313

а) радикал $\text{OH}(X^2\Pi)$ . . . . .	313
б) радикал $\text{CN}(X^2\Sigma^+)$ . . . . .	313
в) радикалы $\text{ClO}$ , $\text{BrO}$ , $\text{IO}(X^2\Pi)$ . . . . .	314
г) радикалы $\text{NX}_2$ . . . . .	315
д) детектирование атомов $\text{H}$ , $\text{N}$ , $\text{O}$ , $\text{Cl}$ , $\text{Br}$ и $\text{I}$ с помощью методов резонансной спектроскопии . . . . .	315
е) детектирование атомов $\text{Cl}$ и $\text{Br}$ с помощью методов молекулярной абсорбционной спектроскопии . . . . .	318
4.2.11. Масс-спектрометрия . . . . .	318
4.2.12. Тепловые методы . . . . .	323
4.3. Хемилюминесцентные реакции: обмен энергией и кинетика возбужденных состояний . . . . .	324
4.3.1. Электронное возбуждение в реакциях атомарной рекомбинации третьего порядка . . . . .	325
а) реакции рекомбинации одинаковых атомов . . . . .	326
б) гетероатомные реакции рекомбинации . . . . .	326
в) реакции рекомбинации атом + молекула . . . . .	327
г) реакция $\text{N}(^4\text{S}) + \text{N}(^4\text{S}) + \text{M}$ . . . . .	327
д) реакция $\text{Cl}(^2P_{3/2}) + \text{Cl}(^2P_{3/2}) + \text{M}$ . . . . .	330
е) реакция $\text{O}(^3P) + \text{NO}(X^2\Pi) + \text{M}$ . . . . .	332
4.3.2. Электронное возбуждение в бимолекулярных обменных реакциях . . . . .	334
4.3.3. Синглетный кислород . . . . .	335
4.3.4. Колебательное и вращательное возбуждение в бимолекулярных обменных реакциях . . . . .	336
а) колебательное возбуждение радикала $\text{OH}(X^2\Pi)$ . . . . .	339
б) колебательное возбуждение молекул $\text{NO}_2$ и $\text{N}_2\text{O}$ . . . . .	339
4.4. Спектроскопические исследования хемилюминесцентных реакций . . . . .	340
4.4.1. Методические аспекты . . . . .	340
4.4.2. Система $^3\Pi_0 + X^1\Sigma^+$ молекулы $\text{BrCl}$ . . . . .	341
4.4.3. Излучательная рекомбинация $\text{Br}(^2P_{3/2}) + \text{Br}(^2P_{3/2}) + \text{M}$ . . . . .	343
4.4.4. Возбуждение при столкновении с метастабильными атомами инертных газов . . . . .	344
4.5. Реакции атомов в основном состоянии . . . . .	347
4.5.1. Рекомбинация атомов . . . . .	348
4.5.2. Определение $k_1$ и $\gamma$ . . . . .	349
4.5.3. Определение $k_3$ . . . . .	349
а) определение $k_3$ : результаты исследований . . . . .	350
б) реакция $\text{N}(^4\text{S}) + \text{N}(^4\text{S}) + \text{M} \xrightarrow{k_4} \text{N}_2 + \text{M}$ . . . . .	351
в) реакция $\text{Cl}(^2P_{3/2}) + \text{Cl}(^2P_{3/2}) + \text{M} \xrightarrow{k_5} \text{Cl}_2 + \text{M}$ . . . . .	352
г) реакции рекомбинации атомов: выводы . . . . .	354
4.5.4. Реакции атомов с молекулярными добавками . . . . .	354
а) метод наблюдения в фиксированном сечении . . . . .	355
4.5.5. Реакции рекомбинации атом + молекула . . . . .	356
4.5.6. Реакции обмена атом + молекула . . . . .	358
4.5.7. Реакции атомов с $\text{H}_2$ . . . . .	359
а) реакции обмена с участием атомов $\text{H}$ и $\text{D}$ . . . . .	359
б) реакция $\text{O} + \text{H}_2 \xrightarrow{k_f} \text{OH} + \text{H}$ . . . . .	360
в) реакция $\text{Cl} + \text{H}_2 \xrightleftharpoons[k_g]{k_f} \text{H} + \text{HCl}$ в обоих направлениях . . . . .	362
г) реакции других атомов с $\text{H}_2$ . . . . .	364
4.5.8. Реакции атомов с озоном . . . . .	365
а) реакция $\text{H}(^2\text{S}) + \text{O}_3$ . . . . .	365
б) реакция $\text{O}(^3P) + \text{O}_3$ . . . . .	366

---

в) реакция $N(^4S) + O_3$ . . . . .	366
г) реакции $X(^2P_{3/2}) + O_3$ ( $X = F, Cl, Br, I$ ) . . . . .	367
4.5.9. Реакции $X + YZ \rightarrow XY + Z$ ( $X, Y$ — галогены; $Z$ — галоген или $NO$ ) . . . . .	368
4.5.10. Реакции присоединения атомов $H$ к $C_2H_4$ . . . . .	369
4.6. Исследования с молекулярными радикалами . . . . .	370
4.6.1. Образование радикалов . . . . .	371
4.6.2. Идентификация и определение концентраций радикалов . . . . .	373
4.6.3. Кинетический анализ радикальных реакций . . . . .	373
4.6.4. Реакции радикалов $OH(X^2\Pi)$ . . . . .	374
4.6.5. Реакции окисных радикалов галогенов ( $XO$ ) . . . . .	377
4.6.6. Реакции радикалов $NX_2$ . . . . .	380
<i>Список литературы</i> . . . . .	382

***УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!***

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».



**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
БЫСТРЫХ РЕАКЦИЙ**

**Редактор С. Оганесян**

**Художник Н. Вовк**

**Художественный редактор Н. Блинов**

**Технический редактор Н. Панфилова**

**Корректор Е. Литвак**

Сдано в набор 27/VI 1975 г. Подписано к печати 26/I 1976 г.

Бумага тип. № 2 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub> = 12,50 бум. л.

25 печ. л. Уч.-изд. л. 25,02. Изд. № 3/8134.

Цена 2 р. 66 к. Зак. 779.

---

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»**

Москва, 1-й Рижский пер., 2

---

Ордена Трудового Красного Знамени

Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой  
Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета  
Министров СССР по делам издательств, полиграфии  
и книжной торговли.

198052, Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»**

**выпускает в свет в 1976 году  
книги по химии**

*Барре П.* Кинетика гетерогенных процессов, пер. с франц., 30 л., 3 р. 21 к.

Книга посвящена кинетике процессов, имеющих огромное теоретическое и особенно практическое значение (например, процессов окисления металлов при высоких температурах, процессов карбидирования, азотирования, сульфидирования металлов и т. д.). Это удачное дополнение к недавно изданной монографии Б. Дельмона «Кинетика гетерогенных реакций» («Мир», 1973). Данная книга является первой попыткой развить систематический подход к рассмотрению механизма гетерогенных реакций на уровне элементарных стадий.

Книга предназначена для научных работников и инженеров, занимающихся вопросами химии твердого тела, катализа, технологии неорганических материалов. Ее можно рекомендовать в качестве учебного пособия для аспирантов и студентов, специализирующихся в указанных областях.

Заблаговременно оформляйте заказы на интересующие вас книги. Заказы принимают магазины, распространяющие научно-техническую литературу. Своевременно сданный заказ гарантирует приобретение нужных вам книг.

