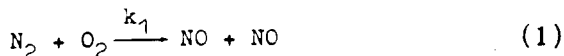


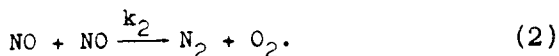
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА БИМОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕАКЦИИ ОКСИ АЗОТА

А. Я. Винокуров, Е. М. Кудрявцев, В. Д. Миронов,
Л. П. Покаташкина, А. И. Раудин, Е. С. Трехов

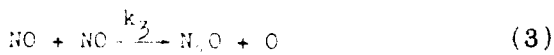
Определение константы скорости образования окиси азота непосредственно из азота и кислорода воздуха при высоких температурах



проводилось целым рядом авторов^{1,2,3,4}. Ввиду сложного характера химических процессов, идущих в нагретом воздухе, подавляющее число экспериментаторов исследовали обратную реакцию



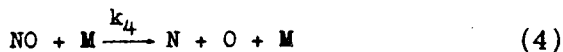
Константа скорости реакции (1) вычислялась через константу равновесия. Однако определенная таким образом k_1 не согласовалась с данными по скорости образования окиси азота за фронтом ударной волны в воздухе⁴. Учет влияния реакции (1) на процесс диссоциации кислорода в нагретом воздухе также приводил к неправильным результатам⁵. Исследуя накопление атомарного кислорода при термическом распаде окиси азота, Камак и Фейнберг⁴ показали, что скорость его образования по порядку величины совпадает со скоростью бимолекулярной реакции NO, и на этом основании предположили, что реакция (2) не идет, а протекает реакция



Однако, ввиду невысокой точности и предварительного характера опытов Камака и Фейнберга, окончательного заключения о механизме бимолекулярной реакции сделать нельзя. Можно лишь утверждать, что константа скорости k_2 по порядку величины не больше, чем константа k_3 .

Для получения окончательного ответа необходимо было исследовать скорости образования продуктов реакций (2) и (3) и сравнить их со скоростью бимолекулярного распада окиси азота. Однако, константа скорости этой реакции определена недостаточно надежно, особенно в интервале температур 2000–3000°K, где данные различных авторов отличаются по величине на порядок. Поэтому в первой части настоящей работы нами были проведены эксперименты по определению константы скорости бимолекулярного распада NO в широком (2000–7000°K) интервале температур.

Эксперименты проводились в ударной трубе за фронтом падающей и отраженной ударных волн в смесях NO + Ar. За малые времена после прохождения фронта ударной волны успевают развиться лишь те процессы, которые идут с участием исходных молекул: бимолекулярная реакция (2) или (3) и реакция диссоциации



При невысоких температурах скорость диссоциации гораздо меньше скорости бимолекулярной реакции. При температурах свыше 4000°K константы скоростей этих реакций становятся сравнимыми. Однако, оказалось возможным произвести разделение вкладов этих реакций, если использовать смеси NO с инертным газом в разных пропорциях, так как реакции (2) или (3) и (4) имеют разный порядок по NO⁶. Определение концентрации окиси азота за фронтом ударной волны проводилось по поглощению света полосой (0,2) γ -системы NO. Учитывался возможный вклад в поглощение полос Шумана-Рунге молекулы O₂. Методика проведения экспери-

мента и обработки результатов подробно описана в работе⁶.

Результаты экспериментов представлены на рис. 1. После обработки наших данных, а также данных работ^{2,4,7} методом наименьших квадратов, была получена зависимость константы скорости реакции бимолекулярного распада от температуры

$$k = 8,7 \cdot 10^{18} T^{-3/2} \exp(-67000/RT) \text{ см}^3/\text{моль сек} \quad (5)$$

Эта зависимость представляется нам более предпочтительной, чем зависимость

$$k = 4,8 \cdot 10^{23} T^{-5/2} \exp(-85500/RT) \text{ см}^3/\text{моль сек}, \quad (6)$$

предложенная в работе², по следующим причинам:

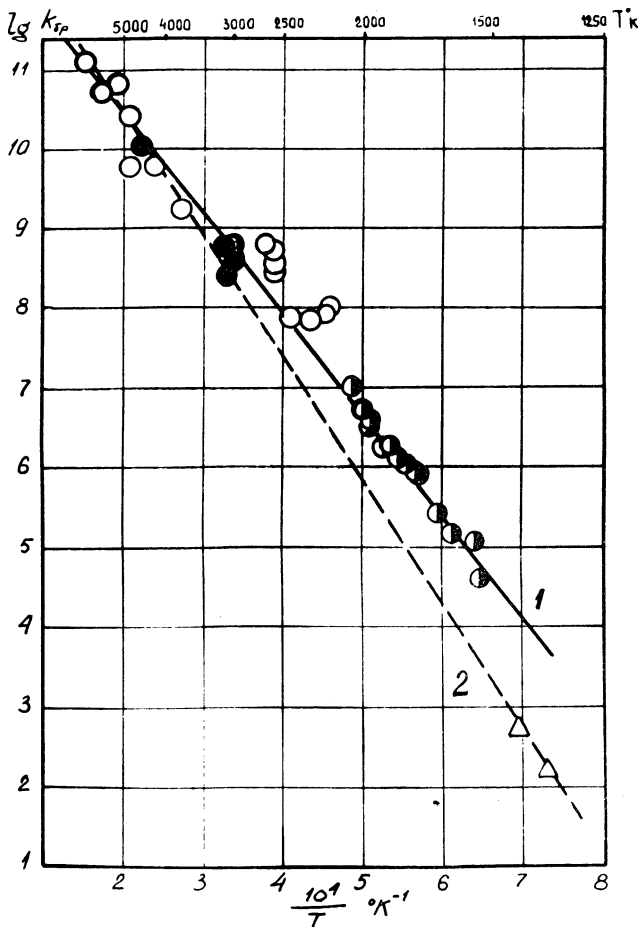
1) результаты экспериментов каждого из авторов в отдельности приводят к значениям энергии активации от 57 до 63 ккал/моль. Фигурирующая в (5) энергия активации находится в разумном соответствии с этими данными;

2) стерический множитель $p = 0,02$, соответствующий зависимости (5), более предпочтителен с точки зрения теории активированного комплекса⁸, нежели значение $p = 0,007$, следующее из⁶;

3) в низкотемпературной области наши эксперименты согласуются с результатами работы⁷. Данные работы⁹ нам представляются ненадежными из-за наличия температурного поля в реакционном объеме в условиях эксперимента.

Таким образом, мы рекомендуем для константы скорости бимолекулярного распада в интервале температур 2000–7000°K зависимость (5). Ее мы использовали в дальнейшем для выяснения механизма бимолекулярной реакции окиси азота.

Вторая часть настоящей работы была посвящена исследованию скорости образования продуктов реакций (2) и (3).



Р и с. 1. Зависимость константы скорости бимолекулярного распада окиси азота от температуры.

1 - зависимость (5) (настоящая работа); 2 - зависимость из работы²; o - экспериментальные значения константы скорости (настоящая работа); • - то же из работы²; ◊ - то же из работы⁷; Δ - то же из работы⁹.

Регистрация атомарного кислорода проводилась нами по хемилюминесценции возбужденных молекул NO_2^* . Они образуются в результате реакции



а затем либо высвечиваются



либо переходят в основное состояние в результате тушащих соударений



Кармилова и Кондратьев разработали метод количественного анализа содержания атомарного кислорода по измерению абсолютной интенсивности излучения NO_2^{10} . Левитт¹¹ показал, что спектральное распределение излучения NO_2^* (8) не зависит от температуры в интервале 300–3750°К. Из этой же работы следует, что соотношение между реакциями (8) и (9) не зависит от природы соударяющихся частиц, поэтому оно остается постоянным при изменении состава смеси в ходе химических реакций.

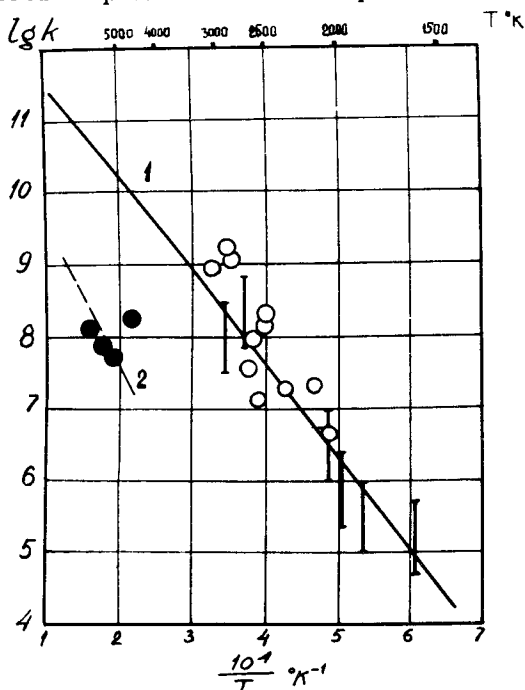
В приближении малых времен, когда $k_3(\text{NO})_0 t \ll 1$ и $(\text{NO})_t / (\text{NO})_0 \approx 1$, концентрация атомарного кислорода зависит от времени линейно

$$(\text{O})_t \approx k_3(\text{NO})_0^2 t, \quad (10)$$

и константа скорости k_3 пропорциональна отношению $I(t)/t$ (здесь I - интенсивность излучения, а $(\text{O})_t$, $(\text{NO})_0$ - концентрация соответствующего газа в момент времени t или в начальный момент времени).

Нами были выполнены абсолютные измерения изменения интенсивности излучения NO_2^* во времени. Спектрограф ИСП-51 ($f = 120$ мм) регистрировал излучение в области 0,515 - 0,582 мкм. опыты проводились в чистой NO за падающей ударной волной в интервале

температур 2000–2900°К. По полученным зависимостям $I(t)/t$ рассчитывалось значение k_3 . Результаты экспериментов представлены на рис. 2 полыми круж-



Р и с. 2. Зависимость констант скоростей реакций (2) и (3) от температуры.

1 - зависимость (5) константы скорости бимолекулярного распада окиси азота от температуры (настоящая работа); 2 - зависимость k_2 (11) от температуры (настоящая работа); o - экспериментальные значения k_3 (настоящая работа); I - то же из работы⁴; ● - экспериментальные значения k_2 (настоящая работа).

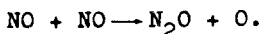
ками. Видно, что наши данные по скорости образования атомарного кислорода согласуются с предложенной нами зависимостью константы скорости бимолекулярного распада окиси азота (5).

Регистрация молекулярного кислорода производилась по поглощению в полосах O_2 Шумана-Рунге при $\lambda = 0,22833$ мкм. Измерения проводились за отраженной ударной волной в смеси $NO + Ar$ в интервале температур $4500-6000^\circ K$ и давлений $9-13$ атм. В этих условиях быстро достигается термическое равновесное состояние исследуемого газа, при котором концентрация O_2 могла быть рассчитана. Благодаря этому относительные измерения концентрации O_2 удалось нормировать по равновесному участку поглощения газа. По полученным таким образом абсолютным значениям $(O_2)_t$ вычислялась константа k_2 . Эти результаты представлены на рис. 2 сплошными кружками. Если использовать значение энергии активации из работы¹, то в исследованном температурном интервале $4500-6000^\circ K$ для k_2 можно рекомендовать температурную зависимость

$$k_2 = 3,2 \cdot 10^{11} \exp(-92000/RT) \text{ см}^3/\text{моль сек}, \quad (11)$$

представленную штриховой линией на рис. 2.

Зависимость константы скорости образования молекулярного кислорода (11) лежит на 2 порядка ниже, чем зависимость константы скорости бимолекулярного распада окиси азота (5). Таким образом установлено, что бимолекулярный распад окиси азота происходит главным образом по схеме



Важным следствием результатов настоящей работы является тот факт, что для расчета скорости образования окиси азота в горячем воздухе надо использовать зависимость (11), а не (6), предлагавшуюся ранее в работе².

Поступила в редакцию
3 июля 1970 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович и др. "Окисление азота при горении". АН СССР, 1947 г.
2. E. Freedman, J. Daiber. J. Chem. Phys., 34, 1271 (1961).
3. K. Wray, J. Teare. J. Chem. Phys., 36, 2582 (1962).
4. M. Samak, R. Feinberg. 11th Symp. (International) on combustion, 1966 (Pittsburg, 1967).
5. С. А. Лосев. Докторская диссертация. МГУ, 1969 г.
6. А. Я. Винокуров и др. В сб. "Физика газоразрядной плазмы" вып. 2, М., МИФИ, Атомиздат, 1969 г.
7. E. L. Jjian et al. J. Phys. Chem., 63, 952 (1959)
8. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. "Теория абсолютных скоростей реакций", ИЛ, М, 1948 г.
9. F. Kaufman, L. Decker. 7th Symp (Int) on Combustion. Lond, 1959.
10. Л. В. Кармилова, В. Н. Кондратьев. ЖФХ, 25, 312 (1951).
11. Hewitt. J. Chem. Phys., 32, 1038 (1965).