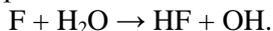


мещающимся кварцевым пробоотборником для радикалов ОН. Источником радикалов служила реакция



Атомы фтора создавались при диссоциации F_2 , разбавленного He, в разряде. Реакция протекала полностью до того, как смесь поступала в реактор. Радикалы ОН детектировались методом LIF (лазером индуцированной флуоресценции). Поверхность реакционного сосуда покрывалась NaCl, а именно обрабатывалась 10%-ным водным раствором NaCl с последующим выпариванием воды. Температура опытов составляла 300 К.

Для исключения возможности гомогенной реакции опыты проводились при малых временах пребывания реагирующей смеси в реакторе ($t \sim \text{мс}$) и с малыми количествами CO. Каждая серия экспериментов требовала стабилизации состояния поверхности. В первые часы работы наблюдались более высокие скорости реакции, чем через несколько часов. Измерения проводились после стабилизации состояния поверхности.

Экспериментальные результаты и обсуждение. Реакция



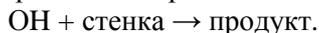
изучалась по измерению концентрационного профиля радикалов ОН в отсутствие и в присутствии CO. Концентрация реагентов в объеме находилась в интервалах:

$$1.0 \cdot 10^{-14} \leq [OH], \text{ моль/см}^3 \leq 2.0 \cdot 10^{-14}, \\ 0.5 \cdot 10^{-10} \leq [CO], \text{ моль/см}^3 \leq 1.0 \cdot 10^{-10}.$$

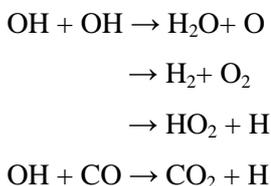
В ходе опытов установлено, что поведение радикалов ОН и воспроизводимость данных зависела от количества F_2 в потоке. Наилучшая воспроизводимость результатов наблюдалась при низких концентрациях F_2 , в частности при

$$[F_2] = 4.4 \cdot 10^{-14} \text{ моль/см}^3 \text{ и } [H_2O] = 2.1 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^3.$$

В отсутствие CO реакция радикалов представляется следующим образом:



Гомогенными реакциями радикалов ОН



в условиях настоящих опытов можно пренебречь, учитывая значения вышеуказанных концентраций этих радикалов и CO и соответствующих констант скорости. Кинетическое поведение радикалов ОН в отсутствие CO представлено на рис.1.

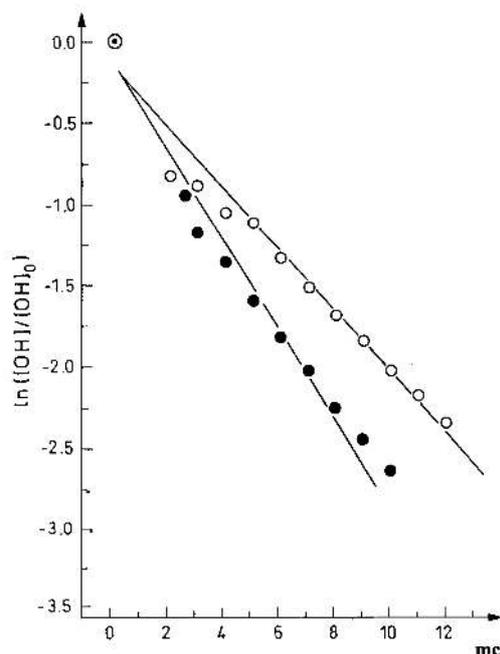


Рис.1. Зависимость $\ln ([\text{OH}]/[\text{OH}]_0)$ от времени в отсутствие (○) и в присутствии (●) CO на поверхности NaCl, $p=3.1\text{mbar}$.

Расходование радикалов OH на поверхности NaCl происходит со значительной скоростью. Из данных, представленных на рис 1, определена константа скорости гетерогенной гибели радикалов OH на поверхности NaCl: $k_{\text{гет}} = 230 \pm 30 \text{ s}^{-1}$. В серии экспериментов определена зависимость константы скорости $k_{\text{гет}}$ от давления. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

p (мбар)	$k_{\text{гет}}$ (среднее) c^{-1}	$1/k_{\text{гет}}$ (среднее) c	γ (реком.)
2.1	302	$3.31 \cdot 10^{-3}$	-
3.14	230	$4.34 \cdot 10^{-3}$	$(2.7 \pm 1.3) 10^{-2}$
4.7	180	$5.55 \cdot 10^{-3}$	-

Наблюдается заметная зависимость значений константы скорости от давления. Отсюда можно заключить, что скорость контролируется диффузией. Из опытных данных в интервале времен $6 < t(\text{мс}) < 7$, где происходит значительный расход радикалов, был оценен нижний предел значения коэффициента диффузии D из следующего выражения:

$$t = x^2/2D,$$

где x – радиус реакционного сосуда, D – коэффициент диффузии в $\text{см}^2/\text{с}$. Он оказался равным

$$D \geq 160 \text{ см}^2/\text{с}.$$

Значение D , определенное согласно [12], оказалось равным $285 \text{ см}^2/\text{с}$. Для определения коэффициента гетерогенного увода γ воспользуемся следующим выражением для константы скорости $k_{\text{гет}}$ гетерогенного увода (рекомбинации радикалов ОН):

$$1/k_{\text{гет}} = 1/(\gamma \cdot u)/d + 1/(c D)^2,$$

где u – средняя скорость, d – диаметр реакционного сосуда, а c – некая константа.

Определяя $1/k_{\text{гет}}$ при двух разных давлениях p_1 и p_2 и принимая во внимание, что $D_1/D_2 = p_2/p_1$, а τ_1 и τ_2 равняются $1/k_{\text{гет}}$, при двух разных давлениях p_1 и p_2 для коэффициента γ получим следующее выражение:

$$\gamma = d(1 - p_1/p_2)/(\tau_1 - \tau_2(p_1/p_2))u,$$

Соответствующие экспериментальные и вычисленные значения при $T=300 \text{ К}$ и $u=10^4 \text{ см/с}$ представлены в табл. 1. Рекомендуемое значение $\gamma = (2.7 \pm 1.3)10^{-2}$. Значительная разница в значениях не удивительна для гетерогенных процессов. Результаты опытов в присутствии СО представлены на рис.1.

Обычно состояние поверхности контролировалось повторением экспериментов до и после эксперимента с СО. Как видно из полученных данных, в присутствии СО наблюдается значительное увеличение расхода радикалов ОН. Дополнительное расходование указанных радикалов в условиях настоящих опытов было приписано гетерогенной реакции этих радикалов с СО. Оценка вклада гомогенной реакции при наибольшей подаче оксида углерода с учетом значения $k_{\text{гом}} = 9.10^{10} \text{ см}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$ [13] дает $k_{\text{гом}}[\text{СО}] = 9.3 \text{ с}^{-1}$. Экспериментальные значения $k_{\text{гет}}$ в отсутствие и в присутствии оксида углерода приведены в табл. 2.

Таблица 2

$T[\text{К}]$	$P[\text{мбар}]$	$\text{СО}[\text{моль}/\text{см}^3]$	k (среднее) $[\text{с}^{-1}]$	$\Delta k_{\text{гет}}[\text{с}^{-1}]$
300	3.15	10^{-10}	350 ± 30	120
300	3.15	-	230 ± 30	

Разница $\Delta k_{\text{гет}}$ между двумя значениями константы скорости гетерогенного увода радикалов в отсутствие и в присутствии СО значительна и более чем на порядок больше $k_{\text{гом}}[\text{СО}]$.

Обзор литературных данных, касающихся значений констант скорости реакции (1), свидетельствует о большом разбросе значений энергии активации (E_a) [14], причем это относится не только к абсолютным значениям, но и к знаку. Эти значения находятся в следующих пределах:

$$+33.5 \geq E_a \geq -14.2 \text{ КДж/моль}.$$

Это расхождение становится более значительным в опытах при температурах, близких к комнатной. Возможным объяснением этого феномена может быть:

- 1) изучение взаимодействия радикалов ОН с СО происходило в условиях, полностью не исключающих протекания вторичных реакций и их влияния на результаты измерений;
- 2) образование комплекса (ОНСО)[#];

3) заметная роль гетерогенного взаимодействия радикалов OH с оксидом углерода, в частности при низких температурах и давлениях, которая зависит от условий эксперимента (размеры, состояние и вид покрытия поверхности реакционного сосуда).

Не исключая вклада первых двух вариантов, на основании представлений, развитых в [1-9, 15, 16], и опытных данных, полученных в настоящей работе, мы допускаем возможность и варианта 3.

Поскольку опыты по изучению константы скорости гомогенной реакции (1) происходили в реакторах с различной поверхностью, то возможно, что доля влияния гетерогенной реакции на результаты измерений была значительной и к тому же разной. Нужно отметить, что поверхность NaCl, использованная в настоящей работе, является имитацией поверхности аэрозоля. Реально поверхность аэрозоля NaCl на 2-3 порядка больше использованной в данной работе. К тому же вклад гетерогенной реакции может быть значительным вплоть до парциальных давлений оксида углерода в 10 мбар. Очевидно, что в атмосфере, богатой аэрозолями, гетерогенный увод радикалов OH может быть значительным.

Автор благодарит проф. Х. Г. Вагнера и проф. В. Хака (Goettingen, Max-Planck Institut fuer Stroemungsforschung) за предоставленную возможность проведения эксперимента, а также за обсуждение результатов работы.

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН РА
e-mail: ivardan@ichph.sci.am

Академик И. А. Варданян

Реакции радикалов OH на твердой поверхности NaCl

Методом лазером индуцированной флуоресценции показана возможность гетерогенного взаимодействия радикалов OH с CO на поверхности NaCl при комнатной температуре и низких давлениях. В качестве источника радикалов OH использовалась реакция $F + H_2O \rightarrow HF + OH$. Определена константа скорости рекомбинации радикалов OH на поверхности NaCl.

Ակադեմիկոս Ի. Ա. Վարդանյան

OH ռադիկալների ռեակցիաները NaCl-ի պինդ մակերևույթի վրա

Լազերով հարուցված ֆլուորեսցենցիայի եղանակով ցույց է տրված CO-ի հետ OH ռադիկալների ռեակցիայի հնարավորությունը NaCl-ի մակերևույթի վրա սենյակային ջերմաստիճանում և ցածր ճնշումների դեպքում: Որպես ռադիկալների աղբյուր կիրառվել է $F + H_2O \rightarrow HF + OH$ ռեակցիան: Որոշված է այդ ռադիկալների ռեկոմբինացիայի արագության հաստատունը NaCl-ի մակերևույթի վրա:

Academician I. A. Vardanyan

Reactions of OH Radicals on a Solid NaCl-Surface

Using laser induced fluorescence method the possibility of the reaction of OH radicals with CO on a solid NaCl-surface is shown at room temperature and low pressures. As a source of OH radicals the $F + H_2O \rightarrow HF + OH$ reaction was chosen. The rate constant of radicals recombination on the NaCl-surface at room temperature is determined.

Литература

1. *Manucharova L. A., Tsarukyan S. V., Vardanyan I. A.* - Int. J. Chem. Kinet. 2004. V. 36. N.11. P. 591.
2. *Манучарова Л. А., Царукян С. В., Варданян И. А.* - ДНАН РА. 2007, Т. 107. С. 239.
3. *Vardanyan I. A., Manucharova L.A., Tsarukyan S.V.* - 21th Intern. Symp. On Gas Kinetics, leuven , Belgium, Book of Abstracts. 2010. P. 202.
4. *Джалали Х. А., Манучарова Л. А., Царукян С. В., Варданян И. А.* - Журн. физ. химии. 2011.Т. 85. N 3. С. 553.
5. *Арустамян А. М., Манучарова Л. А., Джалали Х. А., Варданян И. А.* - ДНАН РА. 2012. Т. 112. С. 194.
6. *Vardanyan I. A., Manucharova L. A., Jalali H. A., Tsarukyan S. V.* - Хим. журн. Армении. 2012. Т. 65. С. 132.
7. *Vardanyan I. A., Arustamyan A. M., Manucharova L. A., Tsarukyan S. V.* - 22nd Intern. Symp. on Gas Kinetics (GK-2012). Book of Abstracts. Boulder, Colorado, USA. 2012. P. 205.
8. *Азатян В. В., Семенов Н. Н.* - Кинетика и катализ. 1972. Т. 13 N 1. С. 17.
9. *Азатян В. В., Рубцов Н. М., Цветков Г. И., Черныш В. И.* - Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. N 3. С. 397.
10. *Behnke W., Koch W. et al.* - Atm. Envir. 1988. V. 22. P. 1113.
11. *Hack W., M.Wagner, K. Hoyer mann* - J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 10847
12. *Dixson-Lewis* - Proc. Roy. Soc. London. 1972. A.330. P. 219.
13. *Gandpanche F., Ivanov A., Devolder P., Gershenson YU., Sawerysyn J.-P.* - 14th Intern. Symp. on Gas Kinetics. 1996. P. A12.
14. *Hirschfelder J. O., Curtis Ch. F., Bird R. B.* Molecular Theory of Gases and Liquids.1965.
15. NIST, Chem.Kinetics Database,1992.
16. *Bakhchadjyan R. H., Vardanyan I. A.* - Int. J. Chem. Kinet. 1994, V. 26, P. 595.