

И. С. ЗАСЛОНКО, С. М. КОГАРКО, Е. В. МОЗЖУХИН, В. Н. СМЕРНОВ

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ НЕРАВНОВЕСНОСТЬ В РЕАКЦИИ N_2O с CO

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 28 V 1973)

В исследованиях последних лет установлено, что во многих реагирующих системах колебательная энергия является важнейшим фактором, определяющим основные кинетические характеристики реакции⁽¹⁾. Особенно сильно колебательная неравномерность проявляется себя в экзотермических реакциях распада, которые подробно изучены в работах⁽²⁻⁴⁾. Основные условия осуществления энергетической обратной связи заключаются в высокой скорости образования возбужденных частиц и в эффективном взаимодействии этих частиц с исходными реагентами (обмен энергией или непосредственная реакция).

Для выяснения общих закономерностей кинетических процессов с химической активацией очевидна необходимость расширения круга исследуемых систем.

Реакция N_2O с CO имеет с этой точки зрения много достоинств: реакция сильно экзотермична, ~ 87 ккал/моль; по данным Лина и Бауэра⁽⁵⁾, при $T < 1600^\circ K$ скорость диссоциации N_2O намного ниже скорости обменной реакции



в которой возможно образование колебательных возбужденных продуктов; продукты реакции CO_2 и N_2 и исходные реагенты имеют близкие частоты колебаний и скорость колебательно-колебательного обмена между ними достаточно велика; наши измерения показывают, что при температурах $1200-2000^\circ K$ время релаксации смеси N_2O с CO достаточно велико; это также существенно для создания неравновесности.

Опыты проводились в ударной трубе, методика и аппаратура подробно описаны в работах^(3, 4).

Текущая концентрация N_2O измерялась по поглощению в области 2400 \AA , степень колебательного возбуждения реагентов регистрировалась по и.-к. излучению в области $4,7 \text{ \mu}$. Относительная концентрация атомов O определялась по рекомбинационному свечению $CO + O \rightarrow CO_2 + h\nu$, $\lambda \sim 4300 \text{ \AA}$. Опыты проводились со смесями следующего состава: $N_2O : CO : Ar = 1 : 1 : 36$ (смесь I) и $N_2O : CO = 1 : 36$ (смесь II), диапазон температур $1200-3000^\circ K$, давление $1,5-3,5$ атм. Характер реакции сильно зависит от температуры и состава смеси. Осциллограмма, полученная в одном из опытов, приводится на рис. 1.

Перечислим основные качественные особенности реакции: при $T < 2000^\circ K$ быстрому расходованию N_2O предшествует период индукции; при $T \sim 1500^\circ K$ в периоде индукции наблюдается некоторое увеличение оптической плотности; интенсивность и.-к. излучения увеличивается в периоде индукции, а затем достигает стационарного уровня, величина которого зависит от состава смеси и температуры; концентрация атомов O в периоде индукции возрастает по закону $[O] \sim \exp(\alpha t)$, а затем после завершения реакции интенсивность рекомбинационного свечения спадает до

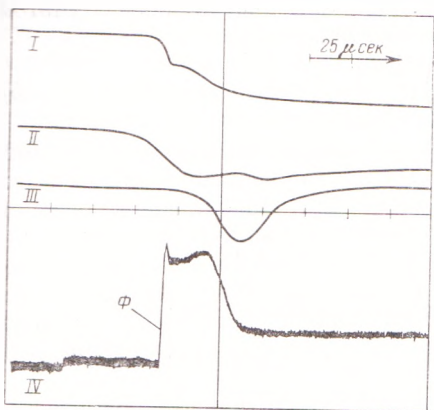


Рис. 1

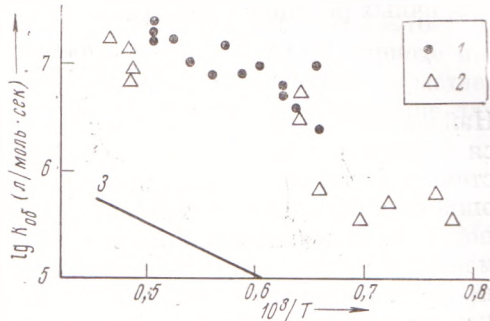


Рис. 3

Рис. 1. Осциллограмма одного из опытов в смеси $N_2O : CO = 1 : 36$. Развертка времени — слева направо, Φ — фронт отраженной волны, $T = 1565^\circ K$, $P = 2210$ мм. рт. ст. *I* — и.-к. излучение Co , $N_2O(v_3)$, $CO_2(v_3)$; $\lambda = 4,75 \mu$, *II* — рекомбинационное излучение вдоль оси ударной трубы, $\lambda = 405 \mu$; *III* — рекомбинационное излучение перпендикулярно оси ударной трубы, $\lambda = 435 \mu$, *IV* — поглощение N_2O , $\lambda = 240 \mu$.

Рис. 2. Температурная зависимость константы скорости расхождения N_2O ($k_{набл} = [N_2O]^{-1} d[N_2O]/dt$) и экспоненциальной скорости парастания атомов O , $[O] \sim \exp(\alpha t)$. *1* — константа k_2 по данным (8); *2* — эффективная константа k_d по данным (6); *3* — измеренные значения $\alpha/[M]$; *4* — $k_{набл}/[M]$ в смеси $N_2O : CO = 1 : 36$; *5* — $k_{набл}/[M]$ в смеси $N_2O : CO : Ar = 1 : 1 : 36$.

Рис. 3. Температурная зависимость эффективной константы скорости обменной реакции N_2O с CO . *1* — смесь *I*, *2* — смесь *II*, *3* — k_1 по данным (5).

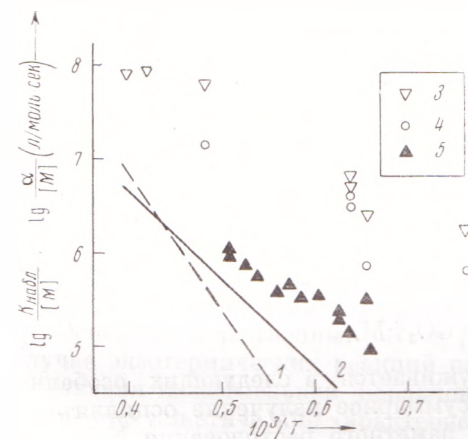
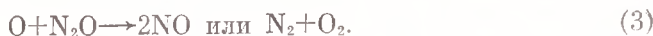
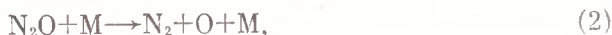


Рис. 2

нуля; наблюдаемая константа скорости расхождения N_2O ($k_{набл} = [N_2O]^{-1} \frac{d[N_2O]}{dt}$) сильно увеличивается в ходе реакции; абсолютные значения длительности периода индукции достаточно хорошо согласуются с данными Солоухина (6) и Драммонда (7), причем следует иметь в виду, что составы смесей довольно сильно различаются.

Результаты измерений скорости расхождения N_2O при степени превращения $[N_2O]/[N_2O]_0 = 0,8$ и характеристические времена парастания интенсивности излучения I_{O-CO} представлены на рис. 2. Для сравнения приводятся также константы скорости диссоциации N_2O (6, 8).

Молекулы N_2O расходятся в реакции (1), а также в процессе диссоциации



Найдем вклад обменной реакции в общую скорость расхождения N_2O :

$$-d[N_2O]/dt = k_1[N_2O][CO] + k_d[N_2O][M], \quad (4)$$

где k_d обозначает эффективную константу скорости диссоциации с учетом вторичных реакций и разогрева. Из (4) можно получить

$$k_1 = \left(\frac{k_{\text{набл}}}{[M]} - k_d \right) \frac{[M]}{[CO]}. \quad (5)$$

Найденные таким образом значения k_1 представлены на рис. 3 и относятся к степени превращения N_2O , равной 20%. Равновесный разогрев в системе при такой степени превращения около 40° , что близко к средней ошибке в определении температуры за ударной волной. В уравнение (5) подставлялись значения k_d , взятые из (6). Эти данные относятся к моментам времени, соответствующим доле превращения N_2O как раз в районе 20%. Из рис. 2 видно, что эти значения больше константы скорости первичного мономолекулярного процесса (2), разница обусловлена вторичными реакциями и разогревом.

Отметим, что полученные нами значения k_1 значительно больше единственно известных данных (5). Однако эти данные получены на основании анализа концентраций N_2O и CO_2 после реакции. Для интерпретации результатов измерений в (5) сделаны упрощающие предположения относительно кинетики реакции, которые не подтверждаются настоящими прямыми спектроскопическими наблюдениями. Поэтому мы считаем, что в (5) получены сильно заниженные значения k_1 .

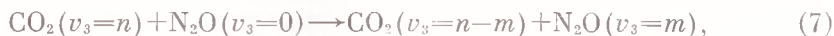
Существенно, что результаты настоящих измерений не описываются прямой линией в аррениусовских координатах, т. е. эффективная энергия активации реакции переменна.

Наблюдаемые особенности реакции N_2O с CO получают объяснение, если принять во внимание возможность создания колебательной неравновесности в ходе реакции. Наиболее вероятно появление колебательно возбужденных молекул в реакции (1), а также в реакции рекомбинации



Колебательная неравновесность обнаруживается в следующих особенностях реакции: рост п.-к. излучения (суммарное излучение осцилляторов CO , $N_2O(v_3)$, $CO_2(v_3)$) перед началом заметного расходования N_2O , увеличение поглощения N_2O в периоде индукции за счет того, что коэффициент поглощения N_2O возрастает с увеличением колебательной температуры; концентрация атомов O экспоненциально нарастает в периоде индукции; при $T \sim 1800^\circ K$ эффективная скорость обменной реакции практически не зависит от температуры.

Наиболее показательным для подтверждения колебательной неравновесности экспоненциальное нарастание атомов O , обусловленное дополнительной (по отношению к термической) колебательной активацией молекул N_2O . Предварительный упрощенный кинетический анализ показывает, что экспоненциальное нарастание концентраций активных частиц (в том числе и атомов O) можно объяснить, приняв во внимание процесс обмена колебательными квантами типа



в результате которого m квантов антисимметричного колебания CO_2 резонансно передается в антисимметричное колебание N_2O . При этом активируется молекула N_2O , а молекула CO_2 также остается активной для последующей передачи колебательной энергии. Таким образом, процесс (7) представляет собой энергетический аналог реакции разветвления, а экспоненциальная скорость нарастания атомов O определяется константой скорости процесса (7).

На основании измерений относительной концентрации атомов O можно определить колебательный разогрев N_2O . Запишем уравнение кислорода для концентрации O

$$d[O]/dt = k_d(T_v)[N_2O][M] - k_6[O][CO][M]. \quad (8)$$

В (8) k_d зависит от колебательной температуры T_v . Из анализа литературных данных по константам k_3 и k_6 (^{8, 9}) вытекает, что при $T \leq 1600^\circ \text{K}$ атомы O в смеси (II) в основном уводятся в реакции (6). В периоде индукции концентрации N_2O и CO постоянны, а концентрация O нарастает по закону e^{at} . Пользуясь этими допущениями, получаем соотношение для колебательной температуры

$$T_v = \frac{E_d}{R} \left\{ \frac{E_d}{RT_0} + \ln \frac{[1 - \exp(-k_6[\text{CO}][\text{M}]t)] I_0}{[1 - \exp(-k_6[\text{CO}][\text{M}]t_0)] I} \right\}^{-1}, \quad (9)$$

где E_d — энергия активации реакции (2), I — текущая интенсивность излучения; I_0 и t_0 — соответствуют интенсивности к моменту времени для минимально обнаружимого сигнала.

Из (9) для опытов в смеси (II) получаем величины ΔT_v в интервале $120-200^\circ \text{K}$. Полученные значения примерно на порядок превышают возможный равновесный разогрев в периоде индукции. На основании измерений ΔT_v оценена доля теплоты реакции, переходящая в колебательное возбуждение реагентов, которая оказалась равной $\sim 50\%$.

Константы скорости реакции (1), протекающей в неравновесных условиях $T_v > T$ рассчитывалась в работе (¹⁰) с учетом небольшого мановского распределения по колебательным уровням и ангармоничности колебаний. Предполагалось, что активационный барьер реакции (1) преодолевается за счет колебательной энергии реагентов. Зависимость неравновесной константы скорости k_1 от поступательной температуры определяется соотношением T_v/T и, если это отношение велико, k_1 может даже увеличиваться с понижением поступательной температуры T . Обнаруженный в настоящей работе характер температурной зависимости k_1 качественно согласуется с проведенными расчетами.

Основной качественный вывод работы заключается в том, что, как и в случае экзотермических реакций распада (^{2, 4}), в реакции N_2O с CO возникающая колебательная неравновесность самым существенным образом влияет на кинетические характеристики процесса. В настоящее время становится очевидным, что при интерпретации результатов измерений в целом ряде реагирующих систем совершенно необходимо учитывать возможность появления неравновесности, которая при выполнении определенных условий может привести к совершенно новым кинетическим особенностям реакций.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
17 V 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Семенов, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, 6, 3, 1965. ² И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Мозжухин, Кинетика и катализ, 12, 829 (1972). ³ И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Мозжухин, ДАН, 202, 1121 (1972). ⁴ И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Мозжухин, ДАН, 210, 133 (1973). ⁵ M. C. Lin, S. H. Bauer, J. Chem. Phys., 50, 3377 (1968). ⁶ Р. И. Солоухин, ДАН, 194, № 1, 143 (1970). ⁷ L. I. Drummond, Austr. J. Chem., 21, 2631 (1968). ⁸ H. A. Olshewski, I. Troe, H. Wagner, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 70, 450 (1966). ⁹ В. Н. Коендратьев, Константы скорости газофазных реакций, «Наука», 1970. ¹⁰ И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Ю. В. Чириков, Прикл. мех. и техн. физ., № 2 (1972).