

УДК 539.196:535.379

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. К. ВАСИЛЬЕВ, В. Б. ИВАНОВ, Е. Ф. МАКАРОВ, А. Г. РЯБЕНКО,
член-корреспондент АН СССР В. Л. ТАЛЬРОЗЕИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ В МОЛЕКУЛАХ
ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В РЕАКЦИЯХ
 $F + H_2$; $F + CH_4$; $F + NH_3$; $F + C_2H_6$

Одним из новых направлений в химической кинетике является исследование процессов, дающих неравновесно колебательно-возбужденные продукты. Первые работы в этом направлении были выполнены Полани, исследовавшим колебательное и вращательное распределение молекул галогидоводородов по энергии. В основу предложенных им двух методов было положено изучение и.к. хемилюминесценции продуктов реакции. В первом методе наблюдается энергораспределение в разные моменты времени и исходное энергораспределение получается экстраполяцией к моменту образования продукта ^(1, 2). Во втором ⁽³⁾ — колебательная релаксация в значительной степени исключается быстрым уводом молекул продукта из зоны реакции.

В настоящей работе вторым методом исследовалось энергораспределение молекул HF, получающихся в реакциях атомов F с H_2 , CH_4 , C_2H_6 , NH_3 . Схема установки приведена на рис. 1. Реакция протекала в сосуде (1), стенки которого охлаждались жидким азотом для увода HF. Излуче-

Таблица 1

Реакция	Метод	Давление, тор	Потоки, $\mu\text{мол/сек}$		N_1	N_2	N_3	Источник
			F_2	2-й реагент				
$F + H_2$	2	$4 \cdot 10^{-5}$	4	0,95	0,36	1	0,47	Данная работа
	2	$7 \cdot 10^{-5}$	6	2,4	0,36	1	0,43	» »
	2	$4 \cdot 10^{-5}$	2,4	2,4	0,32	1	0,44	» »
					0,35 *	1 *	0,45 *	» »
	2	$7 \cdot 10^{-6}$			0,31	1	0,47	(3)
	1				0,29	1	0,5	(2)
$F + CH_4$	2	10^{-3}			0,31	1	0,51	(8)
	2	$4 \cdot 10^{-5}$	4	0,95	0,40	1	0,14	Данная работа
	2	$5 \cdot 10^{-5}$	4	2,25	0,31	1	0,14	» »
					0,36 *	1 *	0,14 *	» »
	1				0,31	1	0,23	(2)
	2	10^{-3}			0,34	1	0,2	(8)
$F + C_2H_6$	2	10^{-3}			0,34	1	0,07	(8)
	2	$2 \cdot 10^{-5}$	4	1,7	0,34	1	0,73	Данная работа
					0,28	1	0,72	(8)
$F + NH_3$		10^{-4}	4	3	1	0,70		Данная работа
					1	0,89		(8)

* Результат усреднения.

ние, усиленное системой зеркал Уэлша ⁽⁴⁾ (2), регистрировалось спектрометром (4), снабженным охлаждаемым жидким азотом фотоприемником PbS (5). Реагенты подавались по двум кварцевым трубкам (6). Атомы фтора получались при диссоциации молекул F_2 в разряде (1,6 Мгц). Населенности индивидуальных колебательно-вращательных уровней определя-

лись по интенсивностям соответствующих линий. Необходимые для этого вероятности переходов были рассчитаны из данных ⁽⁵⁾ по формулам, приведенным в ^(6, 7).

На рис. 2 приведены вращательные распределения на отдельных колебательных уровнях молекул HF, причем суммарные населенности молекул

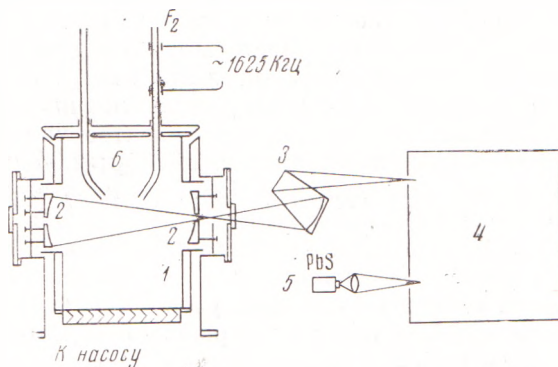


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

HF, образующихся в реакции $F+H_2$ на каждом колебательном уровне, приняты равными единице. Там же нанесены данные Полани ⁽³⁾ для реакции $F+H_2$. Полученное вращательное распределение для реакции $F+H_2$, так же как и в ⁽³⁾, существенно неравновесно, тогда как распределение для реакций $F+CH_4$ и $F+C_2H_6$ заметно ближе к равновесным (максимум при малых J) *. Относительные населенности колебательных уровней N_v , полученные суммированием вращательных населенностей, приведены в табл. 1. Там же приведены имеющиеся к настоящему времени литературные данные.

В табл. 1 приведены величины «теневого» давления, измеряемого всеми авторами вне охлаждаемой рубашки. Реально в зоне пересечения пучков, где протекает реакция, давление существенно выше.

Как показали измерения, величина давления в зоне реакции в условиях экспериментов в среднем составляет $\sim 10^{-3}$ тор («тенивое» давление $5 \cdot 10^{-5}$ тор). Отсюда можно заключить, что уменьшение «теневого» давления, как в ⁽³⁾, ниже $5 \cdot 10^{-5}$ не приведет к заметному уменьшению дав-

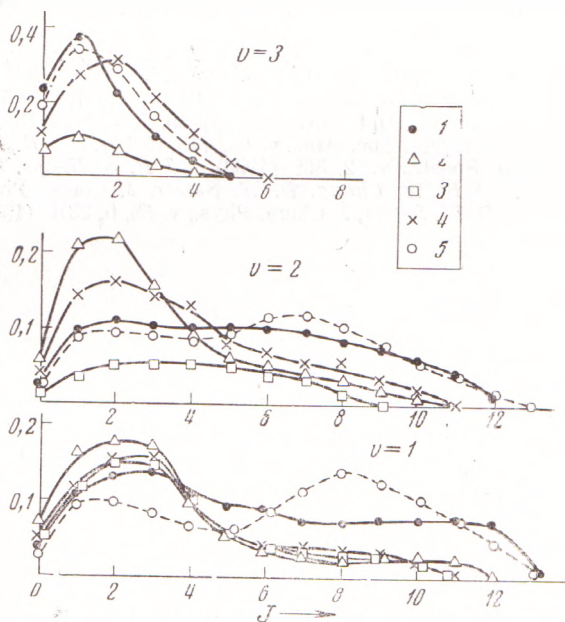


Рис. 2. Вращательные распределения молекул HF на отдельных колебательных уровнях в реакциях: $F+H_2$ (1), $F+CH_4$ (2), $F+NH_3$ (3), $F+C_2H_6$ (4); 5 — данные, полученные в ⁽³⁾

* J — вращательное квантовое число.

ления в зоне реакции и, соответственно, числа столкновений молекул HF, которое не превышает в наших условиях 5–10. По приведенной в (8) оценке число столкновений молекул HF составляет 30–100 («теневое» давление 10^{-3} тор). Тот факт, что для реакций $F+H_2$, $F+C_2H_6$, $F+NH_3$, результаты согласуются с данными (2, 3, 8), говорит, по-видимому, об отсутствии колебательной релаксации молекул HF в условиях экспериментов. С другой стороны, заметное отличие наших данных от данных (8) для реакции $F+CH_4$, скорее всего свидетельствует о довольно быстрой колебательной релаксации молекул HF на молекулах CH_4 . Обращает на себя внимание также различие в энергораспределениях для реакций $F+C_2H_6$ и $F+CH_4$. Интересно отметить, что в спектре хемилюминесценции реакции $F+CH_4$ были обнаружены линии: 2,7135μ; 2,643; 2,6255; 2,5948; 2,556; 2,546; 2,537μ, не принадлежащие HF. Как показали опыты с различными потоками F_2 и CH_4 , это излучение не является результатом передачи колебательной энергии и, по-видимому, связано с возбуждением радикала CH_3 в реакции. Очевидно, что в отсутствие релаксации, суммарная населенность всех колебательных уровней $v \geq 1$ пропорциональна скорости соответствующей реакции с погрешностью, определяемой населенностью на нулевом колебательном уровне. Из полученных данных следует, что в наших условиях ($T \sim 300^\circ K$): $k_{F+NH_3}/k_{F+H_2} \gtrsim 0,3$; $k_{F+CH_4}/k_{F+H_2} \sim 1$; $k_{F+C_2H_6}/k_{F+H_2} \sim 1$.

Отделение Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
17 IX 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. D. Pacey, J. C. Polanyi, Appl. Opt., v. 10, 8, 1725 (1971). ² N. Jonathan, C. M. Melliar-Smith et al., Appl. Opt., v. 10, 8, 1821 (1971). ³ D. H. Maylotte, J. C. Polanyi, K. B. Woodall, J. Chem. Phys., v. 57, 4, 1547 (1972). ⁴ H. L. Welsh, E. J. Stansby et al., Opt. Soc. Am., v. 45, 5, 338 (1955). ⁵ L. F. Eldreth, W. F. Herget, R. J. Lovell, Opt. Soc. Am., v. 54, 715 (1964). ⁶ R. Herman, R. W. Rothery, R. J. Robin, Mol. Spectr., v. 2, 369 (1958). ⁷ H. S. Heaps, G. Herzberg, Zs. Phys., B. 133, 48 (1952). ⁸ H. W. Chang, D. W. Setser, J. Chem. Phys., v. 58, 6, 2298 (1973); W. H. Duerwer, D. W. Setser, J. Chem. Phys., v. 58, 6, 2310 (1973).