

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. ТАЛЬРОЗЕ

**ИССЛЕДОВАНИЕ 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 галоидоводородов 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, ммол/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⁾
	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 *	» »
$F + CH_4$	1				0,31	1	0,23	⁽²⁾
	2	10^{-3}			0,34	1	0,2	⁽⁸⁾
	2	10^{-3}			0,34	1	0,07	⁽⁸⁾
	2	$2 \cdot 10^{-5}$	4	1,7	0,34	1	0,73	Данная работа
$F + NH_3$		10^{-4}	4	3	0,28	1	0,72	⁽⁸⁾
					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

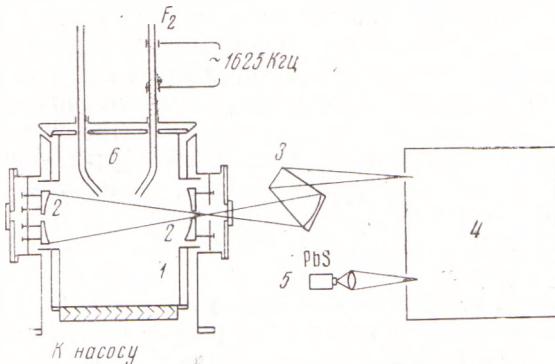


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

HF, образующихся в реакции F+H₂ на каждом колебательном уровне, принят равными единице. Там же нанесены данные Полани ⁽³⁾ для реакции F+H₂. Полученное вращательное распределение для реакции F+H₂, так же как и в ⁽³⁾, существенно неравновесно, тогда как распределение для реакций F+CH₄ и F++C₂H₆ 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 «теплового» давления, измеряемого всеми авторами вне охлаждающей 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 («тепловое» давление $5 \cdot 10^{-5}$ тор). Отсюда можно заключить, что уменьшение «теплового» давления, как в ⁽³⁾, ниже $5 \cdot 10^{-5}$ не приведет к заметному уменьшению дав-

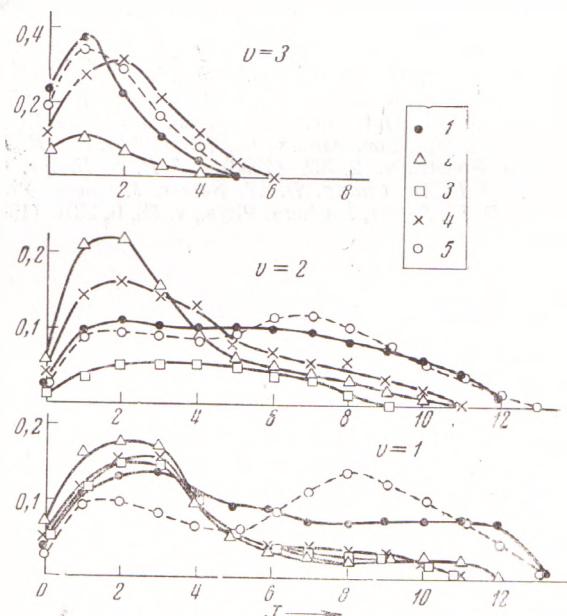


Рис. 2. Вращательные распределения молекул HF на отдельных колебательных уровнях в реакциях: F+H₂ (1), F+CH₄ (2), F+NH₃ (3), F+C₂H₆ (4); 5 — данные, полученные в ⁽³⁾

* 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+H₂, F+C₂H₆, F+NH₃, 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+CH₄, скорее всего свидетельствует о довольно быстрой колебательной релаксации молекул HF на молекулах CH₄. Обращает на себя внимание также различие в энергораспределениях для реакций F+ +C₂H₆ и F+CH₄. Интересно отметить, что в спектре хемилюминесценции реакции F+CH₄ были обнаружены линии: 2,7135 μ ; 2,643; 2,6255; 2,5948; 2,556; 2,546; 2,537 μ , не принадлежащие HF. Как показали опыты с различными потоками F₂ и CH₄, это излучение не является результатом передачи колебательной энергии и, по-видимому, связано с возбуждением радикала CH₃ 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 ($T \sim 300^\circ$ К): $k_{F+NH_3}/k_{F+H_2} \geq 0,3$; $k_{F+CH_4}/k_{F+H_2} \sim 1$; $k_{F+C_2H_6}/k_{F+H_2} \sim 1$.

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. Stansbury 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. Rothenberg, 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. Duewer, D. W. Setser, J. Chem. Phys., v. 58, 6, 2310 (1973).