

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 6

ИЮНЬ — 1978 г.

ТОМ XLVII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.124+541.126+551.510.534

РАДИКАЛ HO_2 В РАБОТАХ В. В. ВОЕВОДСКОГО И В НАШИ ДНИ. РЕЗУЛЬТАТЫ И ПРОБЛЕМЫ

В. Л. Тальрозе, А. И. Поройкова

Рассмотрена роль радикалов HO_2 в кинетике газофазного окисления водородсодержащих веществ. Показано, что при высокой концентрации активных центров, например при их зарождении под действием достаточно мощного источника излучения, становятся важными нелинейные реакции радикалов HO_2 , т. е. их взаимодействие между собой и с другими активными частицами. Эти процессы играют важную роль в следующих рассмотренных кинетических системах: на втором пределе смесей водорода с кислородом при искусственном зарождении цепей; в области озонового слоя Земли; в лазерах на реакции $\text{H}_2 + \text{F}_2$.

Библиография — 44 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	955
II. Нелинейные реакции радикалов HO_2 , связанные с окислением водорода	958
III. Реакции радикалов HO_2 в озоносфере Земли	962
IV. Радикал HO_2 в лазере на реакции $\text{H}_2 + \text{F}_2$	965

I. ВВЕДЕНИЕ

Причудливы и непредсказуемы пути науки. Два разных, порой в чем-то противоположных друг другу пути неожиданно сходятся, и сходятся люди, идущие по ним, если еще живы, либо сходятся память с памятью и кажется, что все можно было бы предвидеть, если бы как следует подумать. Этот редкий дар предвидения в большой степени был свойствен Владиславу Владиславовичу Воеводскому.

Периодически возвращаясь к изучению реакций радикалов HO_2 , уже главным образом после кончины В. В. Воеводского, нам приходилось убеждаться, как много мог предчувствовать Владислав Владиславович там, где другие часто видели лишь упражнения в решении кинетических уравнений. Тридцать лет тому назад во времена, когда один из авторов этой статьи был дипломником Воеводского, Владислав Владиславович

говорил: «В этой трехатомной частице (радикале $\text{H}\dot{\text{O}}_2$) заключена половина будущих теорий окисления, это — живой радикал, ведь только в узких трубках он погибает на стенке, а во всех реальных случаях он будет настоящим реагирующим веществом, таким же, как атомы водорода и кислорода. Если мы научимся определять $\text{H}\dot{\text{O}}_2$, мы получим ключ к механизмам окисления».

Прошло тридцать лет, и эти идеи, подтвержденные большой совокупностью экспериментальных данных, стали общепринятыми в химии газофазного окисления водородсодержащих веществ. В настоящее время хорошо известно, что радикалы $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ образуются при окислении водорода, углеводов, альдегидов, спиртов, кетонов, эфиров и ряда других водородсодержащих органических и неорганических веществ.

Впервые предположение об образовании $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ в газовой фазе было высказано в 1926 г. Маршаллом¹ и независимо от него Тейлором² для объяснения результатов, полученных при фотосенсибилизированном ртутью окислении водорода. Константа скорости реакции образования радикалов $\text{H}\dot{\text{O}}_2$



была оценена в 1930 г.³, и в то же время Хиншелвуд объяснил обрывом цепей по реакции (1) второй предел самовоспламенения смесей водорода с кислородом^{3,4}. В гипотетических механизмах окисления углеводов радикал $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ появился впервые в 1937 г., когда Эльбе и Льюис опубликовали радикально-цепную схему окисления парафиновых углеводов⁵. В конце сороковых годов В. В. Воеводским была предпринята попытка детектирования радикалов $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ по газовой выделению замороженных продуктов при изучении окисления водорода над вторым пределом. Эта работа положила начало серии других, в которых была измерена константа скорости реакции разветвления цепей



и оценена относительная эффективность молекулы воды в реакции (1)^{6,7}. Полученное в⁶ отношение $k_1^{\text{H}_2\text{O}}/k_1^{\text{H}_2} = 5$ практически не изменилось к сегодняшнему дню.

Изучение окисления водорода при атмосферном давлении вблизи третьего предела в реакторах, обработанных кислотами^{7,8}, привело В. В. Воеводского к выводу, что на ранней стадии процесса перекись водорода является основным продуктом реакции, в соответствии с предварительными данными В. Н. Кондратьева⁹. Эта особенность окисления водорода в реакторах, обработанных кислотами, указывала на важность реакции образования перекиси водорода



наряду с процессом



(В последующие десятилетия эта идея была развита Болдуином^{10,11} и др.)

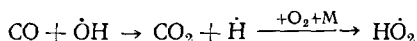
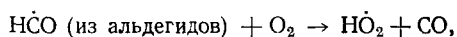
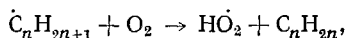
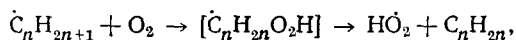
Измерение константы скорости реакции (4) затруднено в связи с малой скоростью этого процесса. При изучении окисления водорода над

вторым пределом В. В. Воеводскому удалось измерить величину $k_4^{6,7}$, которая наряду с немногочисленными данными других авторов послужила основой рекомендованной Болчем¹² величины.

Увлекаясь уже многими новыми проблемами, Владислав Владиславович Воеводский продолжал интересоваться реакциями радикалов $\dot{\text{H}}\text{O}_2$. Через семнадцать лет после первой попытки детектирования HO_2 ученик В. В. Воеводского В. Н. Панфилов успешно применил метод ЭПР для определения замороженного радикала $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ в продуктах горения водорода¹³. Вскоре в работах Налбандяна с сотр.¹⁴ методика вымораживания радикалов с последующим анализом спектров ЭПР превратилась в количественный метод определения концентрации радикалов $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ и RO_2 в реакциях газозафазного окисления и горения.

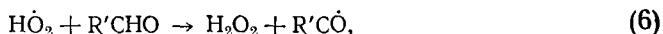
Области горения и медленного окисления водорода были заново исследованы с целью изучения закономерностей накопления радикалов $\dot{\text{H}}\text{O}_2$. В частности, было показано¹⁴, что в области медленной реакции между вторым и третьим пределами концентрация $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ составляет 10^{13} молекул/см³ и возрастает при приближении к третьему пределу^{14,15}, как это предсказывали расчеты Воеводского⁷.

Используя модифицированный метод вымораживания (фракционирование) радикалов $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ и RO_2 и анализируя их спектры ЭПР, Налбандян и Манташян¹⁴ установили, что при окислении углеводородов и низших альдегидов также образуются радикалы $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ в значительной концентрации. Источником образования этих активных частиц являются следующие процессы:



При переходе от низкотемпературной к верхнетемпературной области окисления углеводородов⁵ отношение $[\dot{\text{H}}\text{O}_2]/[\text{RO}_2]$ сильно возрастает¹⁴. Этот факт подтверждает существовавшие ранее представления об изменении механизма окисления углеводородов при переходе через область отрицательного температурного коэффициента реакции и об участии радикалов $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ в реакциях продолжения цепи в верхнетемпературной области окисления¹⁴.

Если в низкотемпературной области окисления образование радикалов $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ приводит к обрыву цепей, то при повышении температуры становятся важными реакции продолжения цепи



а распад образовавшейся перекиси водорода приводит к вырожденному разветвлению. Таким образом, выяснилось, что, в согласии со взглядом В. В. Воеводского, в верхнетемпературной области окисления радикал $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ является активным промежуточным продуктом — носителем цепи.

Для количественного описания процесса окисления углеводородов при высокой температуре необходимо знать константы скоростей реак-

ций (5) и (6), данные о которых, в настоящее время немногочисленные, приведены в табл. 1. Приведенные в обзоре Ллойда³ константы скорости взаимодействия радикалов $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ с парафиновыми углеводородами измерены Болдуином с сотр. в одной температурной точке (500°С). По этим данным, принимая для C_2H_6 энергию активации равной 14 ккал/моль и считая, что разность энтальпий процессов (5) входит в энергию

ТАБЛИЦА 1

Константы скорости реакций (5) и (6) ($k = A \cdot \exp \frac{-E}{RT}$)

RH	C_2H_6	C_3H_8	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$\text{изо-C}_4\text{H}_{10}$	CH_3O^*
ΔH_i , ккал/моль	8,36	4,84	4,97	1,27	—0,9
E , ккал/моль	14,0	10,5	10,5	7,0	10,4
$\lg A$, [см ³ /моль·сек]	12,0	11,3	11,7	11,0	13,0

* Величина k измерена в интервале температур 773—793 К¹⁶; для остальных RH приведены оценки из³.

активации с коэффициентом 1 (согласно правилу Семенова — Поляни, с коэффициентом 0,75 для эндотермических реакций¹⁷), Ллойд³ получил приведенные выше аррениусовы параметры процессов (5).

В случае взаимодействия радикалов HO_2 с олефинами продукты реакции неизвестны^{3, 18}. Оценки констант скорости приведены в¹⁸.

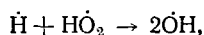
Мы рассмотрели пути «линейных» превращений HO_2 в реакциях окисления водорода и углеводородов, т. е. реакции радикалов HO_2 со стабильными веществами. Эти процессы важны, поскольку приводят к цепному третьему пределу в окислении водорода⁷ и к упомянутым особенностям верхнетемпературного окисления углеводородов.

Однако в наши дни внимание исследователей все более привлекают нелинейные процессы превращения радикалов HO_2 , взаимодействие HO_2 с активными частицами. Продемонстрируем на трех примерах важность нелинейных процессов с участием радикалов HO_2 . При этом рассмотрим только ситуации, в которых начальные процессы рождения частиц связаны с действием излучения на реакционноспособные газовые смеси: 1) влияние современных источников ионизирующих излучений (изотопы, ядерные реакторы, ускорители) на область воспламенения, обусловленную разветвленным характером процесса; 2) реакции радикалов HO_2 в озоносфере Земли; 3) реакции радикалов HO_2 в распространенных химических лазерах. Для первого случая в качестве классического примера рассмотрим смесь водорода с кислородом, для третьего — рабочую смесь лазера, действие которого основано на реакции $\text{H}_2 + \text{F}_2$ (механизм этой реакции был открыт в Институте химической физики^{19, 20}, и на ее основе созданы остающиеся на сегодня наиболее важными химические лазеры).

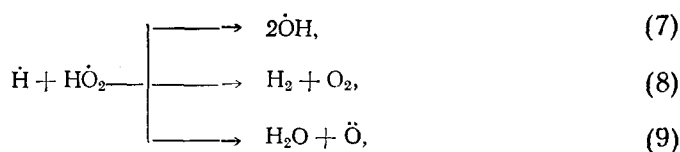
II. НЕЛИНЕЙНЫЕ РЕАКЦИИ РАДИКАЛОВ HO_2 , СВЯЗАННЫЕ С ОКИСЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

Вопрос о влиянии излучения и других физических методов генерации активных частиц на реакцию водорода с кислородом есть вопрос о положительном взаимодействии цепей. Идея, логика и первоначальный ме-

ханизм принадлежат здесь Семенову¹⁷, а первые довоенные эксперименты, на которых Семенов строил механизм, осуществлены Дубовицким и Налбандяном²¹. В¹⁷ Семенов подсчитал, что, если исходить из скорости генерации атомов кислорода, имевшей место в фотохимических опытах Налбандяна, и считать, что гибель $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ происходит на стенке реактора, а взаимодействие цепей есть только реакция



то этой реакции надо приписать константу 10^{-11} см³/молек·сек, чтобы объяснить наблюдаемый подъем давления на пределе. С тех пор реакция $\dot{\text{H}} + \dot{\text{H}}\text{O}_2$, которая, как выяснилось, протекает по трем каналам:



была предметом многих исследований. В табл. 2 приведены накопленные к настоящему времени экспериментальные данные. Если отбросить результаты Вестенберга (по-видимому, ошибочные^{22, 31}), то, несмотря на

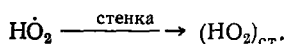
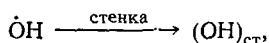
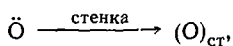
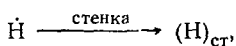
ТАБЛИЦА 2

Соотношение констант скоростей каналов обрыва и продолжения цепей в реакции $\dot{\text{H}} + \dot{\text{H}}\text{O}_2$

Т, К	$\frac{k_8}{k_7+k_9}$	Метод	Ссылки
773	0,17	расчет ЭВМ, II предел $\text{H}_2 + \text{O}_2$	22
900	0,15	скорость распространения пламени $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$, расчет ЭВМ	23—25
293	0,50	экстраполяция высокотемпературных данных	23—25
291	$0,51 \pm 0,2$	разряд, струя, измерение концентрации $\dot{\text{H}}$ и H_2O ; $p=2$ мм рт. ст.	26
291	$0,75 \pm 0,25$	разряд, струя, ЭПР, $p=50-250$ мм рт. ст.	27
291	0,76	диффузионное облако, масс-спектрометрия, $p=20$ мм рт. ст.	28
291	1,6	разряд, струя, ЭПР, $p \leq 2,5$ мм рт. ст.	29
293	0,41	разряд, струя, ЭПР, $p=10$ мм рт. ст.	30

количественное расхождение, все эти данные подтверждают одну главную мысль: реакция $\dot{\text{H}} + \dot{\text{H}}\text{O}_2$ — это не обрыв, а разветвление цепей, как и считал Н. Н. Семенов, ибо $k_8 < k_7 + k_9$.

Благодаря работам Болдуина¹¹ и других исследователей³² известно, что механизм окисления водорода на втором пределе самовоспламенения в значительной мере зависит от обработки стенок реакционного сосуда. В сосудах, обработанных окислами и некоторыми хлоридами металлов, активные центры с большой скоростью погибают на поверхности реактора. При этом основные закономерности, наблюдаемые на первом и втором пределах воспламенения, могут быть объяснены с помощью механизма реакции, включающего только линейные стадии процесса:



Противоположный случай «полностью отражающей» поверхности представляет собой поверхности реакторов, обработанные кислотами³², в первую очередь борной кислотой^{10, 11}. В этом случае вероятность ги-

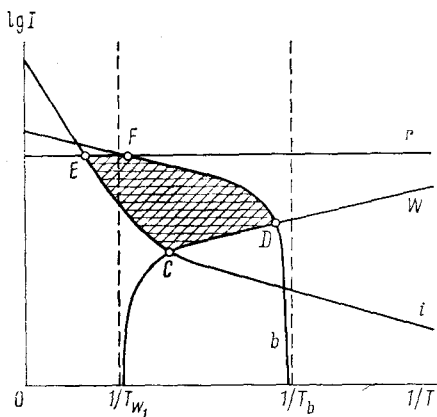


Рис. 1

Рис. 1. Графики b -, i -, r - и W -критериев

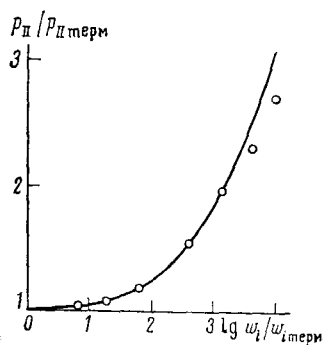


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость давления на втором пределе от скорости искусственного иницирования; P_{II} — давление на пределе, $P_{II, терм}$ — давление на пределе при термическом зарождении цепей, W_i — скорость искусственного иницирования, $W_{i, терм}$ — скорость теплового зарождения активных центров

бели радикалов $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ на стенке мала ($\leq 10^{-4}$)³³, нелинейные процессы (7)—(9) и (3) вносят значительный вклад в механизм окисления водорода вблизи второго предела. Как показывает эксперимент, в сосудах, обработанных кислотами, второй предел находится выше по давлению, что также указывает на преобладание процессов положительного взаимодействия цепей (7) и (9).

Вопрос о возможном влиянии ионизирующих излучений на область воспламенения рассмотрен в³⁴. После того, как четверть века тому назад стало понятно, в чем состоит взаимодействие ионов с молекулами, и были оценены соответствующие константы скорости, оказалось возможным весьма точно переходить от потоков и доз ионизирующих излучений к абсолютным скоростям иницирования ими химических реакций³⁵.

На рис. 1, взятом из³⁴, фигура $EFDC$ в координатах «логарифм мощности дозы излучения — обратная температура» показывает, при каких мощностях действие излучения существенно. Область заметного действия излучения ограничена графиками, отвечающими следующим четырем критериям, предложенным для анализа вопросов радиационного инициирования цепных процессов в работе³⁴.

1. Критерию инициирования или i -критерию, согласно которому скорость радиационного инициирования должна превышать скорость теплового зарождения активных центров; множество значений мощности дозы и температуры, удовлетворяющих этому критерию, лежит на рис. 1 выше кривой i .

2. Критерию разветвления или b -критерию, требующему, чтобы реакция в изотермических условиях была самоускоряющейся. Такой характер процесса должен наблюдаться левее кривой b .

3. Критерию абсолютной скорости или W -критерию, согласно которому необходимо, чтобы брутто-скорость реакции превышала некоторую величину, выбранную из практических соображений. Этот критерий удовлетворяется правее кривой W .

4. Критерию наличия источника достаточной интенсивности или r -критерию. Он выполняется ниже горизонтальной прямой r , соответствующей максимальной мощности дозы, которую можно создать в реакционной смеси, используя тот или иной тип источника ионизирующего излучения.

Исходя из графических построений рис. 1, можно ожидать влияния излучения на пределы воспламенения смеси водорода с кислородом лишь в том интервале значений мощностей дозы, который отвечает упомянутой выше области $EFDC$. Выполненные в работе³⁶ расчеты действительно указывают на то, что ионизирующее излучение доступных источников способно изменить положение второго предела воспламенения смесей водорода с кислородом.

На рис. 2 представлены результаты расчетов в координатах «безразмерное давление на втором пределе — логарифм отношения скорости искусственного инициирования к скорости термического зарождения цепей» (расчет проводился для следующих условий: стехиометрическая смесь, 723°K , цилиндрический сосуд радиусом 2 см, отношение $k_8/(k_7 + k_9) = 0,15$). Заметное смещение предела происходит при скорости искусственного инициирования, соответствующей мощности дозы 10^{14} — 10^{17} эв/см³·сек, что требует использования мощных источников излучения.

На рис. 2 точками обозначены результаты расчета по уравнению, полученному для второго предела при учете реакций (1)—(4), (7)—(12), а сплошной линией — результаты расчетов второго предела с помощью ЭВМ с учетом более сложного механизма, включающего расходование исходных веществ, саморазогрев реагирующей смеси, реакции образования и расходования перекиси водорода и ряд других нелинейных процессов^{33, 36}.

Видно, что результаты двух расчетов совпадают в широком диапазоне изменения скорости искусственного инициирования. При этом предел контролируется процессами (1), (2) (как и в случае линейной схемы) и квадратичными реакциями (3) и (7)—(9). При больших скоростях инициирования происходит добавочное смещение предела (сплошная линия проходит выше точек) за счет саморазогрева смеси^{33, 36}.

Таким образом, четыре нелинейных процесса (3) и (7)—(9) с участием радикалов HO_2 определяют положение термического предела в сосудах, обработанных кислотами, и смещение предела при искусствен-

ном инициировании цепей. Для расчета предела необходимо знать как суммарную константу скорости реакции $\dot{\text{H}} + \text{H}\ddot{\text{O}}_2$, так и соотношение констант скоростей каналов продолжения и обрыва цепей и их температурные зависимости. Указанное соотношение, полученное в работах разных авторов, приведено в табл. 2. Все низкотемпературные результаты относятся к системе, где атомы $\dot{\text{H}}$ были получены из разряда, а общее давление в реакционном сосуде составляло несколько мм рт. ст. Анализируя причины расхождения результатов, Ллойд³ указывает на возможный вклад возбужденных частиц $\text{H}\ddot{\text{O}}_2^*$ в реакцию с атомами $\dot{\text{H}}$ (тепловой эффект реакции (1) равен 47 ккал/моль). Еще более важным источником ошибок является, как показано в³⁷, образование в разряде возбужденных молекул водорода, взаимодействие которых с радикалами $\dot{\text{O}}\text{H}$ протекает с малой энергией активации. Соответствующее увеличение концентрации атомов $\dot{\text{H}}$ и уменьшение концентрации радикалов $\dot{\text{O}}\text{H}$ может привести³⁷ к занижению величины k_7 и суммарной константы скорости реакции $\dot{\text{H}} + \text{H}\ddot{\text{O}}_2$ (по данным работ²²⁻³⁰, величина суммарной константы различается в пределах множителя 3).

Высокотемпературные результаты, приведенные Болдуином²² и Диксон-Льюисом²³⁻²⁵ только для одной температурной точки, получены путем сопоставления экспериментальных данных о положении второго предела и скорости распространения пламени водорода с кислородом с весьма сложным механизмом окисления. Полученные величины основываются, таким образом, на определенных численных величинах констант скорости целого ряда других процессов. В связи с этим константы скорости реакций (7) — (9) и их энергии активации, приведенные Хэмпсоном и Гарвином³⁸, следует считать оценочными.

Константа скорости реакции (3) измерялась многими авторами¹². Энергия активации этого процесса неизвестна; по-видимому, она невелика³. Согласно оценкам Ллойда³, величина k_3 при 700—800° К известна в пределах множителя 2.

Из всего сказанного следует, что необходимо надежное измерение констант скорости реакций (3) и (7) — (9) в широком температурном интервале.

III. РЕАКЦИИ РАДИКАЛОВ $\text{H}\ddot{\text{O}}_2$ В ОЗОНОСФЕРЕ ЗЕМЛИ

Озоносфера Земли является грандиозным фотохимическим реактором в ультрафиолетовой области спектра. До недавнего времени предполагали, что фотохимия озонного слоя исчерпывается кислородным циклом Чемпена³⁸:

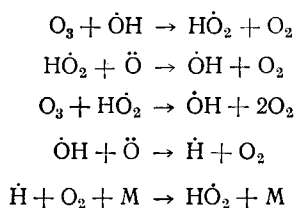


в котором процессы (14) и (15) протекают с большой скоростью. В цикле Чемпена реакция (13) является процессом зарождения активных веществ так называемого нечетного кислорода (атомов кислорода и молекул озона), а реакция (16) является процессом их гибели.

В настоящее время известны еще по крайней мере три группы цепных реакций, борющихся с солнечным светом в его стремлении создавать

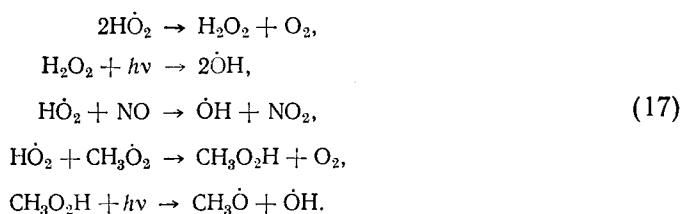
нечетный кислород. Эти группы реакций являются водородным, азотным и хлорным циклами разрушения озона. Реакции этих циклов наряду с процессами (13) и (16) контролируют стационарную концентрацию озона (в области озонового слоя концентрация атомов кислорода значительно ниже концентрации озона).

Активные частицы водородного цикла, так называемый нечетный водород (атомы $\dot{\text{H}}$, радикалы $\dot{\text{O}}\text{H}$, $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ и молекулы H_2O_2) образуются из молекул H_2O , H_2 и CH_4 , поступающих с поверхности Земли. Наиболее важными процессами водородного цикла являются следующие реакции, в которых радикалы $\dot{\text{O}}\text{H}$ и $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ выступают как катализаторы разрушения нечетного кислорода:



Эти процессы являются реакциями обрыва цепей нечетного кислорода, а в отношении веществ нечетного водорода — реакциями продолжения цепей (взаимодействие водородного и кислородного циклов).

Примеры других важных реакций продолжения цепей приведены ниже:

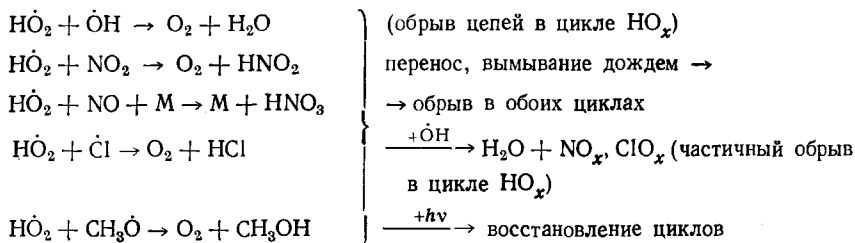


Здесь процесс (17) представляет собой взаимодействие водородного и азотного циклов (веществами нечетного азота являются NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , HNO_3 , HNO_2). Последние два процесса связаны с окислением природного метана.

Относительный вклад водородного цикла в распад озона и распределение роли других циклов разрушения озона, рассчитанные нами недавно³⁹, представлены на рис. 3. Можно видеть, что на цепную реакцию с участием $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ падает разная доля ответственности за разрушение озона, причем в нижней озоносфере эта доля может достигать 2/3. В качестве меры эффективности циклов в разрушении нечетного кислорода мы выбрали длину цепи ν , которая равна числу молекул нечетного кислорода, разрушенных одной частицей катализатора цикла. Длина цепи распада озона в каждом из циклов, рассчитанная в³⁹, представлена на рис. 4. Видно, что в случае водородного цикла длина цепи меньше всего зависит от высоты над уровнем моря (Z) и составляет в среднем несколько сотен звеньев.

Таким образом, ключевое положение $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ в химии озоносферы определяется в значительной степени его участием в «смешивании» различных групп химических реакций, т. е. в нелинейных взаимодействиях с активными частицами других циклов. Помимо реакций продолжения

цепей, приведенных выше, важными реакциями взаимодействия циклов являются следующие процессы:



Эти процессы в основном приводят к обрыву цепей, однако есть и канал продолжения цепи (фотохимический распад).

Обрыв цепей в азотном и хлорном циклах происходит путем диффузии кислотных форм (HNO_x и HCl) в тропосферу и последующего вымы-

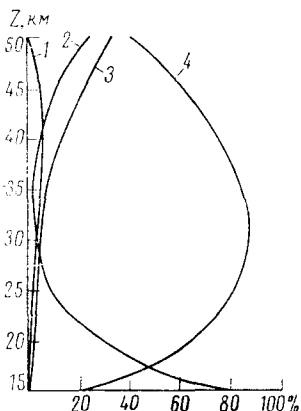


Рис. 3

Рис. 3. Вклад циклов в скорость разрушения озона (%); 1 — ClO_x , 2 — HO_x , 3 — O_x , 4 — NO_x

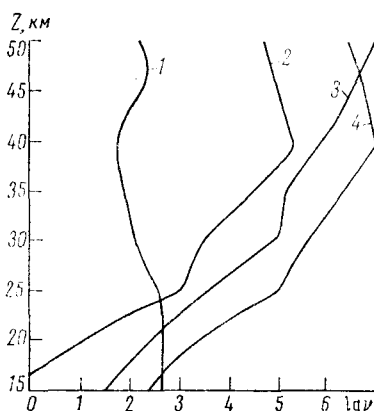


Рис. 4

Рис. 4. Длина цепи нечетного кислорода в разных циклах: 1 — HO_x , 2 — ClO_x , 3 — NO_x , 4 — BrO_x

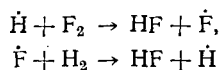
вания их дождями. Скорость этого процесса можно рассчитать с помощью коэффициентов вертикальной турбулентной диффузии, которые оценивались многими авторами³⁹⁻⁴¹. По сравнению со скоростью переноса химический процесс обрыва цепей



протекает в стратосфере с большей скоростью. Этим объясняется относительно малая длина цепи разрушения озона в водородном цикле. Таким образом, реакция (18) является одним из ключевых элементарных процессов, влияющих на озон в нижней стратосфере. Много исследований посвящено измерению константы скорости процесса (17). Надежные измерения ее затруднены ввиду сложности системы, в которой могут быть одновременно получены радикалы $\dot{\text{O}}\text{H}$ и $\dot{\text{H}}\text{O}_2$. Хэмпсон и Гарвин³⁸ рекомендуют значение k_{17} в пределах от $2 \cdot 10^{-11}$ до $2 \cdot 10^{-10}$ $\text{см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$, однако разброс данных, имеющих в литературе, превышает этот интервал.

IV. РАДИКАЛ $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ В ЛАЗЕРЕ НА РЕАКЦИИ $\text{H}_2 + \text{F}_2$ *

Излучение этих лазеров лежит в инфракрасной области спектра. Это происходит потому, что в элементарных реакциях



рождаются инверсно колебательно-возбужденные молекулы HF. При внешней простоте системы организовать рабочий процесс в химическом лазере непросто. Прежде всего, если речь идет об импульсных лазерах, необходимо смешать исходные вещества при значительном давлении. В работах Шилова, Чайкина и др.^{19, 20} найдено простое решение этого вопроса: добавляется кислород, и стабилизирующим процессом, приводящим в условиях энергетического разветвления к существованию второго предела воспламенения фторводородной смеси, является процесс:



Какова дальнейшая судьба радикалов HO_2 и важна ли она? Этот вопрос недостаточно хорошо разобран, укажем только на один его аспект.

Импульсный химический лазер эффективно работает при мощном иницировании цепной реакции. Иницирование осуществляется путем того или иного воздействия на смесь фтора с водородом, приводящего к появлению в смеси атомов фтора. Мощность иницирования обычно такова, что за короткое время концентрация атомов фтора достигает величины 0,1—1% от исходной концентрации молекул. Следует отметить, что в случае смеси, близкой по составу к стехиометрической, «медленным» активным центром является атом водорода, и количество атомов водорода практически оказывается равным количеству зарожденных атомов фтора. Это обстоятельство существенно отличает режим импульсной реакции фтора с водородом от термической, а также от реакции водорода с кислородом в начальной стадии самовоспламенения. Действительно, образующиеся радикалы $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ теперь уже нельзя рассматривать как малоактивные, потому что в смеси имеется вещество — атомы водорода, концентрация которого достаточна для того, чтобы радикалы $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ быстро вступали с ним в реакцию. Образующиеся при этом гидроксильные радикалы могут в реакции с молекулярным водородом генерировать атомы водорода. Константа скорости этой реакции в принципе может быть очень большой, близкой к числу соударений, так как образующиеся радикалы $\dot{\text{O}}\text{H}$ имеют энергию возбуждения в среднем 20 ккал/моль. Таким образом, создается ситуация «бесконечной длины цепи».

Таковы три внешне столь разные, но столь одинаковые в отношении важной роли радикалов HO_2 , кинетических объекта, пониманию которых в немалой степени способствовали основополагающие идеи В. В. Воеводского.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. L. Marshall, J. Phys. Chem., 30, 44, 1078 (1926).
2. H. S. Taylor, Trans. Faraday Soc., 31, 560 (1926).
3. A. C. Lloyd, Int. J. Chem. Kinet., 6, 169 (1974).
4. V. N. Kondratjev, V. V. Azatyan, 14-th Int. Symp. Comb. 1973, p. 37.

* О создании химических лазеров, использующих реакцию $\text{H}_2 + \text{F}_2$, см. 42—44.

5. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводов в газовой фазе, Изд-во АН СССР, М., 1960, стр. 127.
6. В. В. Воеводский, В. Л. Тальрозе, Ж. физ. химии, 22, 1192 (1948).
7. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения в водороде. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1949.
8. А. И. Поройкова, Труды IV Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву, Черно-головка, 1974 (в печати).
9. В. Н. Кондратьев, Спектроскопическое изучение химических газовых реакций, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1944, стр. 55.
10. R. R. Baldwin, D. Jackson, R. W. Walker, S. J. Webster, Trans. Farad. Soc., 63, 1665, 1673 (1967).
11. R. R. Baldwin, D. Jackson, A. Melvin, B. N. Rossiter, Int. J. Chem. Kinet., 4, 255 (1972).
12. D. L. Baulch, D. D. Drysdale, D. G. Horne, A. C. Lloyd, Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions, v. 1, London, Bu Herworth 1972.
13. В. Н. Панфилов, Кинетика и катализ, 5, 211 (1964).
14. А. Б. Налбандян, А. А. Мантashian, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд-во АН АрмССР, Ереван, 1975.
15. A. Agcro, L. R. Sochet, Comp. Rend. Acad. Sci., Paris, 276, C, 631 (1973).
16. J. A. Vardanyan, G. A. Sachyan, A. B. Nalbandyan, Combust. Flame, 17, 315 (1971).
17. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах кинетики и реакционной способности. Изд-во АН СССР, М., 1958.
18. K. L. Demerjian, J. A. Kerr, J. G. Calvert, Advances in Environmental Science and Technology, v. 4, ed by J. N. Pitts, R. J. Metcalf, J. Wiley, N. Y., 1974.
19. Г. А. Капралова, Е. М. Трофимова, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, 6, 977 (1965).
20. Г. А. Капралова, Е. М. Марголина, А. М. Чайкина, ДАН СССР, 198, 634 (1971).
21. А. Б. Налбандян, Докт. дис., ИХФ, Казань, 1943.
22. R. R. Baldwin et al., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1974, 685.
23. G. Dixon-Lewis, Proc. Roy. Soc., A-317, 235 (1970).
24. M. J. Day, K. Thompson, G. Dixon-Lewis, 14-th Int. Symp. Combust., 1973, p. 47.
25. G. Dixon-Lewis, P. Rhodes, 2-nd Europ. Symp. Orléans, 1975, p. 473.
26. M. A. A. Clyne, B. A. Thrush, Proc. Roy. Soc., A-275, 559 (1963).
27. J. E. Bennett, D. R. Blackmore, 13-th Int. Symp. Combust., 1971, p. 51.
28. А. Ф. Додонов, Г. К. Лазровская, В. Л. Тальрозе, Кинетика и катализ, 10, 701 (1969).
29. A. A. Westenberg, N. de Haas, J. Phys. Chem., 76, 1586 (1972).
30. W. Hack, H. Gg. Wagner, Max Planck Institute für Strömungsforschung, Göttingen, Bericht 22/1976, October 1976.
31. F. Kaufman, Atmosphere of Earth and the Planets ed. B. McCormac, D. Reidel, Publ. Comp. Dordrecht-Holland, 1974, p. 219.
32. В. И. Веденеев, Ю. М. Гершензон, О. М. Саркисов, Физ. горения и взрыва, 8, 403 (1972).
33. А. И. Поройкова, А. А. Обвивальнева, М. Г. Нейгауз, Кинетика и катализ, 18, 301 (1977).
34. В. Л. Тальрозе, Химия высоких энергий, 8, 519 (1974).
35. О. Я. Пшежецкий, Механизм радиационно-химических реакций, Госхимиздат, М., 1962.
36. А. И. Поройкова, А. А. Обвивальнева, М. Г. Нейгауз, Кинетика и катализ (в печати).
37. А. Ф. Додонов, Б. В. Кудров, В. В. Зеленов, В. В. Разников, В. Л. Тальрозе, Всес. симп. Кинетическая масс-спектрометрия и ее аналитические применения, Москва, ИХФ, 10—14 октября 1977 г.
38. R. Hampson, D. Garvin, Chemical Kinetic and Photochemical Data for Modelling Atmospheric Chemistry, N. B. S., 1975.
39. В. Л. Тальрозе, А. И. Поройкова, Т. К. Ларин, П. С. Виноградов, Э. Е. Касимовская, Изв. АН СССР, сер. Физика атмосферы и океана (в печати).
40. F. S. Rowland, M. J. Molina, Rev. Geoph. Space. Phys., 13, 1 (1975).
41. P. Crutzen, Canad. J. Chem., 52, 1569 (1974).
42. О. М. Боровский, Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров, В. Л. Тальрозе, Письма в ЖЭТФ, 9, 341 (1969).
43. А. С. Башкин, В. И. Никошин, А. И. Никитин, А. Н. Ораевский, Радиотехника, т. 8, Химические лазеры, стр. 211—227, ВИНТИ, Москва, 1975.
44. В. Я. Агроскин, Г. К. Васильев, В. И. Кирьянов, В. Л. Тальрозе, Квантовая электроника, 3, 1932 (1976).