Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Я. ПШЕЖЕЦКИЙ и М. Т. ДМИТРИЕВ

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АЗОТА, ВЫЗЫВАЕМОЙ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 6 VI 1955)

Как показывает опыт, поглощенная веществом энергия быстрых частиц или γ-излучения приблизительно поровну расходуется на ионизацию и возбуждение молекул. Поведение возбужденных молекул, образующихся в радиационном процессе, повидимому, принципиально не отличается от поведения фотовозбужденных частиц, хотя спектр возникающих в радиационных процессах возбужденных состояний молекул богаче, чем в фотохимических. Менее ясен вопрос о роли ионов в радиационно-химических реакциях. Выяснение этого вопроса представляет существенный интерес, так как с ним в значительной мере связана специфика радиационной химии.

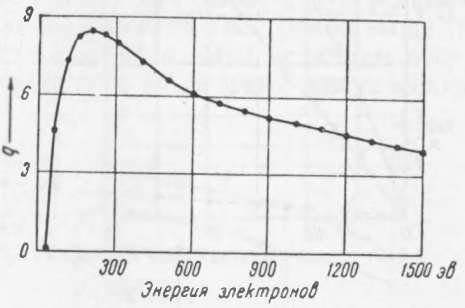


Рис. 1

Химические реакции, вызываемые действием ядерного излучения, в значительной мере обусловлены вторичными электронами, возникающими при ионизации молекул быстрыми частицами. Как показывает расчет ([1]), значительная часть вторичных электронов имеет энергию, превышающую потенциал ионизации молекул.

Выяснение роли ионов в радиационно-химических реакциях может быть осуществлено путем установления зависимости между процессами ионизации и течением химической реакции. В частности, представляет интерес сопоставление потенциалов появления ионов и критических значений энергии, при которых начинается химическая реакция, а также вероятности ионизации молекул и скорости реакции для различных значений энергии электронов (или других вызывающих реакцию частиц).

Мы применили метод электронного удара к изучению кинетики реакци окисления азота, вызываемой действием электронов. Эта реакция представляет собой один из наиболее интересных объектов для изучения химического действия ядерных излучений; она многократно исследовалась в различных аспектах. Была применена обычная электрическая схема с некоторыми усовершенствованиями, обеспечившими монокинетизацию пучка и отсутствие искажающих влияний вторичных процессов.

Прибор, в котором проводилась реакция, представлял собой семиэлектродную электронно-лучевую лампу. Электроны, испускаемые катодом прямого накала, направлялись модулятором в отверстие анодной диафрагмы. Лучевой электронный ток снимался с коллектора прямого пучка. Антидинатронная сетка препятствовала обратному току вторичных электронов. В ионизационной камере имелись собирающие электроды для положительно и отрицательно заряженных частиц и дополнительные охран-

ные кольца. Прибор был отградуирован по потенциалу появления ионов неона.

Продукты реакции вымораживались на стенках сосуда, который был погружен в жидкий кислород или жидкий азот. О скорости реакции судили по падению давления при бомбардировке газа электронами. Давление измерялось термопарным и ионизационным манометрами. При охлаждении температура в камере была около 5—7°. Специальными опытами было установлено незначительное протекание реакции окисления на раскаленном катоде.

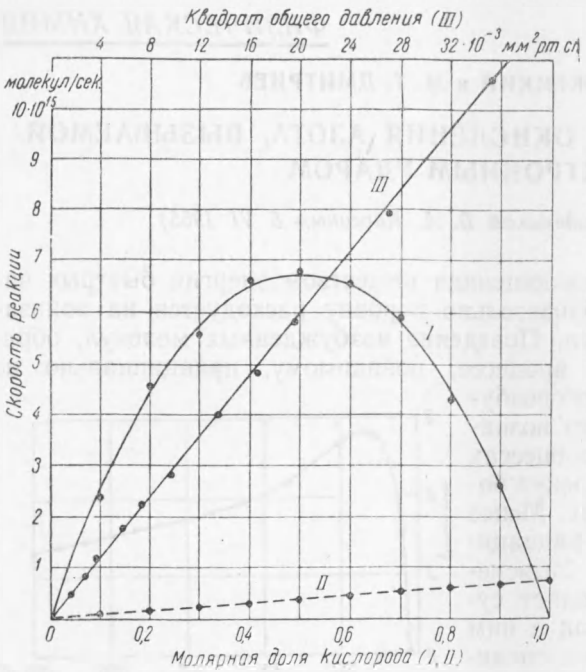


Рис. 2

При исследовании реакции варьировались: энергия электронов E, интенсивность электронного пучка I, общее давление газа P, состав газа N. Была снята функция ионизации азота. Она измерялась при комнатной температуре, при давлениях в интервале $0{,}6 \div 2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и при силе тока $0 \div 10$ ма в интервале 0—1500 в. График этой функции представлен на рис. 1. Величины, отложенные по оси ординат, представляют собой значения эффективности ионизации, отнесенные к 1 см пути электрона, 1 мм рт. ст. и 0°. Положение максимума и ход полученной функции наиболее близки к функции, измеренной Комптоном и ван Вурисом [2], проводившими измерения до 350 в.

Результаты измерений скорости реакции окисления азота при различном общем давлении газа и различном составе смеси приведены на рис. 2. Расчет экспериментальных данных показывает, что скорость реакции окисления следует уравнению второго порядка

$$v = kP_{N_2} \cdot P_{O_2}. \qquad (1)$$

На рис. 2 видно, что между скоростью реакции и квадратом общего давления существует линейная зависимость. Зависимость скорости реакции от состава газовой смеси, изображенная на рис. 3, также удовлетворяет уравнению (1) (кривая I рассчитана по уравнению (1), точки соответствуют экспериментальным значениям; кривая II характеризует величину поглощения кислорода на электродах, экспериментальные точки нанесены с поправкой на эту величину).

Измерение скорости реакции в зависимости от величины электронного тока показало, что в интервале от 0 до 1,5 ма скорость реакции прямо пропорциональна интенсивности электронного тока. Была измерена зависимость скорости реакции от энергии электронов в интервале от 16 до 400 эв. Результаты этих измерений приведены на рис. 3, где сопоставлены графики зависимостей скорости реакции (кривая II), и функции ионизации азота (кривая I) от энергии электронов. Вычисление показывает, что эти величины пропорциональны. Следовательно, скорость реакции пропорциональна числу ионов азота.

Таким образом, константа скорости реакции зависит следующим образом от вероятности ионизации:

$$k = k' n q(E), \tag{2}$$

где n — число электронов, попадающих в реакционное пространство за 1 сек.; $q(E)$ — функция ионизации азота.

Если электроны имеют некоторый спектр энергий, характеризующийся функцией распределения $F(E)$, то константа скорости реакции будет равна

$$k = k' n \int_{E_{кр}}^{E_{макс}} F(E) q(E) dE. \tag{3}$$

Функции $F(E)$ и $q(E)$ нормированы к единице; $E_{кр} \geqslant I$, где I — потенциал ионизации.

На рис. 4 представлен начальный участок кривой зависимости скорости реакции от энергии электронов. График показывает, что реакция начинает идти с измеримой скоростью при энергии электронов выше 16 в. Скорость реакции резко возрастает выше 24 в. Эти величины соответствуют потенциалам появления ионов N_2^+ и N^+, а также критическим потенциалам образования окислов азота, наблюденным в других работах ([3]). Расчет величины падения давления при полном исчерпании кислорода, исходя из предположения, что образуется NO_2, дает совпадающие с опытными значения (при энергиях электронов выше 24 эв).

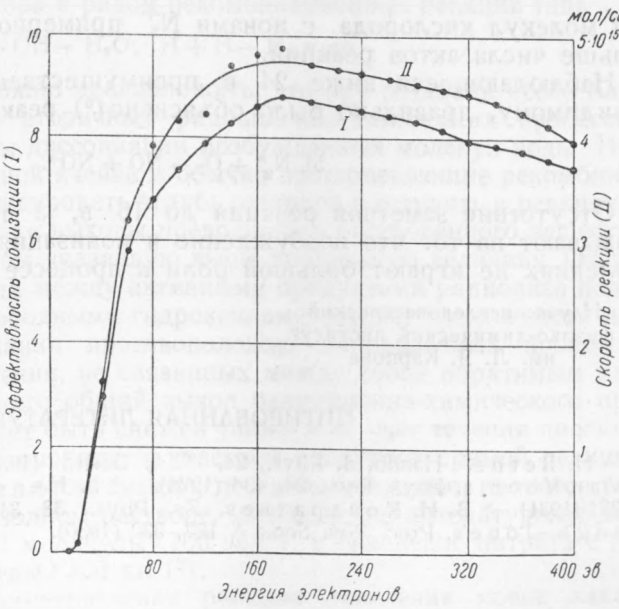


Рис. 3

При энергиях электронов выше 24 эв неупругие соударения при водят к диссоциации молекулы азота, происходящей по схеме

$$N_2 + \vec{e} \rightarrow N^+ + N^* + 2e.$$

Как установил В. Н. Кондратьев, при энергии электронов 32 ± 2 эв происходит диссоциация с образованием возбужденного атома азота ([4]). Таким образом, при энергиях электронов, превышающих 24 эв, существуют молекулярные и атомарные ионы азота. Масс-спектрометрические данные о соотношении между числом тех и других ионов показывают, что молекулярных ионов азота значительно больше, чем атомарных.

Совокупность полученных данных и, в частности, установленный нами ионнный выход реакции, близкий к 2 молекулам окислов на ион

азота, указывают на то, что, повидимому, преобладает процесс

$$1)\ N_2^+ + O_2 \rightarrow NO_2^+ + N.$$

Наряду с этим атомарные ионы N^+ и атомы N могут вступать в реакцию с молекулярным кислородом в двойных соударениях, образуя NO:

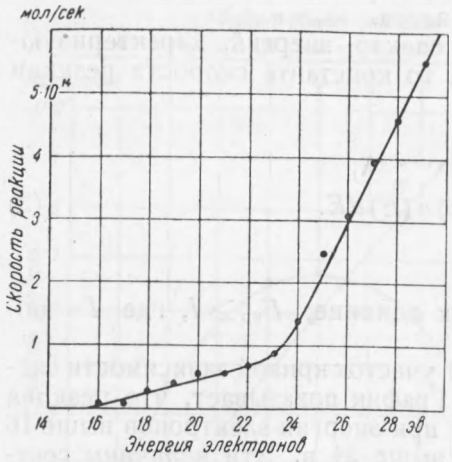


Рис. 4

$$2)\ N + O_2 \rightarrow NO + O;$$

$$3)\ N^+ + O_2 \rightarrow NO^+ + O$$

с последующим окислением NO в тримолекулярном процессе

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2.$$

Возможно также непосредственное образование NO_2 из этих частиц в тримолекулярной реакции

$$4)\ N + O_2 + M \rightarrow NO_2 + M.$$

Сопоставление скорости образования NO_2 с числами соударений в условиях наших опытов показывает, что число двойных соударений молекул кислорода с ионами N_2^+ примерно на 6—7 порядков больше числа актов реакции.

Наблюдающееся ниже 24 в преимущественное образование NO, повидимому, правильно было объяснено([5]) реакцией

$$5)\ N_2^+ + O_2 \rightarrow NO + NO^+.$$

Отсутствие заметной реакции до 16 в, а также другие данные указывают на то. что возбуждение и ионизация кислорода при этих давлениях не играют большой роли в процессе окисления азота.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
6 VI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Bethe, Handb. d. Phys., **24**, T. 1, Berlin (1933). [2] K. T. Compton, C. Van-Vooris, Phys. Rev., **26**, 436 (1925). [3] L. Henry, Bull. Soc. Chim Belg., **40**, 371 (1931). [4] В. Н. Кондратьев, Zs. Phys., **38**, 346 (1926). [5] O. H. Wansbrough—Jones, Proc. Roy. Soc., A **127**, 530 (1930).