

УДК 541.127

РЕАКЦИЯ СЕРОВОДОРОДА С АТОМАРНЫМ ХЛОРОМ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 273–366 К

© 2023 г. И. К. Ларин¹, Т. И. Белякова¹, Н. А. Мессинева^{1*}, Е. М. Трофимова^{1**}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: nat-messineva@yandex.ru

**E-mail: eltrofimova@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.05.2022;
после доработки 15.06.2022;
принята в печать 20.06.2022

Методом резонансной флуоресценции атомов хлора в проточном реакторе в диапазоне температур 273–366 К была измерена константа скорости реакций атома хлора с сероводородом, значение которой уменьшалось при увеличении температуры в реакторе. Такое поведение константы скорости можно было бы объяснить тем, что данная реакция протекает на поверхности реактора. Однако опыты, проведенные при разных условиях диффузии реагентов к поверхности реактора, показали, что реакция атома хлора с сероводородом протекает в объеме.

Ключевые слова: сероводород, атом хлора, резонансная флуоресценция, константа скорости реакции.

DOI: 10.31857/S0207401X23040118, **EDN:** MXGZMS

ВВЕДЕНИЕ

В природных условиях сероводород и атомы хлора могут взаимодействовать в самых разных условиях. В прибрежной зоне морей и океанов сероводород образуется за счет анаэробного разложения биомассы водорослей и различных органических остатков, а также при восстановлении донных сульфатных отложений анаэробными бактериями [1–3]. Наличие сероводорода и других соединений серы способствует образованию сульфатных аэрозолей, что оказывает существенное влияние на климат и концентрацию озона в тропосфере [4–6]. В этой же зоне образуются атомы хлора при фотолизе молекулярного хлора, поступающего в атмосферу за счет реакции тропосферного озона и ClNO_3 с аэрозолями морской соли [7]. Имеются и антропогенные источники, общие для сероводорода и атомов хлора: гниение и горение свалок бытовых и промышленных отходов, взрывы на промышленных предприятиях [8]. В этих условиях концентрации атомов хлора и сероводорода в атмосфере могут достигать значительных величин, и их взаимодействие может иметь практическое значение.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Опыты проводили в проточном реакторе, внутренняя поверхность которого была покрыта фторопластом фторопластом-32Л (Ф-32Л) для

того, чтобы уменьшить скорость гетерогенной гибели атомов и радикалов. Экспериментальная установка включала в себя источник атомов хлора, систему регистрации атомов хлора, реактор и систему подачи реагентов. Опыты проводили в условиях струи в реакторе, изображенном на рис. 1. Он представлял собой кварцевый цилиндр внутренним диаметром 2.5 см. Реактор имел водяную рубашку, присоединенную к термостату, что позволяло изменять его температуру в диапазоне 273–366 К и поддерживать ее с точностью 1 К. Температура в термостате контролировалась при помощи ртутного термометра. Давление в реакторе измеряли с помощью вакуумметра ВДГ-1 в диапазоне 1–10 Торр с точностью ~0.05 Торр. Вакуумметр калибровали по соответствию его показаний значению упругости паров воды при 0 °С (температура таящего льда). Газы-разбавители (азот и гелий), а также сероводород поступали в реакционный сосуд через боковые отверстия. Сероводород получали в реакции Na_2S с серной кислотой и очищали многократной низкотемпературной перегонкой.

Атомы хлора генерировали разрядом частотой 254 МГц и мощностью 2.5 Вт в разбавленном потоке Cl_2 в гелии. Поверхность зоны разряда была обработана ортофосфорной кислотой. Та часть сопла, которая находилась ниже по течению струи реагентов, была покрыта углеводородной смазкой. В зоне, находящейся между разрядом и

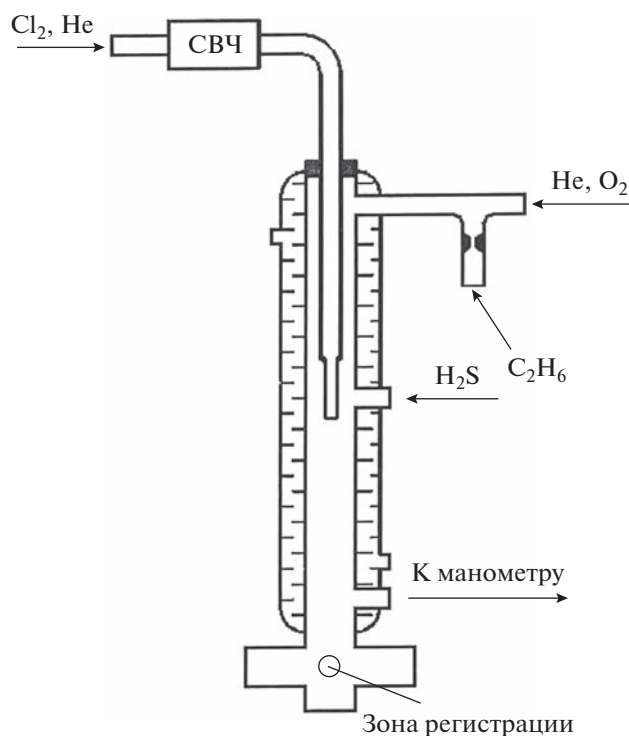


Рис. 1. Схема реактора.

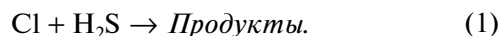
реактором, сопло было дважды изогнуто под прямым углом, чтобы предотвратить проникновение ультрафиолета в реактор и счетчик фотонов.

Для регистрации атомов хлора был использован метод атомной резонансной флуоресценции (РФ), работающий в режиме счета фотонов. Источником резонансного излучения служила прочная лампа, работающая на смеси Cl_2 с гелием ($1 \cdot 10^{13}$ и $1 \cdot 10^{17}$ молекул/см³, соответственно) и излучающая резонансную линию с длиной волны 118.9 нм. Поглощенные, а затем излученные атомами хлора фотоны регистрировались фотоионизационным счетчиком нашего собственного производства, работающим в диапазоне 117–134 нм.

Для калибровки абсолютной чувствительности к атомам хлора использовалось титрование с помощью C_2H_6 (марки “ХЧ”). Отношение сигнал/шум, равное двум, получено при $[\text{Cl}] = 0.8 \cdot 10^{10}$ молекул/см³.

Эксперименты проводили следующим образом. Вначале через подвижную трубку, соединенную с реактором герметичным устройством, изготовленным из тефлона, в реактор вводили атомы хлора в смеси с гелием или азотом. Во всех опытах использовали гелий и азот марки “ВЧ”. Сигнал РФ атомов хлора до начала реакции (J_0) измеряли вдоль оси реактора на различных расстояниях от зоны регистрации. Затем из градуированного объема через вентиль тонкой регули-

ровки в реактор поступал H_2S , который вступал в реакцию с атомами хлора:



За расходом атомов хлора в реакции (1) следили, измеряя сигнал РФ атомов хлора (J).

Выражение для скорости расходования атомов хлора в ходе изучаемой реакции (1) можно записать следующим образом:

$$d[\text{Cl}]/dt = -k_1[\text{H}_2\text{S}][\text{Cl}] - k_{\text{гиб}}[\text{Cl}],$$

или

$$d[\text{Cl}]/[\text{Cl}] = -k_1[\text{H}_2\text{S}]dt - k_{\text{гиб}}dt,$$

где k_1 — константа скорости бимолекулярной реакции атомов хлора с H_2S (см³ · молекула⁻¹ · с⁻¹), а $k_{\text{гиб}}$ — константа скорости гибели атома хлора на стенке реактора (с⁻¹).

Аналогично для $[\text{H}_2\text{S}] = 0$ можно записать

$$d[\text{Cl}]_0/[\text{Cl}]_0 = -k_{\text{гиб}}dt,$$

$$d[\text{Cl}]_0/[\text{Cl}]_0 - d[\text{Cl}]/[\text{Cl}] = k_1[\text{H}_2\text{S}]dt.$$

После интегрирования получаем следующее выражение:

$$\ln([\text{Cl}]_0/[\text{Cl}]) = k_1[\text{H}_2\text{S}]t.$$

Так как концентрация атома хлора пропорциональна сигналу РФ, то вместо последнего выражения имеем $\ln(J_0/J) = k_1[\text{H}_2\text{S}]t$. Построение зависимости $\ln(J_0/J)$ от концентрации сероводорода при фиксированном времени реакции или от времени реакции при неизменной концентрации сероводорода позволяет получить значение k_1 .

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Были проведены опыты, в которых измерялась зависимость $\ln(J_0/J)$ от времени контакта реагентов t при температуре 273 К, давлении в реакторе 0.8 Торр, $[\text{Cl}] = 0.7 \cdot 10^{12}$ молекул/см³ и $[\text{H}_2\text{S}] = 2.8 \cdot 10^{12}$ молекул/см³. Для того чтобы работать с такими низкими концентрациями сероводорода, последний был в тридцать раз разбавлен азотом. Результаты опытов представлены на рис. 2.

Используя значение тангенса угла наклона прямой на рис. 2, мы рассчитали константу скорости реакции (1), которая оказалась равной $(7.9 \pm 0.8) \cdot 10^{-11}$ молекула⁻¹ · см³ · с⁻¹. Константу скорости реакции (1) мы измерили также при температурах 323, 343 и 366 К. Полученные нами данные представлены в табл. 1.

На рис. 3 представлена зависимость логарифма константы скорости реакции (1) от обратной температуры. Из значения тангенса угла наклона прямой на этом рисунке и величины сечения на оси y было получено следующее выражение для константы скорости реакции (1):

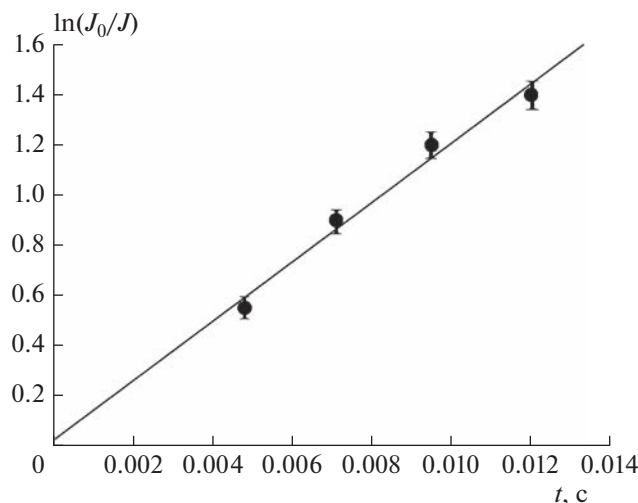


Рис. 2. График зависимости $\ln(J_0/J)$ от времени контакта реагентов. Условия реакции: давление в реакторе — 0.8 Торр, температура — 273 К, $[\text{Cl}]_0 = 0.8 \cdot 10^{12}$ молекул/см³, $[\text{H}_2\text{S}] = 3.5 \cdot 10^{12}$ молекул/см³. Разбавитель — гелий.

$$k_1 = (2.48 \pm 0.43) \cdot 10^{-11} \times \exp\{(2.6 \pm 0.7)/RT\} \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Из этого выражения следует, что константа скорости реакции (1) уменьшается при увеличении температуры в реакторе. Подобную зависимость константы скорости реакции от температуры мы неоднократно наблюдали в наших исследованиях.

Как было показано в работе [9], константы скорости одной и той же реакции при протекании ее в объеме или на различных поверхностях могут различаться в десятки и даже в тысячи раз. Включение быстрых гетерогенных реакций в моделирование химических процессов в атмосфере может объяснить те явления, которые невозможно было объяснить с точки зрения гомогенных процессов. Поэтому в наших исследованиях реакций, важных для химии атмосферы, мы особое внимание уделяли решению вопроса о том, является ли изучаемая нами реакция гомогенной или протекает на поверхности реактора.

Для цепных процессов мы применяли методику, разработанную в [10], с помощью которой было доказано, что реакция радикала IO с NO протекает в объеме, а реакции радикала IO с CO, диметилсульфидом и сероводородом являются в условиях нашего эксперимента гетерогенными [11–13]. При этом константы скорости и гомогенной, и гетерогенных реакций уменьшались с ростом температуры.

При исследовании бимолекулярных процессов для того, чтобы выяснить, является ли изучаемая реакция полностью гомогенной или протекает на поверхности, мы использовали методику,

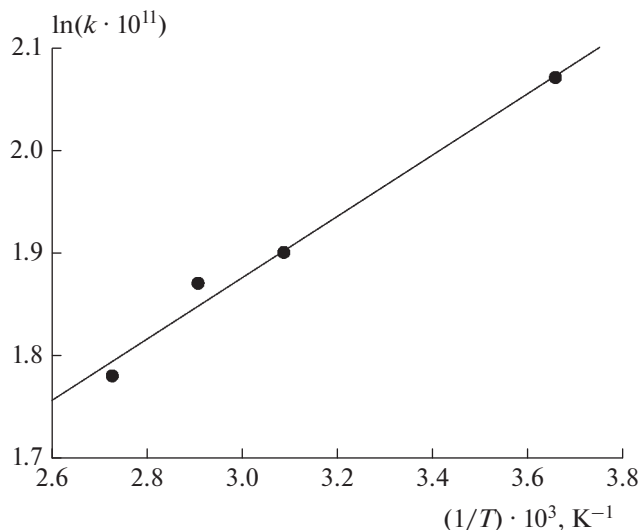


Рис. 3. Зависимость скорости реакции атомов хлора с сероводородом от температуры в диапазоне температур 273–366 К.

предложенную в работе [14]. С ее помощью мы показали, что реакции атомов йода с озоном, реакции атомов хлора с CF_3I , $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ и CH_3Br являются гомогенными [15, 16], а реакции атомов хлора с CH_3I и CF_3Br — гетерогенными [17, 18].

Диффузионные процессы переноса (радиальная и аксиальная диффузия) в тех условиях эксперимента, когда времена диффузии реагентов велики по сравнению с временами реакции, приводят к тому, что константа скорости реакции, определяемая в таких условиях ($k_{\text{набл}}$), оказывается заниженной по сравнению с истинной константой скорости (k). Особенно сильно этот эффект проявляется, если измеряемая константа скорости оказывается константой скорости гетерогенного процесса.

В работе [19] распределение концентрации активного реагента (R) в реакции, протекающей в струевых условиях, представлено в виде суммы сходящегося ряда. Показано, что за зоной установления профиля концентрации спад концентрации реагента вдоль реактора описывается одним экспоненциально затухающим множителем:

Таблица 1. Температурная зависимость константы скорости реакции атома хлора с сероводородом

T, К	1/T, К ⁻¹	$k_1 \cdot 10^{11}$, молекула ⁻¹ · см ³ · с ⁻¹	ln($k_1 \cdot 10^{11}$)
273	3.66	7.9	2.07
323	3.09	6.7	1.90
343	2.9	6.5	1.87
366	2.75	5.9	1.78

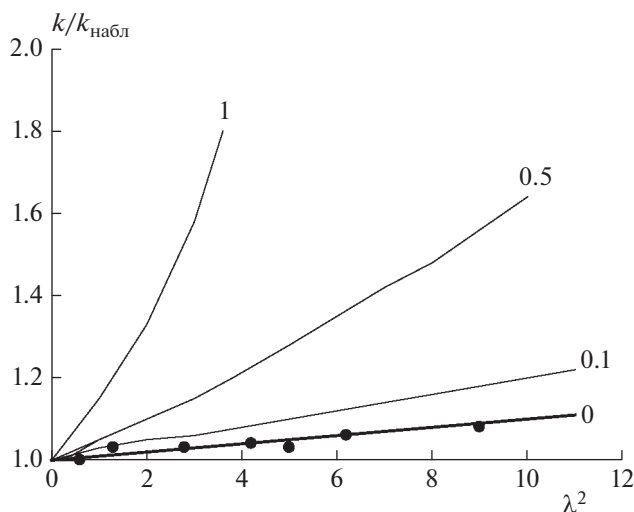


Рис. 4. График теоретической зависимости $k/k_{\text{набл}}$ от λ^2 для случая чисто гомогенной реакции (нижняя кривая), чисто гетерогенной реакции (верхняя кривая) и для случаев, когда отношение $k_{\text{гет}}/(k_{\text{гет}} + k_{\text{гом}}) = 0.1$ и 0.5 . Черные кружки — экспериментальные данные.

$$[R(z)] \approx \exp\left\{-\left(\lambda^2/V\right)(z/r_0)\right\},$$

где $V = 2v_0r_0/D$ (v_0 — линейная скорость потока реагентов, r_0 — радиус реактора, D — коэффициент диффузии), z — координата вдоль пути реакции.

Величина λ^2 связана с характерным временем жизни атомов хлора в реакторе следующим соотношением:

$$\lambda^2 = 2\tau_{\text{эф}}^{-1}r_0^2/D,$$

где $\tau_{\text{эф}}^{-1} = (-v_0 d \ln[R(z)]/dz)$ и определяется непосредственно в эксперименте. В нашем случае $[R(z)] = [Cl_0](z)/[Cl](z)$. Отношение $[Cl_0](z)/[Cl](z)$ пропорционально отношению сигналов резонансной флуоресценции атомов хлора, а dz/v_0 равно времени t [с] контакта реагентов.

Более подробно математические выкладки изложены в работе [14]. С помощью программы, представленной в этой работе, мы рассчитали зависимость $k/k_{\text{эф}}$ от λ^2 для случая, когда параллельно протекают и гомогенная, и гетерогенная реакции. На рис. 4 приведена теоретическая зависимость $k/k_{\text{эф}}$ от λ^2 для случая чисто гомогенной реакции (нижняя кривая), чисто гетерогенной реакции (верхняя кривая) и для случаев, когда отношение $k_{\text{гет}}/(k_{\text{гет}} + k_{\text{гом}}) = 0.1$ и 0.5 .

В качестве значения коэффициента диффузии атома хлора в гелии использовано среднее между приведенными в работах [20] (0.75) и [21] (0.526) значениями.

Опыт, результат которого представлен на рис. 2, проведен в условиях быстрой диффузии к стенке

реактора и как можно меньшей скорости реакции. Мы также провели опыты, используя в качестве разбавителя азот, а также повысив давление в реакторе и концентрацию H_2S , т.е. ухудшая условия диффузии атомов хлора к стенке реактора и увеличивая скорость реакции.

Условия экспериментов, проведенных в диапазоне температур в реакторе 273–366 К, а также значения $\tau_{\text{эф}}^{-1}$, λ^2 и отношения $k/k_{\text{набл}}$ приведены в табл. 2. Значение коэффициента диффузии атома хлора в азоте взято из работы [21].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Константа скорости реакции атома хлора с сероводородом измерялась, начиная с 1978 года, в целом ряде работ, некоторые из которых были проведены в широком интервале температур. Хотя отмечалось, что взаимодействие этих веществ может происходить в основном только в атмосфере Венеры или в вулканических извержениях, но тем не менее эта реакция продолжала привлекать внимание исследователей. Дело в том, что при ее изучении наблюдалось образование колебательно-возбужденных молекул хлористого водорода с инверсией между вторым и первым энергетическими уровнями молекулы HCl , что было детектировано с помощью инфракрасной хемилюминесценции [22, 23]. Возникла возможность применения этой реакции для создания химического лазера.

Значения констант скорости реакции (1) при температуре 298 К, измеренные разными авторами, различаются приблизительно в три раза. Имеются и разногласия по поводу механизма реакции. Одни авторы предполагают, что происходит отрыв атома водорода от молекулы сероводорода и присоединение его к атому хлора, другие склоняются к протеканию реакции через промежуточный комплекс. Существование такого комплекса было предсказано теоретически в работе [24]. Однако в [21] было показано, что варьирование давления в реакторе в широком диапазоне не приводило к изменению измеренной константы скорости реакции (1).

Теоретические исследования данной реакции не привели к согласию с экспериментом. Расчеты по теории переходного состояния, проведенные в работе [25] в предположении прямого отрыва атома водорода от молекулы сероводорода, дали при комнатной температуре величину константы скорости реакции (1) на порядок ниже, чем экспериментально наблюдаемая. В работе [26], напротив, получили в 15 раз завышенную константу скорости данной реакции, предполагая, что она протекает через промежуточный комплекс.

Учитывая, что константа скорости реакции (1), уменьшается при увеличении температуры,

Таблица 2. Зависимость отношения $k_1/k_{1 \text{ набл}}$ от параметра λ^2

T, K	$P, \text{Торр}$	Газ-разбавитель	$k_1 \cdot 10^{11}, \text{молекула}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	λ^2	$k_1/k_{1 \text{ набл}}$
273	0.8	He	7.91	0.6	1
	2.2	He	7.70	5.0	1.03
	1.9	N ₂	7.32	9.0	1.08
	1.2	He	7.67	1.3	1.03
	1.6	He	7.63	2.8	1.03
	1.5	N ₂	7.48	6.2	1.06
	1.9	He	7.60	4.2	1.04
323	0.9	He	6.72	0.7	1.0
	2.0	He	6.55	4.1	1.02
343	0.8	He	6.51	0.67	1.0
	2.0	He	6.30	3.8	1.03
366	1.1	He	5.90	0.8	1.0
	2.0	He	5.30	4.7	1.1

мы могли предположить, что, как и в случае исследованных нами ранее реакций с серосодержащими соединениями, данная реакция протекает на поверхности реактора. Однако опыты, проведенные нами в условиях увеличенного времени диффузии активных центров к поверхности реактора по сравнению с временем реакции, дали практически такое же значение константы скорости реакции (1), как и в условиях более быстрой диффузии и более медленной реакции. Это говорит о том, что гетерогенная реакция на стенке не играет существенной роли.

ВЫВОДЫ

1. В работе обсуждены возможные области, в которых реакция сероводорода с атомами хлора может играть заметную роль.

2. Константа скорости реакции (1) измерена в интервале температур 273–366 К.

3. Нами подтверждено наблюдаемое некоторыми авторами уменьшение значения константы скорости реакции сероводорода с атомом хлора при увеличении температуры.

4. Было показано, что такая зависимость константы скорости реакции от температуры не связана с протеканием ее на поверхности реактора.

5. Полученные нами значения константы скорости реакции (1) близки к значениям, полученным в 2015 году авторами работы [27].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hansen M.H., Ingvorsen K., Jorgensen B.B. // *Limn. Oceanogr.* 1978. V. 5. P. 68.
2. Jorgensen B.B. // *Limn. Oceanogr.* 1977. V. 22. P. 814.
3. Kump L.R., Pavlov A., Arthur M.A. // *Geology*. 2005. V. 33. P. 397.
4. Лозбень Е.М., Лебедев А.В., Деминский М.А., Грановский А.А., Потапкин Б.В. // *Хим. физика*. 2022. Т. 41. № 5. С. 3.
5. Ларин И.К., Алюян А.Е., Ермаков А.Н. // *Хим. физика*. 2021. Т. 40. № 3. С. 80.
6. Ларин И.К. // *Хим. физика*. 2020. Т. 39. № 3. С. 85.
7. Finglasson-Pitts B.J., Ezell M.J., Pitts Jr J.N. // *Nature*. 1989. V. 337. P. 241.
8. Buekens A., Huang H. // *J. Hazard. Mater.* 1998. V. 62. P. 1.
9. Behnke W., Zetsch C. // *J. Aerosol Sci.* 1989. V. 20. № 8. P. 1167.
10. Бубен С.Н., Ларин И.К., Мессинева Н.А., Трофимова Е.М. // *Хим. физика*. 1989. Т. 8. С. 1234.
11. Ларин И.К., Спасский А.И., Трофимова Е.М., Туркин Л.Е. // *Кинетика и катализ*. 2000. Т. 4. С. 437.
12. Ларин И.К., Спасский А.И., Трофимова Е.М., Прончева Н.Г. // *Кинетика и катализ*. 2014. Т. 55. № 3. С. 301.
13. Ларин И.К., Спасский А.И., Трофимова Е.М. // *Хим. физика*. 2020. Т. 39. № 10. С. 29; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2010009XI>
14. Orkin V.L., Khamaganov V.G., Larin I.K. // *Intern. J. Chem. Kinet.* 1993. V. 25. P. 67.
15. Ларин И.К., Спасский А.И., Трофимова Е.М. // *Изв. РАН. Энергетика*. 2012. № 3. С. 44.

16. Ларин И.К., Спасский А.И., Трофимова Е.М. Прончева Н.Г. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 1. С. 11.
17. Ларин И.К. Спасский А.И., Туркин Л.Е. Трофимова Е.М. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 3. С. 369.
18. Ларин И.К., Спасский А.И., Трофимова Е.М. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 16;
<https://doi.org/10.1134/S0207401X19040071I>
19. Гершензон Ю.М., Розенштейн В.Б., Спасский А., Коган А.М. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. С. 624.
20. Hwang C.J., Jiang R.C., Su T.M. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 5095.
21. Cotter E.S.N., Booth N.J., Canosa-Mas C.E. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 402;
<https://doi.org/10.1039/B101434J>
22. Hwang C.J., Su T.M. // J. Chem. Phys. 1987. V. 91. P. 2351.
23. Coombe A.T., Pritt Jr., D. Philipovich // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 35. P. 345.
24. Dill B. Heydtmann H. // Chem. Phys. 1978. V. 35. P. 161.
25. Wilson C., Hirst D.M. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1997. V. 93. P. 2831;
<https://doi.org/10.1039/A701664F>
26. Resende S.M., Piego J.R.Ir. // Mol. Phys. 2008. V. 106. P. 841.
27. Gao Y., Alecu I.M., Goumri A., Marshall P. // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 624. P. 83;
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.02.011>