

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ Fe, Cr и Mo С КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИМИ МОЛЕКУЛАМИ NO, N₂O, CO₂, NO₂ и SO₂

В. Н. Смирнов

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

E-mail: vns1951@yandex.ru

Аннотация

Представлены результаты экспериментального исследования реакций атомов трех переходных металлов, Fe, Cr и Mo, с различными кислородосодержащими окислителями: NO, N₂O, CO₂, NO₂ и SO₂. Измерены константы скорости этих реакций – многие впервые. Результаты находятся в хорошем согласии с измерениями при низких температурах. Показано, что запрет по спину приводит к дополнительному увеличению высоты активационного барьера, в то время как увеличение теплоты реакции и электроотрицательности окислителя способствуют протеканию данного типа реакций. При переходе от 3d оболочки к 4d оболочке (от Cr к Mo), реакционная способность атома увеличивается.

INTERACTION OF THE Fe, Cr, and Mo ATOMS WITH OXYGEN-CONTAINING MOLECULES NO, N₂O, CO₂, NO₂, AND SO₂

The results of experimental studies of the reaction of atoms of three transition metals with various oxygen-containing oxidizers, NO, N₂O, CO₂, NO₂ и SO₂, are presented. The rate constants for these reactions are measured, many for the first time. The results obtained are in close agreement with the published low-temperature measurements. It was demonstrated that the spin-forbidden reactions have an additional activation barrier. At the same time, increases in the heat of reaction and electronegativity of the oxidizer facilitate the occurrence of reactions of this type. In passing from 3d to 4d shells (from Cr to Mo) the reactivity of the atom increases.

1. Введение

Интерес к окислению металлов обусловлен той ролью, которую они играют в природных и технологических процессах: в химии атмосферы, гомогенном и гетерогенном катализе, при получении структур и наночастиц оксидов, в горении и при термической переработке отходов [1–7].

В настоящей работе приводятся результаты исследования взаимодействия атомов Fe, Cr и Mo с NO, N₂O, CO₂, NO₂, SO₂, в частичном сочетании при высоких температурах, типичных для процессов горения. Многие из рассмотренных реакций изучены при высоких температурах впервые, а некоторые до наших исследований не исследовались вообще. Можно надеяться, что расширение температурного диапазона позволит выявить новые аспекты в поведении констант скорости этих реакций и полученные данные позволят и в дальнейшем совершенствовать существующие модели реакционной способности.

Рассмотренные реакции позволяют проследить зависимость реакционной способности от различных факторов, таких как теплота реакции, существование спинового запрета, степень электроотрицательности окислителя и структура электронной оболочки атома металла.

Краткие литературные обзоры по рассматриваемым реакциям приведены в соответствующих разделах. Имеющиеся в литературе результаты измерений констант скорости, исследованных реакций, сопоставлены с нашими данными на специальных графиках.

2. Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в проходящих ударных волнах на установке, описанной ранее [8]. Источником атомов металлов служил быстрый распад (~ 1 мкс) соответствующих карбониллов: $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и $\text{Mo}(\text{CO})_6$. При комнатной температуре все карбонилы исследованных металлов, за исключением жидкого $\text{Fe}(\text{CO})_5$, являются кристаллическими веществами с достаточно низким давлением насыщенных паров [9]. Смеси, содержащие $\text{Fe}(\text{CO})_5$, приготавливали методом парциальных давлений. Смеси на основе кристаллических карбониллов приготавливали следующим образом: навеску карбонила 0.2–0.3 г насыпали на дно керна уголкового стеклянного крана, закрывающего сосуд для хранения смесей, и уплотняли сверху кружком из мелкопористого поролона для предотвращения распыления карбонила при откачке.

Керн вставляли на место и производили откачку сосуда в течение 15–20 мин, с двумя промежуточными промывками чистым аргоном, после чего кран закрывали, происходило испарение карбонила в сосуд в течение нескольких часов до установления давления насыщенного пара, затем добавляли аргон до 300–500 торр. Полученные таким образом базовые смеси использовали для приготовления рабочих смесей.

Измерения осуществляли с помощью резонансной атомно-абсорбционной методики на следующих длинах волн: $\text{Cr}(452.4 \text{ нм})$, $\text{Mo}(313.3 \text{ нм})$, $\text{Fe}(371.99 \text{ нм})$. В качестве источника резонансного излучения применяли лампы с полым катодом типа ЛТ-2, работающие в импульсном режиме. Это позволило увеличить интенсивность их излучения примерно в 100 раз по сравнению со стационарным режимом. В результате отношение сигнал/шум было не хуже, чем 10–15 в области длин волн, использованных в настоящей работе. Во время импульса, за счет разряда батареи конденсаторов $C = 800 \text{ мкф}$ ($U = 400\text{--}450 \text{ В}$) через лампу, соединенную последовательно с различными нагрузочными сопротивлениями, пропускался ток в течение 1.5 мс. Ток можно было варьировать в пределах от 0.5 до 2.0 ампер. Длительность импульса ограничивали в целях экономии ресурса лампы с помощью специальной электронной схемой.

Емкость конденсаторов подобрана так, чтобы характерное время их разрядки ($\sim 200 \text{ мс}$) было намного больше длительности импульса, и, следовательно, ток питания лампы оставался практически постоянным, что давало, в свою очередь, примерно постоянный уровень излучения. Импульсная подпитка запускалась от первого датчика давления, расположенного на расстоянии 849 мм от секции наблюдения, с регулируемой задержкой.

Особенностью атомно-абсорбционных измерений является нарушение закона Ламберта-Бера [10]. Однако, как оказалось, в области средних значений оптической плотности в общем случае достаточно сложную связь между концентрацией атомов (длиной поглощающего слоя) и оптической плотностью можно представить простым соотношением [11]:

$$D = \ln(I_0/I) = (\varepsilon[A]l)^\gamma, \quad (2.1)$$

где I и I_0 – интенсивности зондирующего луча до и после прохождения через поглощающий слой, γ – безразмерный показатель степени, величина которого лежит в пределах 0.6–1.0. Это соотношение носит название модифицированного закона Ламберта-Бера. В наших условиях, когда имеется избыток окислителя и его концентрацию можно считать неизменной, легко показать, что константа скорости расщепления атомов дается выражением

$$k = \{\gamma[\text{O}]\}^{-1} d\{\ln[\ln(I_0/I)]\}/dt, \quad (2.2)$$

где $[\text{O}]$ – концентрация окислителя.

В принципе величину γ можно определить на основе соотношения (2.1), варьируя концентрацию атомов $[\text{A}]$. Однако этот способ имеет тот недостаток, что при составлении и

напуске смесей может происходить неконтролируемое изменение величины $[A]$, например, за счет потерь металлосодержащего соединения на стенках вакуумной системы и ударной трубы и/или за счет увода атомов в реакциях с исходным веществом и с промежуточными продуктами; кроме того, этот метод достаточно трудоемок.

В данной работе предлагается новый, более простой и точный метод определения γ в ударных волнах, свободный от указанных недостатков – метод, позволяющий в одном эксперименте определить величину γ . В предлагаемом методе зондирующий луч направляется не как обычно, перпендикулярно оси ударной трубы, а под некоторым острым углом к оси ударной трубы (рис. 2.1). При такой схеме измерений по мере продвижения ударной волны (с постоянной скоростью) происходит линейное со временем увеличение длины оптического пути по закону

$$l = u_0 t / \cos \varphi, \tag{2.3}$$

где u_0 – скорость ударной волны, φ – угол между зондирующим лучом и осью ударной трубы (в наших экспериментах $\varphi = 65^\circ$). Если концентрация атомов за ударной волной возрастает мгновенно и остается неизменной в течении достаточно долгого времени, то γ может быть определено из наклона графика зависимости

$$\ln D = C + \gamma \ln t, \tag{2.4}$$

построенной в координатах $\ln D - \ln t$; в C сведены все постоянные величины после подстановки $l = u_0 t / \cos \varphi$ в (2.1): $C = \gamma \ln(\epsilon u_0 [A]_0 / \cos \varphi)$ ($[A]_0$ – постоянная концентрация атомов за ударной волной). Пример определения величины γ для атомов показан на рис. 2.2.

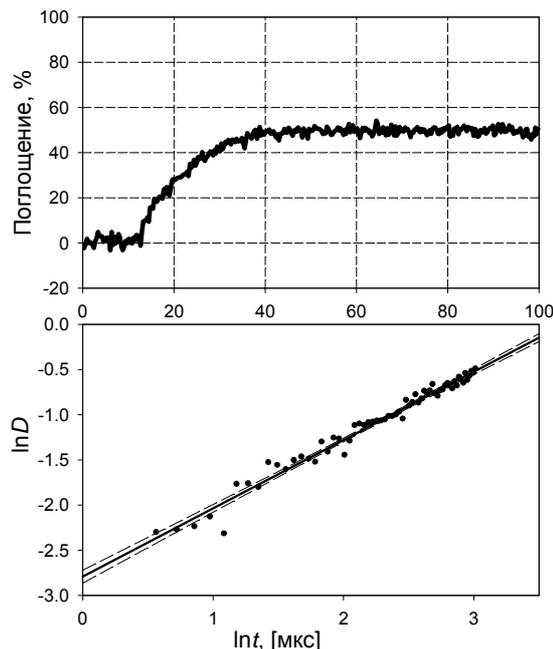
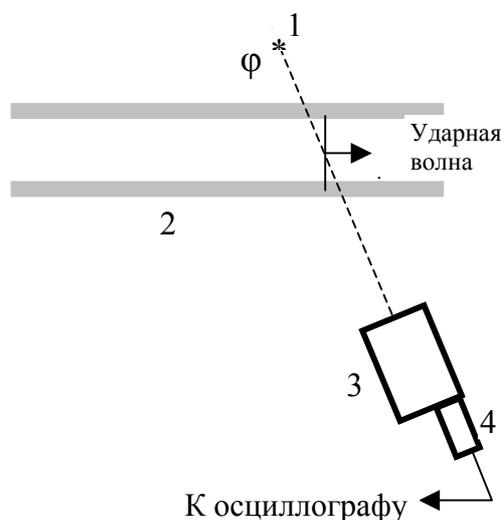


Рис. 2.1. Схема измерения показателя γ в модифицированном законе Ламберта–Бэра с наклонным положением зондирующего луча, под углом φ : (1) источник атомно-резонансного излучения, (2) корпус ударной трубы, (3) монохроматор ДМР-4, (4) фотоумножитель ФЭУ-39А.

Рис. 2.2. Определение величины γ из роста оптической плотности при наклонном расположении зондирующего луча (уравнение (2.4)). $0.0006\% \text{ Fe(CO)}_5$ в Ar , $[M] = 3.4 \times 10^{-6}$ моль/см³, $T = 1580 \text{ K}$; результат: $\gamma = 0.75$.

Значения γ для Fe, Cr и Mo, измеренные с помощью ламп с полым катодом, работающих в импульсном режиме, при различных температурах показаны на рис. 2.3. Как видно, в пределах разброса экспериментальных точек величины γ не зависят от рода металла и температуры. На основе этих данных γ может быть представлена $\gamma = 0.73 \pm 0.1$. Для атомов Fe эта величина близка к полученной нами в [12] при аналогичных условиях за ударными волнами, но с помощью высокочастотной шариковой лампы.

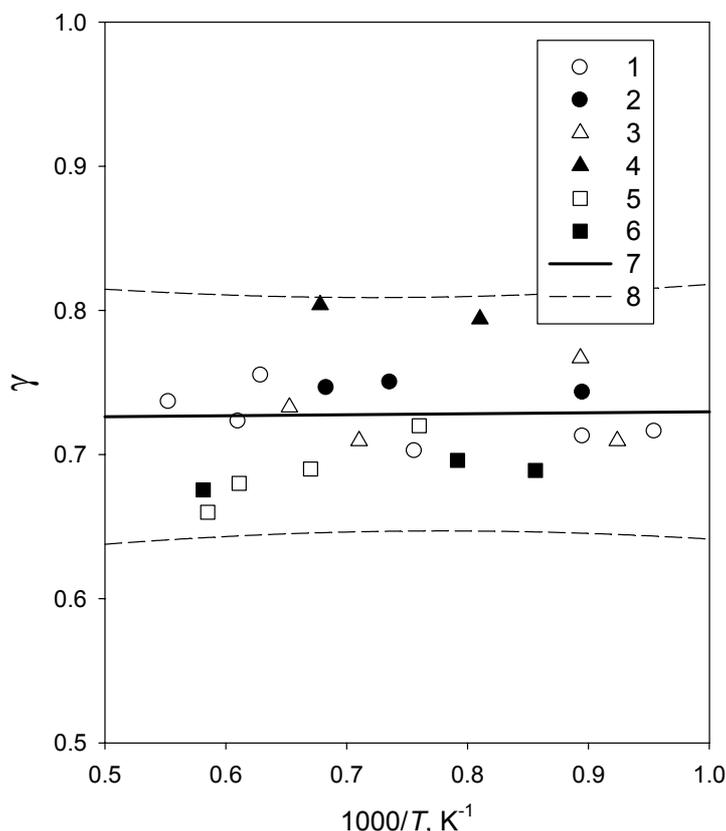
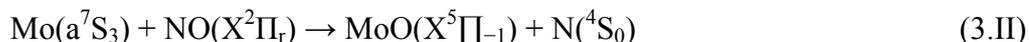
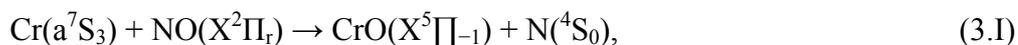


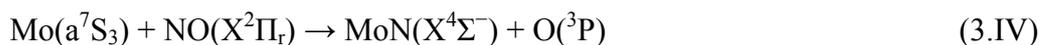
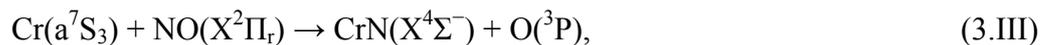
Рис. 2.3. Температурная зависимость показателя γ в модифицированном законе Ламберта–Бера для атомов Fe, Cr и Mo, измеренная с помощью ламп с полым катодом, работающих в импульсном режиме: (1, 2) Fe, (3, 4) Cr, (5, 6) Mo со смесями, содержащими (1, 4, 6) 0.0006, (3, 5) 0.0003 и (2) 0.0012% соответствующего карбонила в аргоне; (7) регрессия, (8) доверительный интервал.

3. Взаимодействие атомов Cr и Mo с NO

Оксид азота NO является стабильным радикалом и отличается от молекулярного кислорода электронной структурой. Поэтому представляет интерес исследовать реакционную способность молибдена и хрома по отношению к этой молекуле. Известно, что прочность связи $D_0(\text{N}-\text{O}) = 626.84$ кДж/моль значительно выше прочности связи в молекуле кислорода [13], поэтому существующие данные о прочности связей Cr–O и Mo–O, $D_0(\text{Cr}-\text{O}) = 457 \pm 7$ кДж/моль и $D_0(\text{Mo}-\text{O}) = 547 \pm 15$ кДж/моль [14] предполагают, что реакции



эндотермичны на 169.84 и 79.84 кДж/моль. Так как прочности связей Cr–N и Mo–N равны $D_0(\text{Cr}-\text{N}) = 361.54$ кДж/моль [15] и $D_0(\text{Mo}-\text{N}) = 492.2$ кДж/моль [16], то реакции



еще более эндотермичны и вряд ли могут конкурировать с реакциями (3.I) и (3.II).

Существует достаточно обширный круг публикаций, посвященных взаимодействию металлов с молекулой NO. Однако, реакции атомов металлов с NO изучали только при комнатной или при несколько более высоких температурах. Во всех исследованных системах металл–NO NO реагировало с атомом металла либо путем рекомбинации, когда реакция была эндотермична (т.е. прочность N–O связи выше, чем прочность связи металл–O; например, Cr+NO [17], Mo+NO [18, 19] Fe+NO [20]), либо по обменному механизму, когда реакция экзотермична Sc+NO [21, 22], V+NO [21, 23], Ti+NO [21, 24, 25], Ta+NO [26].

Реакцию взаимодействия атомов Cr с NO (3.I) исследовали в [17] при температуре 298 К и давлении в диапазоне 1–700 торр. Было обнаружено, что ее константа скорости почти линейно зависит от давления, что характерно для реакций рекомбинации. Используя упрощенный метод построения переходных кривых, авторы получили значения константы скорости рекомбинации в пределе низких и высоких давлений.

Наиболее полное исследование реакции Mo с NO было проведено в [19]. Давление и температура варьировались в диапазонах 10–600 торр и 296–450 К, соответственно. В результате, были получены константы скорости рекомбинации в пределе низких и высоких давлений.

Задачей настоящей работы было получение констант скорости взаимодействия атомов хрома и молибдена с окисью азота при высоких температурах, в области, где возможно протекание обменных реакций (3.I) и (3.II).

Скорость расходования атомов Cr в результате взаимодействия с NO измеряли (рис.3.1) в падающих ударных волнах при полной плотности $(1.3-5.3) \times 10^{-6}$ моль/см³ в диапазоне

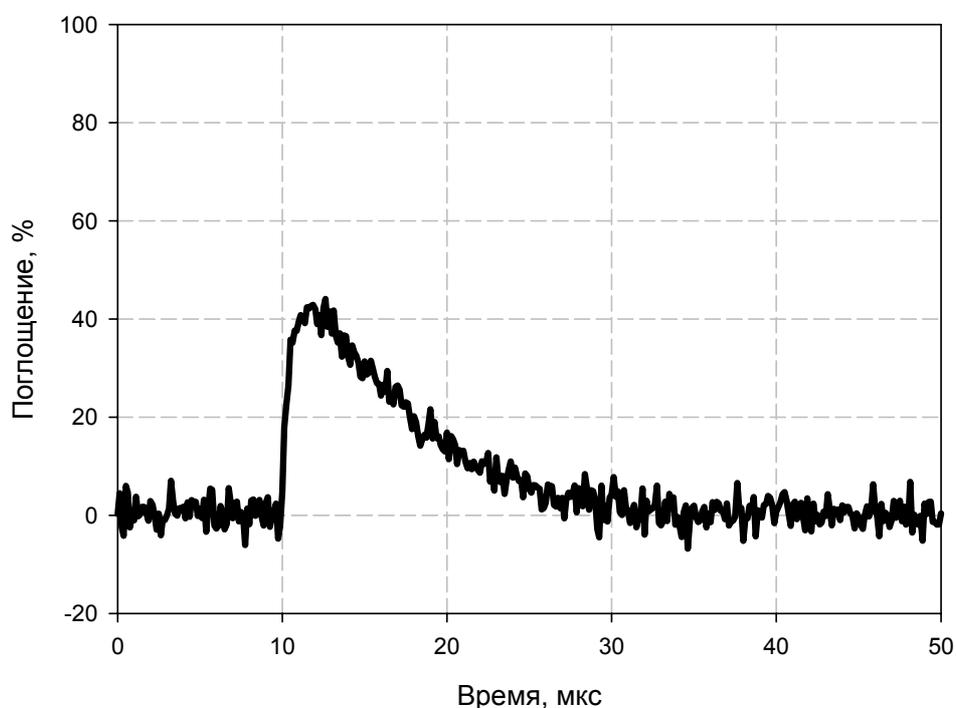


Рис. 3.1. Осциллограмма опыта со смесью Cr(CO)₆ (0.0003%)+NO (5%)+Ar; падающая волна, $T = 2225$ К, $[M] = 2.77 \times 10^{-6}$ моль/см³, скачек плотности $\rho_2/\rho_1 = 3.65$

температур 2220–3150 К. Источниками атомов Cr служил гексакарбонил хрома. Смеси

содержали 0.0003% $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и 5.0% NO. Эксперименты по взаимодействию атомов Mo и NO проводили при полной плотности $(1.5\text{--}2.5)\times 10^{-6}$ моль/см³ в диапазоне температур 1425–2860 К. Источником атомов Mo служил гексакарбонил хрома $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Смеси содержали 0.0005% $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и 1.0% NO.

Обработка экспериментальных данных в предположении о расходовании атомов металлов согласно первому порядку по концентрации (поскольку окислитель находился в большом избытке и заметно не распадался при температурах, использованных в эксперименте [27]) дала результаты, показанные на рис. 3.2 и 3.3. Для сравнения представлены константы скорости рекомбинации из литературных источников при том же полном давлении при котором проводились эксперименты в настоящей работе. Наши результаты можно представить следующими выражениями (энергия активации в кДж/моль):

$$k_1 = 7.1 \times 10^{14} \exp(-166.1/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с}), \quad (3.1)$$

$$k_2 = 2.0 \times 10^{13} \exp(-23.7/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с}). \quad (3.2)$$

Обращает на себя внимание тот факт, что предэкспоненциальные множители в выражениях для констант скорости взаимодействия атомов Mo и Cr с NO существенно различаются. В то время как предэкспоненциальный множитель для реакции (3.1) практически совпадает с фактором частоты газокинетических столкновений, для реакции (3.2) он существенно ниже.

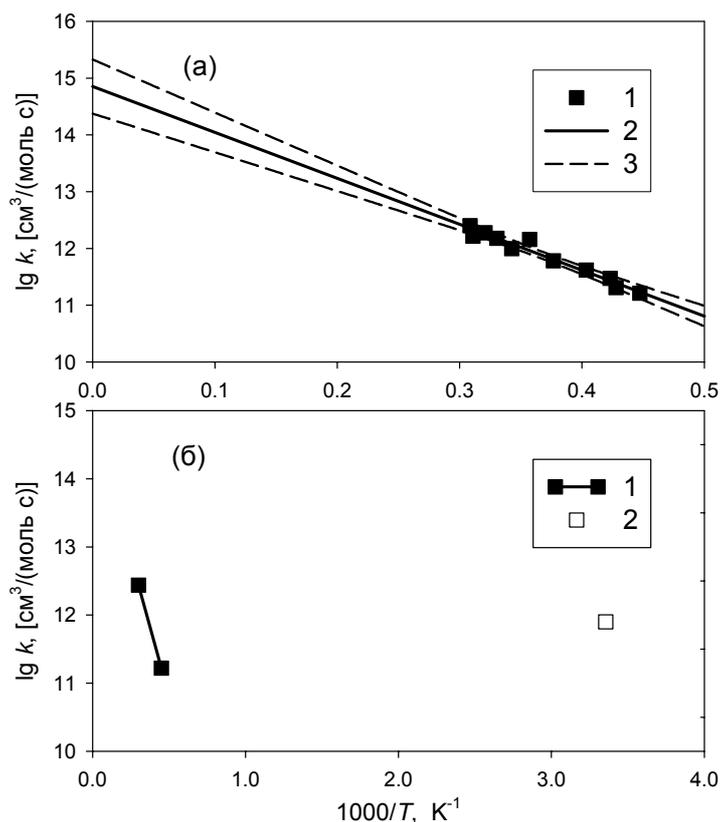


Рис. 3.2. Температурная зависимость константы скорости взаимодействия атомов Cr с NO. (а) (1) Результаты измерений за проходящими ударными волнами в смеси: 0.0003% $\text{Cr}(\text{CO})_6$ + 5% NO + Ar; $[M]_2 \approx 3.0 \cdot 10^{-6}$ моль/см³; (2) линейная регрессия, (3) 95% доверительный интервал. (б) Сопоставление с литературными данными: (1) наст. работа, (2) [17].

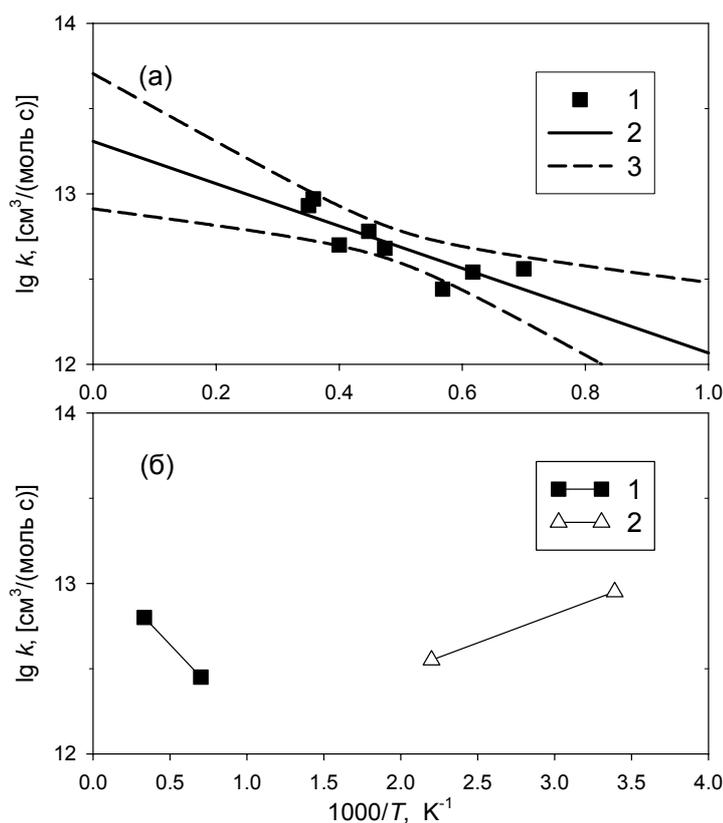


Рис. 3.3. Температурная зависимость константы скорости взаимодействия атомов Mo с NO. (а) (1) Результаты измерений за проходящими ударными волнами в смеси 0.0005% Mo(CO)₆ + 1.0% NO + Ar, $[M]_2 \approx 2.6 \cdot 10^{-6}$ моль/см³; (2) линейная регрессия; (3) 95% доверительный интервал. (б) Сопоставление с литературными данными: (1) наст. работа, (2) [19].

Высокие температуры и монотонно положительный характер аррениусовской зависимости для взаимодействия атомов хрома с окисью азота, равно как и высокая энергия активации, предполагают, что реакция протекает по обменному механизму, т.е., согласно уравнению (3.1).

Согласно [28], барьер реакции (который в данном случае равен изменению энтальпии в реакции, так как реакция спиново-разрешенная) связан с наблюдаемой энергией активации как:

$$E_0 = E_a - nRT_m, \quad (3.3)$$

где n – показатель в обобщенном законе Аррениуса, а T_m – средняя температура. Обычно величину n полагают равной 0.5, а $T_m = (T_1 T_2)^{0.5}$ (T_1 и T_2 – границы температурного интервала, в котором проводились измерения [29]). В этом случае получаем: $E_{0,1} = \Delta H_1(0 \text{ K}) = 155.2$ кДж/моль, откуда, при $D_0(\text{N-O}) = 626$ кДж/моль [13], имеем $D_0(\text{Cr-O}) = 471.6$ кДж/моль.

Эта величина несколько больше значения, принятого в справочниках [14] и [15], основанного на масс-спектрометрических измерениях равновесия $\text{Cr} + \text{AlO} = \text{CrO} + \text{Al}$ (см. ссылки в [14]): $D_0(\text{Cr-O}) = 457 \pm 7$ кДж/моль. Практически такая же величина, $D_0(\text{Cr-O}) = 457 \pm 9$ кДж/моль, была получена в результате исследования взаимодействия атомов хрома с молекулами кислорода в скрещенных молекулярных пучках [30]. Однако если учесть замечание авторов [28] о том, что значение n может отличаться от 0.5 из-за вклада внутренних степеней свободы реагентов и положить $n = 0$, то прочность связи Cr–O,

определенная из наших измерений, станет равной $D_0(\text{Cr-O}) = 460.1$ кДж/моль, т.е., окажется очень близка к приведенной в вышеуказанных справочниках. В обзорной статье [31] приводится величина $D_0(\text{Cr-O}) = 464.0$ кДж/моль.

Более низкая величина, $D_0(\text{Cr-O}) = 436.2 \pm 8.9$ кДж/моль, была определена на основе анализа высокотемпературных масс-спектрометрических данных по составу паров в системе европий-хром-фосфор-кислород [32].

Таким образом, полученные характеристики для взаимодействия атомов хрома с окисью азота находятся в хорошем согласии с имеющимися термодимическими данными для этой реакции.

Согласно справочникам [14] и [15], прочность связи Mo-O, $D_0(\text{Mo-O}) = 547 \pm 15$ кДж/моль, значительно выше, чем аналогичная величина для CrO, поэтому естественно, что величина энергии активации для реакции (3.П) существенно ниже, чем для (3.И). Если использовать энергию активации, полученную непосредственно из графика на рис. 1.2а, то прочность связи Mo-O можно оценить как $D_0(\text{Mo-O}) = D_0(\text{NO-O}) - E_{0,2} = 626.840 - 23.7 = 603.1$ кДж/моль. Если же допустить, что низкотемпературные точки содержат вклад от рекомбинации $\text{Mo} + \text{NO} \rightarrow \text{MoNO}$ (данные по термической стабильности этого комплекса отсутствуют), т.е., лежат выше, чем в случае, если бы существовал только обменный канал, и, поэтому энергия активации для обменной реакции завышена. Использование предэкспоненциального фактора для реакции (3.И) и значения наиболее высокотемпературных точек на рис. 1.2а, мы получили следующее выражение для k_2 :

$$k_2 = 7.1 \times 10^{14} \exp(-97.2/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с}). \quad (3.4)$$

В этом случае $D_0(\text{Mo-O}) = 529.6$ кДж/моль. Среднее значение из двух предельных величин равно $(529.6 + 603.1)/2 = 566.5$ кДж/моль. Соответствующее этой энергии выражение для константы скорости, наилучшим образом описывающее экспериментальные точки, имеет вид:

$$k_2 = 1.7 \times 10^{14} \exp(-60.6/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с}). \quad (3.5)$$

Кроме вышеприведенной величины $D_0(\text{Mo-O}) = 547 \pm 15$ кДж/моль [14, 15], в литературе имеется еще ряд измерений этой величины. В [33] анализ состава газообразных продуктов в системе Na-O-P-Mo масс-спектрометрическим методом дал величину энергии связи $D_0(\text{Mo-O}) = 607 \pm 33$ кДж/моль. Анализ, проведенный в [34], дал $D_0(\text{Mo-O}) = 555 \pm 21$ кДж/моль. Наиболее низкое значение прочности Mo-O связи, $D_0(\text{Mo-O}) = 525$ кДж/моль было получено на основе измерения потенциала ионизации молекулы MoO [35] и энергии диссоциации катиона MoO^+ [36]. Таким образом, энергия активации для обменной реакции Mo с NO не противоречит имеющимся данным по прочности Mo-O связи, хотя неопределенность в этой величине, равно как и в имеющихся термодимических данных, остается весьма значительной.

Недавно проведенные расчеты в рамках теории функционала плотности с различными типами функционалов [37] дали значения прочности связи $D_0(\text{Mo-O})$ в диапазоне 428–665 кДж/моль, со средним значением 507.5 кДж/моль. Столь значительный разброс показывает, что даже современные расчетные методы не дают надежного результата и поэтому экспериментальные исследования в области термодимии переходных металлов продолжают оставаться актуальными.

Тот факт, что атомы хрома и молибдена рекомбинируют с окисью азота [17, 19] свидетельствует об образовании комплекса, который, по всей вероятности, служит также активированным комплексом и для обменной реакции, как в реакциях взаимодействия атомов металлов с молекулярным кислородом [8]. Однако количественная интерпретация обоих каналов взаимодействия атомов хрома и молибдена с окисью азота затруднена из-за отсутствия данных по структуре и прочности связей в M-NO комплексах.

Таким образом, в настоящем разделе получены данные о константе скорости взаимодействия двух металлов, представляющих 3d и 4d переходные металлы, Cr и Mo, с окисью азота, молекулой-радикалом. Показано, что при высоких температурах оба металла взаимодействуют с окисью азота по обменному механизму с энергией активации, находящейся в удовлетворительном согласии с имеющимися термодимическими данными для этих реакций.

4. Взаимодействие атомов Fe, Cr и Mo с N₂O и CO₂

Реакции атомов переходных металлов с малыми кислородсодержащими молекулами представляют значительный интерес для практики и теории, например, для каталитического разложения окислов азота, для атмосферной химии и процессов горения, в частности, в печах для сжигания отходов. Выявление корреляций между строением атома и молекулы окислителя и скоростью их взаимодействия представляет значительный интерес для теоретической химии и химической кинетики.

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал (см. [38–41] и ссылки там) и развит ряд теоретических подходов к интерпретации взаимодействия атомов переходных металлов с N₂O и CO₂ [29, 39, 40, 42–45].

В литературе обсуждаются три эмпирических модели взаимодействия атомов переходных металлов с окислителями. Исследования Sc, Ti, и V с простейшими кислородсодержащими молекулами (включая N₂O) [21] показали, что существует связь между константой скорости, с одной стороны, и энергией ионизации переходного металла и сродства к электрону молекулы окислителя, с другой. Авторы предложили механизм, известный сейчас под названием «механизм с переносом электрона» (electron-transfer mechanism). Этот механизм предполагает, что при достаточном сближении атома металла с молекулой окислителя происходит перенос электрона с атома на молекулу, подобно гарпунному механизму. Однако из-за относительно высоких энергий ионизации переходных металлов и сравнительно низких величин сродства к электрону кислородсодержащих молекул, расстояние сближения, при котором происходит «перескок» электрона, оказывается значительно меньшим, чем для взаимодействия атома щелочного металла с молекулой галогена – реакция, для которой этот механизм был первоначально развит. Дальнейшие экспериментальные исследования показали, что данный механизм не способен адекватно описывать рассматриваемые реакции, хотя существует определенная корреляция между энергией ионизации металла и скоростью его взаимодействия с кислородсодержащей молекулой [38].

Другой механизм, предложенный для описания взаимодействия атомов металлов с окислителями известен как «модель прямого отрыва» (direct-abstraction model) [39]. Эта модель предполагает, что скорость, с которой атом металла будет отрывать атом кислорода от молекулы окислителя, зависит от электронных конфигураций атома металла и окисла. Большинство 3d переходных металлов имеют конфигурацию 4s²3dⁿ, в то время как состояние атома металла в соответствующем окисле коррелирует асимптотически с 4s¹3dⁿ⁺¹ конфигурацией. Согласно этому механизму высота барьера определяется положением точки пересечения 4s²3dⁿ и 4s¹3dⁿ⁺¹ поверхностей. Этот механизм качественно объясняет, почему скорость реакции для возбужденных атомов металла выше, чем для невозбужденных атомов, и почему металлы с 4s¹3dⁿ⁺¹ (5s¹4dⁿ⁺¹) конфигурацией в основном состоянии более реакционноспособны, чем атомы с 4s²3dⁿ (5s²4dⁿ) конфигурацией.

Fontijn с сотрудниками предложили модель резонансного взаимодействия (resonance interaction (RI) model) [29, 42]. Согласно этой модели, характеристики активированного комплекса для реакции атома металла с молекулой окислителя определяются резонансными взаимодействиями между ковалентными и ионными структурами. Основная резонансная структура характеризуется ковалентным взаимодействием между атомом кислорода и s-

орбиталью металла. Смещение этого состояния с возбужденными состояниями с р-характером по металлу в переходном комплексе приводит к понижению энергии активации. Вклад от ионного взаимодействия $Ox^- - M^+$ приводит к еще большему понижению активационного барьера. Основными задаваемыми параметрами модели служат потенциал ионизации атома металла, сродство молекулы окислителя к электрону, энергия s-p промотирования для атома металла и прочность связи в молекуле окисла.

Первоначальный вариант модели был развит применительно к реакциям металлов, принадлежащих к основной группе [29]. Попытки описания параметров реакций с участием переходных металлов были в целом безуспешны. Однако позднее Blue and Fontijn предложили усовершенствованный вариант модели [42], способный предсказывать барьер для этого типа реакций с точностью до 3.8 кДж/моль, хотя не для всех реакций [38].

В последнее время развиваются модели, основанные на квантово-механических расчетах, которые менее наглядно, но более точно описывают рассматриваемые взаимодействия [39, 40, 44, 45], хотя следует отметить, что в них просматриваются отдельные черты вышеописанных полуэмпирических моделей [39].

Задачей настоящего раздела было исследование взаимодействия трех переходных металлов, Fe, Cr, и Mo с закисью азота и двуокисью углерода, молекулами с похожими электронным и геометрическими характеристиками, но с различной прочностью связи атома кислорода с остальной частью молекулы.

Указанные атомы принадлежат к 3d (Fe, Cr) и 4d (Mo) группам переходных металлов, при этом Fe имеет $4s^2 3d^n$ конфигурацию, в то время как Cr и Mo имеют конфигурации $4s^1 3d^{n+1}$ и $5s^1 4d^{n+1}$ и должны, по этой причине, быть более реакционными [39, 40]. Предполагаемые исследования могут дать дополнительную информацию о влиянии строения реагентов на их реакционную способность и расширить базу экспериментальных данных для развития квантово-химических моделей реакционной способности.

Экспериментальные условия представлены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Экспериментальные условия окисления атомов Fe, Cr и Mo закисью азота и двуокисью углерода

Смесь	M(CO) _{5,6} , % (M=Fe,Cr,Mo)	N ₂ O, %	CO ₂ , %	T, K
Fe+N ₂ O				
1	5.0×10^{-4}	0.25	–	1050–2500
2	1.0×10^{-4}	0.50	–	885–1520
3	2.0×10^{-4}	1.00	–	1055–1812
Fe+CO ₂				
4	5.0×10^{-4}	–	13.3	1307–2386
5	5.0×10^{-4}	–	100.0	1185–1621
Cr+N ₂ O				
6	3.0×10^{-4}	0.20	–	1130–2570
Cr+CO ₂				
7	3.0×10^{-4}	–	10.0	1429–3020
8	3.0×10^{-4}	–	30.0	926–2200
9	3.0×10^{-4}	–	50.0	940–2080
Mo+N ₂ O				
10	3.0×10^{-4}	0.05	–	1200–3140
Mo+CO ₂				
11	3.0×10^{-4}	–	1.0	1430–2890

Для смесей, содержащих большое количество CO_2 (табл. 4.1) важно знать время колебательной релаксации, так как в течении этого времени колебательная, вращательная и поступательная температуры будут отличаться от своих равновесных величин и меняться со временем. Поэтому желательно обеспечить условия, при которых релаксация протекает значительно быстрее, чем химическая реакция. Действительно, оценки, основанные на данных [46], показывают, что время термической релаксации чистого CO_2 и 10% $\text{CO}_2\text{-Ar}$ смеси при давлениях, реализуемых в экспериментах, составляет менее 1 мкс. Таким образом можно считать, что реакции окисления атомов исследуемых переходных металлов, характерные времена которых составляли не менее 5 мкс, протекала при равновесных условиях.

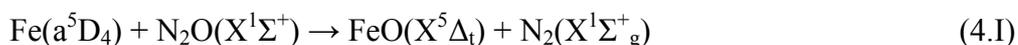
При наиболее высоких температурах ~ 3100 К, время распада закиси азота составляло 15 мкс [47], поэтому обработка осциллограмм по спаду поглощения атомами металлов осуществлялась в более узком интервале времени. Время распада двуокиси углерода при этой температуре значительно больше [48], поэтому каких-либо ограничений не накладывалось.

4.1. Система $\text{Fe}+\text{N}_2\text{O}$. Ранее [12] мы привели без изложения деталей эксперимента и первичных данных константу скорости взаимодействия атомов $\text{Fe}(a^5D_4)$ с N_2O . Позднее, примерно через пятнадцать лет были опубликованы константы скорости этой реакции, полученные при низких и средних температурах [49, 50, 20].

Расширение температурного интервала при изучении элементарных химических реакций является чрезвычайно важным, так как позволяет более глубоко понять детали механизма реакции. Это побудило нас обобщить наши высокотемпературные данные и результаты, полученные в [12].

При этом мы более тщательно обработали первичный экспериментальный материал, в частности – более корректно учли конечное временное разрешение регистрирующей оптической системы (2–3 мкс), что существенно при наиболее высоких температурах.

Температурная зависимость константы скорости реакции



представлена на рис. 4.1а. Как видно, эксперименты с различным содержанием закиси азота дают практически одинаковые результаты, что свидетельствует о том, что реакция подчиняется закону первого порядка по концентрации атомов.

Полученная зависимость описывается выражением (энергия активации в кДж/моль)

$$k_1 = 1.7 \times 10^{14.0 \pm 0.3} \exp[-(45.2 \pm 2.1)/RT], \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с}). \quad (4.1)$$

Указанные неопределенности в величинах предэкспоненциального фактора и энергии активации соответствуют 95% доверительному интервалу для линейной аппроксимации экспериментальных точек в аррениусовских координатах.

На рис. 4.1б показано сравнение наших данных с результатами низкотемпературных и среднетемпературных измерений. Как видно, все имеющиеся данные могут быть описаны единой аррениусовской зависимостью:

$$k_1 = 1.8 \times 10^{14} \exp(-48.4/RT), \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с}). \quad (4.2)$$

Хотя реакция (4.1) экзотермична, $\Delta H^\circ_1(0 \text{ К}) = D_0(\text{O}-\text{N}_2) - D_0(\text{Fe}-\text{O}) = 241.54$ кДж/моль ($D_0(\text{O}-\text{N}_2) = 161.756$ кДж/моль [13]; $D_0(\text{Fe}-\text{O}) = 403.3$ кДж/моль, [8]) и разрешена по спине, она характеризуется значительным активационным барьером. Это подтверждают квантово-химические расчеты энергетического барьера этой реакции, выполненные в рамках CCSD(T) [40] модели (с учетом энергии нулевых колебаний), которые дают близкую величину, 41.4 кДж/моль. Однако надо иметь в виду, что, согласно теории переходного состояния, предэкспоненциальный фактор зависит от температуры и поэтому наблюдаемая энергия.

активации может отличаться от величины энергетического барьера реакции как в одну, так и в другую сторону.

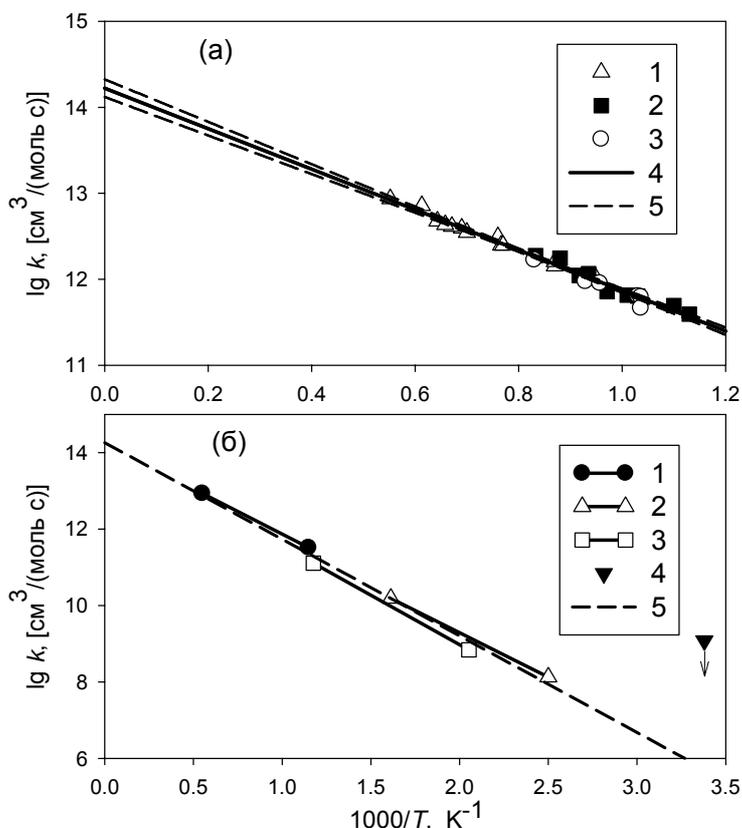


Рис. 4.1. Температурная зависимость константы скорости реакции $\text{Fe} + \text{N}_2\text{O}$. (а) наст. работа, проходящие волны, $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{-N}_2\text{O-Ar}$ смеси, содержащие (1) 0.0005% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и 0.25% N_2O , (2) 0.0001% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и 0.5% N_2O (3) 0.0002% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и 1.0% N_2O ; $[\text{M}]_2 \approx 8.0 \cdot 10^{-6}$ моль/см³; (4) линейная регрессия; (5) 95% доверительный интервал. (б) Сопоставление с литературными данными: (1) наст. работа, (2) [49], (3) [50], (4) [20]; (5) усреднение по (1)–(3).

В тоже время, теория функционала плотности (B3LYP/TZVP метод) [39, 40] предсказывает существенно более низкие значения барьера: 18 кДж/моль [39] и 22 кДж/моль [40], отличие которых от измеренной энергии активации, по-видимому, не может быть объяснено температурной зависимостью предэкспоненциального фактора.

В отличие от взаимодействия других переходных металлов с N_2O , квантово-механические расчеты [39] не предсказывают образования комплекса с внедрением на конечной стадии взаимодействия Fe с N_2O : O-Fe-N-N . Хотя и для других металлов, стабильность такого комплекса весьма низка, в отличии от взаимодействия с CO_2 [45] и NO_2 [39].

4.2. Система $\text{Fe} + \text{CO}_2$. Эта система была исследована в нашей работе [12] с помощью атомно-резонансной спектроскопии атомов железа и затем в [51] с использованием этого же метода для регистрации атомов железа и кислорода и молекулярно-резонансной спектроскопии для измерения концентрации молекул CO . В настоящей работе мы дополнили данные из [12] измерениями в смесях без разбавления аргоном ($\sim 100\% \text{CO}_2$).

В [45] данная реакция была исследована теоретически, с помощью квантово-химических методов. Показано, что реакция протекает по обменному механизму с образованием ряда промежуточных состояний, в частности, комплекса с внедрением на завершающей стадии процесса.

Как и предыдущая реакция, обменная реакция атомов железа с двуокисью углерода



разрешена по спину, но в отличие от (4.И), эндотермична на $\Delta H^\circ_2(0 \text{ К}) = 122.8 \text{ кДж/моль}$ (рассчитана на основе прочности связи Fe–O, принятой в разделе 4.2, $D_0(\text{Fe–O}) = 403.3 \pm 1.0 \text{ кДж/моль}$, и прочности связи O–CO, $D_0(\text{O–CO}) = 526.1 \text{ кДж/моль}$, полученной из энтальпий образования CO_2 , CO и O [13]).

На рис. 4.2а показана температурная зависимость константы скорости взаимодействия атомов Fe с CO_2 , полученная из наших экспериментальных данных; она описывается выражением

$$k_2 = 1.4 \times 10^{14.0 \pm 0.3} \exp[-(121.3 \pm 9.1)/RT] \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с}). \quad (4.3)$$

Это выражение предполагает, что единственным возможным каналом взаимодействия Fe с CO_2 является реакция (4.И), так как другие возможные каналы:

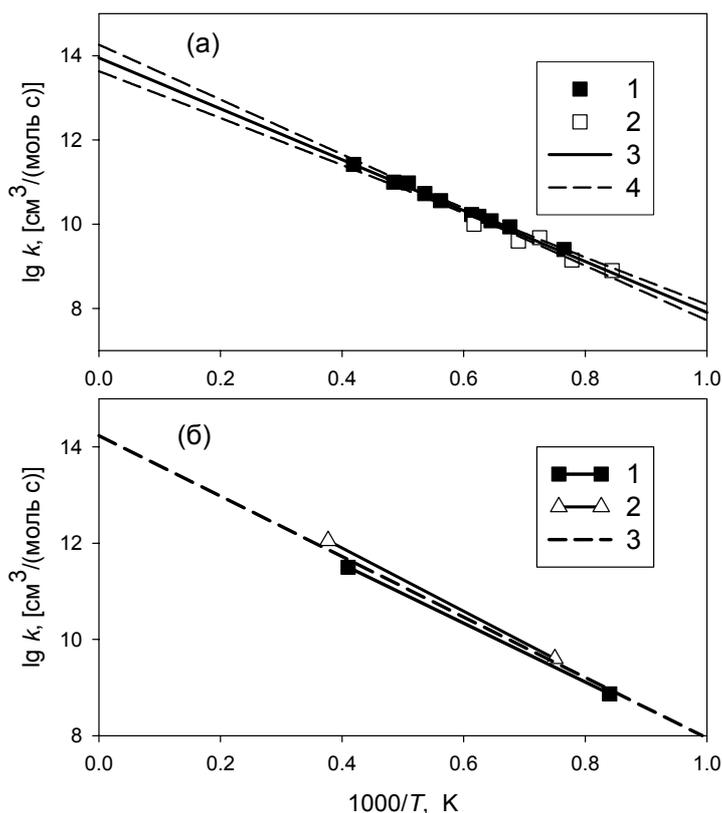


Рис. 4.2. Температурная зависимость константы скорости взаимодействия атомов Fe с CO_2 . (а) (1) результаты измерений за проходящими ударными волнами в смеси $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{CO}_2 + \text{Ar}$, содержащей (1) 0.0005% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и 13.0% CO_2 , (2) 0.0005% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и 100% CO_2 ; $[\text{M}]_2 \approx 6.0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/см}^3$; (3) линейная регрессия; (4) 95% доверительный интервал. (б) Сопоставление с литературными данными: (1) наст. работа, (2) [51]; (3) усреднение по (1)–(2).

неприемлемы по следующим соображениям. Что касается реакции (4.Па), то, насколько нам известно, о существовании молекулы FeCO_2 до настоящего времени вообще не сообщалось. Кроме того, рекомбинация (4.Па), если бы она имела место, то должна была бы протекать, как и все реакции этого класса [28], с нулевой или отрицательной энергией активации. Реакции же (4.Пб)–(4.Пг), напротив, имеют исключительно высокие барьеры, так как характеризуются большими положительными изменениями энтальпии: $\Delta H_{26}^0(0 \text{ K}) = 756.8$ кДж/моль (вычислена на основе рассчитанной прочности связи $\text{Fe}-\text{O}_2$ [8]) и термодимических данных для CO_2 и C [13]), $\Delta H_{2в}^0(0 \text{ K}) = 492.2$ кДж/моль (вычислена на основе измеренной прочности связи $\text{Fe}-\text{CO}$ [52, 53] и данных для CO_2 и O [13]), $\Delta H_{2г}^0(0 \text{ K}) = 832.0$ кДж/моль (вычислена на основе рассчитанной прочности связи $\text{Fe}-\text{C}$ [54] и данных для CO_2 и O_2 [13]). Дополнительным аргументом в пользу реакции (4.И) является то, что наблюдаемая энергия активации близка к изменению энтальпии для этой реакции ($\Delta H_2^0(0 \text{ K}) = 122.8$ кДж/моль, см. выше).

Используя термодимические данные из [13 и 8], мы вычислили константу равновесия для реакции (4.И), которая для исследованного интервала температур (1000–2500 К) может быть представлена как:

$$K_c(T) = 91.48(1000/T)^{0.013} \exp(-122.8/RT), \quad (4.4)$$

и на ее основе получили выражение для константы скорости обратной реакции:

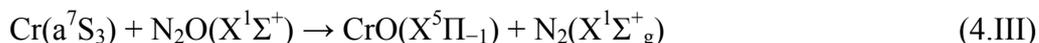
$$k_{-2} = 1.5 \times 10^{12.0 \pm 0.3} (T/1000)^{0.013} \exp[(1.5 \pm 9.1)/RT] \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с}). \quad (4.5)$$

Как видно, константа скорости обратной реакции практически не зависит от температуры.

На рис. 4.2б представлено сравнение наших данных с результатами измерений, проведенных в [51]. Усреднение выражений для k_2 (пунктирная линия на рис. 4.2б), полученных в настоящей работе и в [51], дает

$$k_2 = 2.9 \times 10^{14} \exp(-126.0/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с}). \quad (4.6)$$

4.3. Система $\text{Cr} + \text{N}_2\text{O}$. В отличие от взаимодействия атомов железа с закисью азота, реакция атомов хрома с закисью азота



запрещена по спину. В то же время она более экзотермична, чем реакция (4.И), $\Delta H_3^0(0 \text{ K}) = -295.24$ кДж/моль [13, 14]. Данная реакция была впервые исследована в нашей работе [55]. Впоследствии появились работы, в которых эта реакция была изучена при низких и средних температурах [17, 56, 57, 41]. Результаты наших измерений и их сравнение с имеющимися литературными данными представлены на рис. 4.3. Линейная регрессия температурной зависимости экспериментальных величин константы скорости реакции, полученной в настоящей работе, имеет вид:

$$k_3 = 2.0 \times 10^{14.0 \pm 0.3} \exp[-(33.5 \pm 9.0)/RT] \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с}). \quad (4.7)$$

Совокупность имеющихся данных (рис. 4.3б) демонстрирует неаррениусовское поведение и в пределах изученного температурного интервала может быть описана выражением

$$k_3 = 1.4 \times 10^{14} \exp(155000/T^2 - 3690/T) \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с}). \quad (4.8)$$

Наблюдаемая энергия активации для середины температурного интервала, на котором получено это выражение, составляет

$$E_{\text{набл}} = R \ln k_3 / d(1/T) = 25.5 \text{ кДж/моль}. \quad (4.9)$$

Эта величина заметно больше, чем предсказываемая квантово-химическими расчетами в [40] (15.5 кДж/моль), и существенно ниже, чем полученная из квантово-химических расчетов в [39] (33.0 кДж/моль). Таким образом, можно констатировать, что имеющиеся

экспериментальные данные не противоречат теоретическим результатам, хотя точность последних недостаточно высока. То, что расчеты, приведенные в [40], дают существенно более низкую величину, может быть связано с тем, что авторы проводили расчеты только на одной потенциальной поверхности, без учета пересечения квинтетного и септетного термов.

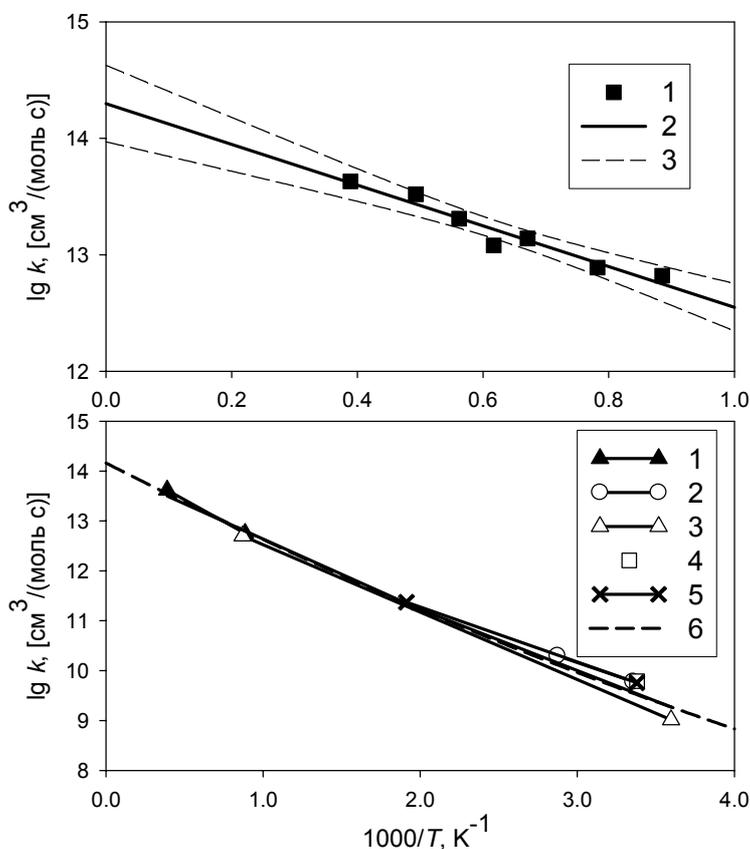


Рис. 4.3. Температурная зависимость константы скорости взаимодействия атомов Cr с N_2O . (а) (1) результаты измерений за проходящими ударными волнами в смеси 0.0003% $Cr(CO)_6$ + 0.05% N_2O + Ar, $[M]_2 \approx 2.7 \cdot 10^{-6}$ моль/ cm^3 ; (2) линейная регрессия, (3) 95% доверительный интервал. (б) Сопоставление с литературными данными: (1) наст. работа, (2) [17], (3) [56], (4) [57], (5) [41], (6) зависимость построенная усреднением данных (1)–(5) (см. текст).

4.4. Система Cr+CO₂. Реакция взаимодействия атомов хрома с двуокисью углерода аналогична реакции их взаимодействия с закисью азота:



Однако, в отличие от (4.III), данная реакция эндотермична, $\Delta H^0_4(0 \text{ K}) = 69.112$ кДж/моль [13, 14].

Результаты наших измерений представлены на рис. 4.4а. Кроме наших данных, существует только оценка сверху для константы скорости взаимодействия атомов хрома с двуокисью углерода [17]. Как видно, в нижней части исследованного температурного интервала константа скорости практически не зависит от температуры. Такое поведение можно объяснить либо протеканием рекомбинации атома хрома с молекулой двуокиси углерода, или присутствием малых примесей кислорода, поскольку скорость взаимодействия молекулярного кислорода с атомами хрома достаточно высока [8]. Мы склоняемся к последнему варианту, так как квантово-химические расчеты [45] и эксперименты по исследованию взаимодействия атомов переходных металлов с двуокисью углерода в криогенных матрицах показывают, что такие комплексы имеют

низкую термическую стабильность (прочность связи не превышает 100 кДж/моль) [45, 58, 59]. Такие комплексы не могут существовать при температурах выше 1000 К. Кроме того, константа скорости образования такого комплекса в пределе низких давлений, оцененная из данных, приведенных на рис. 4.4, чрезвычайно низка, примерно на два–три порядка ниже, чем величины, типичные для рекомбинации «атом + трехатомная молекула» [60], что делает нереальным предположение о рекомбинации Cr и CO₂.

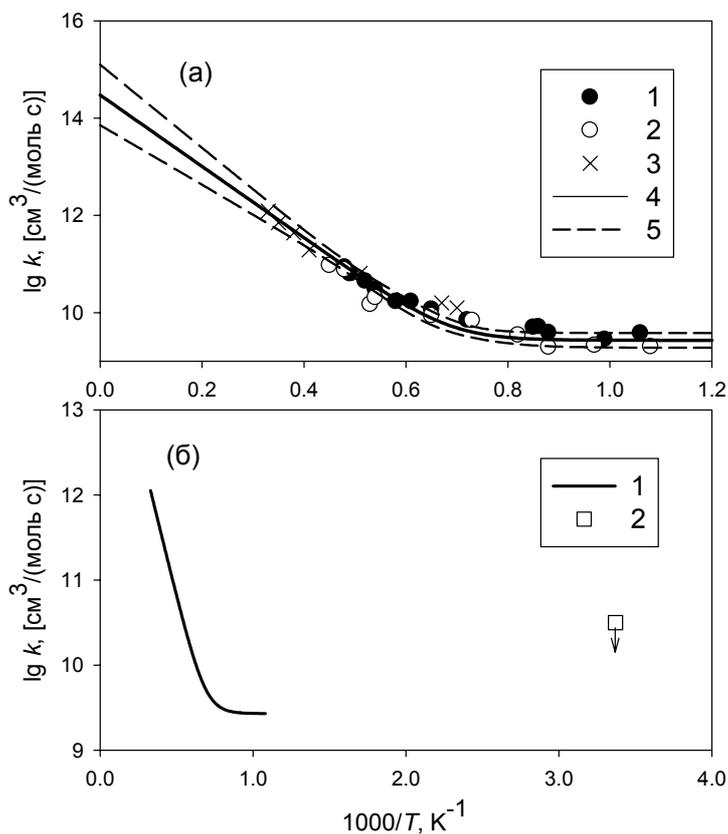


Рис. 4.4. Температурная зависимость константы скорости взаимодействия атомов Cr с CO₂. (а) Результаты измерений за проходящими ударными волнами в смесях 0.0003% Cr(CO)₆ + CO₂ + Ar с различным содержанием CO₂: (1) 50, (2) 30 и (3) 10%, $[M]_2 \approx (1.5\text{--}3.5) \cdot 10^{-6}$ моль/см³; (4) регрессия (см. текст); (5) 95% доверительный интервал. (б) Сопоставление с литературными данными: (1) наст. работа, (2) оценка сверху [17].

Вычитание вклада от примесного кислорода (концентрация которого была оценена на уровне 0.002%) дает константу скорости:

$$k_4 = 2.8 \times 10^{14.0 \pm 0.6} \exp[-(140.7 \pm 23.0)/RT] \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}). \quad (4.10)$$

Как видно, это выражение характеризуется нормальным предэкспоненциальным фактором и величиной энергии активации, существенно превышающей эндотермический эффект реакции (69.112 кДж/моль). По-видимому, такое поведение связано с несохранением спина в реакции (4.IV), поскольку аналогичная реакция с участием атомов железа (разрешенная по спину) имеет энергию активации, близкую к величине эндотермического эффекта.

4.5. Системы Mo+N₂O и Mo+CO₂. Реакции атомов молибдена с закисью азота и двуокисью углерода полностью аналогичны соответствующим реакциям атомов хрома, с той

разницей, что реакции атомов молибдена в обоих случаях экзотермичны. Изменение энтальпии для реакции



составляет $\Delta H^0_5(0 \text{ K}) = 367.9-445.3$ кДж/моль (см. [13] и раздел 3), а для реакции



$\Delta H^0_6(0 \text{ K}) = 3.5-80.9$ кДж/моль ([13] и раздел 3).

Константы скорости для этих реакций и их сопоставление с литературными данными представлены на рис. 4.5 и 4.6.

Выражение для константы скорости реакции (4.V), полученное в настоящей работе, имеет вид:

$$k_5 = 5.4 \times 10^{14.0 \pm 0.5} \exp[-(35.6 \pm 11.7)/RT] \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с}). \quad (4.11)$$

Насколько нам известно, имеется только одно измерение константы скорости этой реакции [19]. Наши данные, совместно с данными этой работы, могут быть представлены выражением (рис. 4.5б)

$$k_5 = 1.18 \times 10^{15} \exp(-49.4/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с}). \quad (4.12)$$

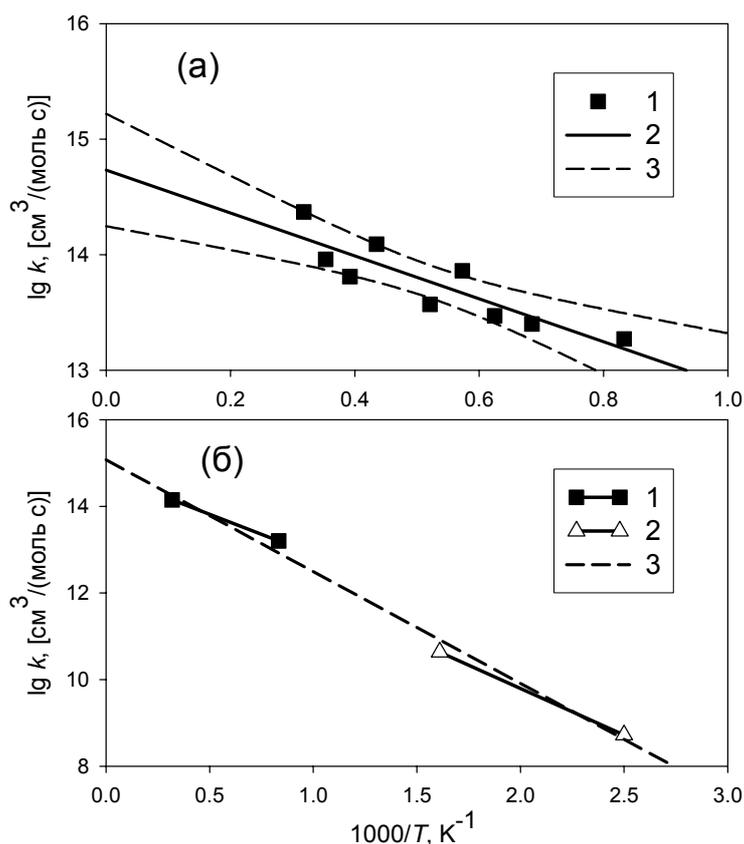


Рис. 4.5. Температурная зависимость константы скорости взаимодействия атомов Mo с N_2O . (а) (1) результаты измерений за проходящими ударными волнами в смеси 0.0003% $\text{Mo}(\text{CO})_6 + 0.05\%$ $\text{N}_2\text{O} + \text{Ar}$, $[\text{M}]_2 \approx 2.7 \cdot 10^{-6}$ моль/см³; (2) линейная регрессия, (3) 95% доверительный интервал. (б) Сопоставление с литературными данными: (1) наст. работа, (2) [19]; (3) аррениусовская зависимость, построенная усреднением (1) и (2).

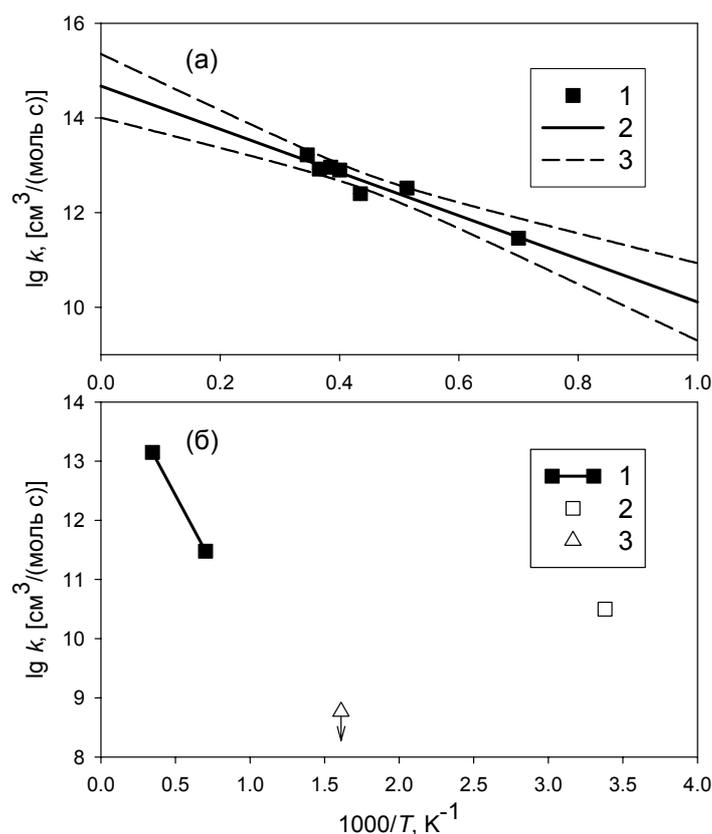


Рис. 4.6. Температурная зависимость константы скорости взаимодействия атомов Mo с CO_2 . (а) (1) результаты измерений за проходящими ударными волнами в смеси 0.0003% $\text{Mo}(\text{CO})_6$ + 1.0% CO_2 + Ar; $[\text{M}]_2 \approx 3.0 \cdot 10^{-6}$ моль/см; (2) линейная регрессия; (3) 95% доверительный интервал. (б) Сопоставление с литературными данными: (1) наст. работа, (2) [57], (3) [19].

Выражение для константы скорости реакции (4.VI), полученное в настоящей работе, имеет вид:

$$k_6 = 5.0 \times 10^{14.0 \pm 0.6} \exp[-(87.4 \pm 24.0)/RT] \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с}). \quad (4.13)$$

Имеются две работы, посвященные измерению константы скорости этой реакции [19, 57]. Данные этих двух работ противоречивы. В то время как авторы [57] получили измеряемую константу скорости даже при комнатной температуре, попытки зафиксировать реакцию при более высокой температуре, 620 К, в работе [19] не увенчались успехом (рис. 4.6б). Авторы [19] объяснили это противоречие тем, что смеси, использованные в [57], могли содержать примеси молекулярного кислорода, который, как известно, реагирует с большой скоростью с атомами молибдена.

Как видно, константы скорости реакций (4.V) и (4.VI) характеризуется нормальным предэкспоненциальным фактором и заметными величинами энергии активации. По-видимому, такое поведение связано с несохранением спина в данных реакциях.

Известно, что наличие запрета по спину существенно влияет на скорость реакции [61]. Мы попытались последить эту закономерность на примере исследованных реакций атомов Fe, Cr и Mo с CO_2 . Для железа – эта реакция спиново-разрешенная и энергия активации практически совпадает с тепловым эффектом. Для спиново-запрещенных реакций хрома и молибдена с CO_2 имеется дополнительный барьер (рис. 4.7).

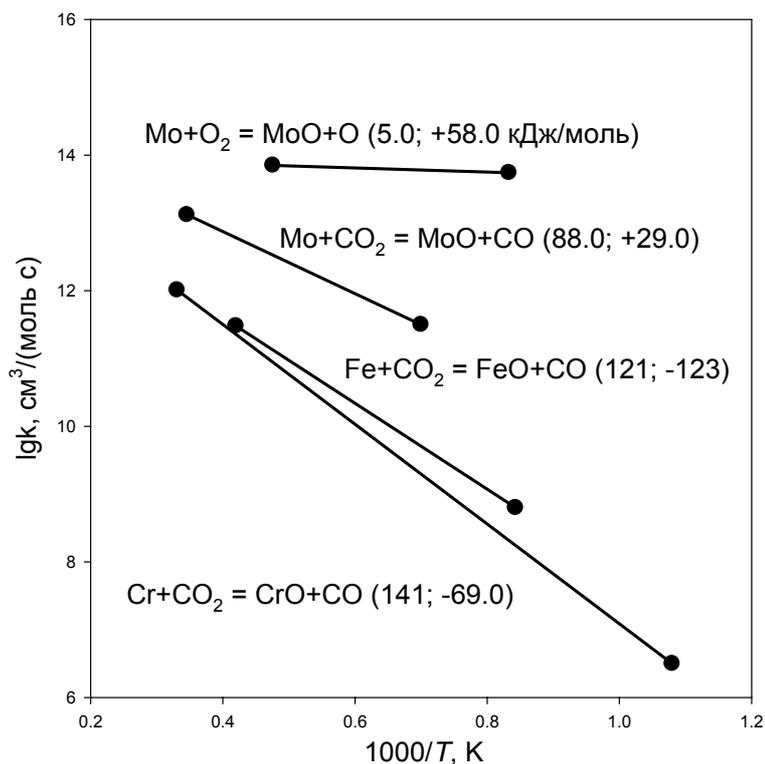


Рис. 4.7. Температурные зависимости констант скорости реакций $\text{Fe} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{FeO} + \text{CO}$, $\text{Cr} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CrO} + \text{CO}$, $\text{Mo} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MoO} + \text{CO}$, $\text{Mo} + \text{O}_2 \rightarrow \text{MoO} + \text{O}$, иллюстрирующие влияние теплоты реакции и запрета по спине на скорость реакции. В скобках указаны энергия активации и теплота реакции, соответственно.

Хотя реакция атомов Mo с CO_2 экзотермична но запрет по спине делает ее более медленной чем реакция Mo с O_2 , которая так же экзотермична, но разрешена по спине.

Таким образом, в настоящем разделе измерены и проанализированы в контексте имеющихся экспериментальных данных и теоретических моделей константы скорости взаимодействия атомов Fe, Cr и Mo с молекулами N_2O и CO_2 .

5. Взаимодействие атомов хрома с двуокисью азота и двуокисью серы

Известно, что, в отличие от CO_2 и N_2O , молекулы NO_2 и SO_2 образуют достаточно прочные комплексы с атомами переходных металлов [39, 62, 63]. По мнению авторов [39, 63], одним из факторов, обуславливающих высокую реакционную способность NO_2 и SO_2 , по сравнению с CO_2 и N_2O , является их высокие величины сродства к электрону (NO_2 : 2.273 ± 0.005 eV [64], SO_2 : 1.1 eV [13]) по сравнению с N_2O (0.15 eV) [65] и CO_2 (<0) [66]. Молекулы NO_2 и SO_2 имеют сходное геометрическое строение, различаясь прочностью связи центрального атома с атомами кислорода и электронным строением. По этой причине представляет интерес исследовать реакционную способность этих молекул по отношению к хрому, типичному представителю атомов переходных металлов.

В литературе отсутствуют данные по взаимодействию атомов хрома с двуокисью азота, а данные для реакции с двуокисью серы были получены при низких температурах, 297–534 К [62]. Исследования, описанные в настоящем разделе, направлены на то, чтобы восполнить этот пробел, хотя бы частично.

Согласно результатам квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности [39], за исключением атома Ti, который образует комплекс с NO₂ путем создания связей атома металла с атомами N и O молекулы NO₂ ($\eta^2_{N,O}$ комплекс), атомы остальных переходных металлов образуют связи с каждым из атомов кислорода ($\eta^2_{O,O}$ комплекс). Далее происходит трансформация комплекса, с переходом через барьер, высота которого, однако, не превышает энергии исходных реагентов, что позволяет данным реакциям протекать без заметной энергии активации. Далее образуется конечный оксо-нитрозильный комплекс (ON–MO, M – атом металла) с прочностью около 120 кДж/моль, в то время как стабильность аналогичных комплексов атомов переходных металлов с закисью азота не превышает 10 кДж/моль. Результаты расчетов [62, 63] показывают, что при взаимодействии атомов переходных металлов с SO₂ также образуется $\eta^2_{O,O}$ комплекс, однако его дальнейшие трансформации не рассматриваются.

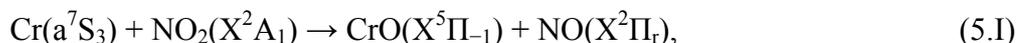
Экспериментальные измерения констант скорости взаимодействия двуокиси азота с переходными металлами были проведены только для атомов железа [67, 68], меди [69] и титана [70]. Во всех этих случаях константа скорости взаимодействия слабо зависела от температуры и не зависела от давления, что свидетельствовало об обменном механизме реакции.

Взаимодействие двуокиси серы с атомами переходных металлов было изучено для Cr [62], Ni [71] и V, Fe, Co [63]. Все эти реакции, за исключением реакции ванадия, эндотермичны и поэтому протекают по ассоциативному механизму. Взаимодействие атомов V с SO₂ протекает по обменному механизму [63].

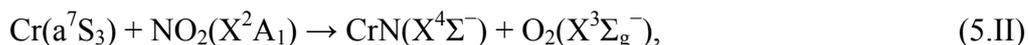
Скорость расходования атомов Cr в результате взаимодействия с NO₂ измеряли в падающих ударных волнах при полной плотности $(1.4\text{--}2.6)\times 10^{-6}$ моль/см³ в диапазоне температур 1130–2700 К. Смеси содержали 0.0003% Cr(CO)₆ и 0.01% NO₂ в аргоне. Скорость расходования атомов Cr в реакции с SO₂ измеряли в падающих ударных волнах при полной плотности $1.5\text{--}2.7\times 10^{-6}$ моль/см³ в диапазоне температур 1080–2920 К. Смеси содержали 0.0003% Cr(CO)₆ и 0.2% и 0.54% SO₂ в аргоне.

Обработка экспериментальных данных по взаимодействию Cr с NO₂ в предположении о расходовании атомов металлов согласно первому порядку по концентрации атомов (поскольку окислитель находился в большом избытке). Двуокись азота заметно не распадался при температурах, использованных в эксперименте [27] за исключением опыта при самой высокой температуре. В этом случае обработка осциллограмм осуществлялась в интервале времен короче характерного времени распада ~11 мкс.

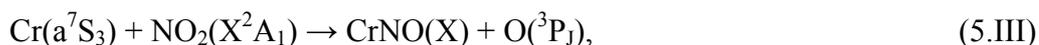
Как и в случае взаимодействия других переходных металлов с NO₂, зависимости от давления для реакции Cr+NO₂ не наблюдали; поэтому можно предположить что протекает обменная реакция



которая экзотермична на $\Delta H^\circ_1(0 \text{ K}) = 156.8$ кДж/моль. [13, 14]. Реакция с отрывом атома азота



эндотермична на $\Delta H^\circ_1(0 \text{ K}) = 72.3$ кДж/моль [13–15]. Еще одна возможная реакция



также, по-видимому, эндотермична. Насколько нам известно, экспериментальных данных по прочности молекулы CrNO нет. Нам удалось найти только одну работу, в которой $D_0(\text{Cr–NO})$ была вычислена квантово-химическими методами [72]. Оказалось, что эта величина зависит от принятой спиновой мультиплетности, достигая 259 кДж/моль при самой низкой мультиплетности, $S = 2$. Сопоставляя измеренные константы скорости рекомбинации Cr+NO с рассчитанными в рамках теории РПКМ при различных значениях $D_0(\text{Cr–NO})$,

авторы [72] заключили, что CrNO образуется в высокоспиновом состоянии ($S = 6$ или $S = 8$) и прочность связи Cr-NO составляет 140 кДж/моль. Используя эти оценки и табулированные термодимические данные [13, 14] для остальных веществ, участвующих в реакции, мы пришли к выводу, что реакция (5.П) требует значительных затрат энергии, 45–165 кДж/моль, и по этой причине должна характеризоваться высокой энергией активации и, соответственно, низкой скоростью. Полученные данные по константе скорости реакции (5.1) показаны на рис. 5.1 и могут быть представлены следующей аррениусовской зависимостью (энергия активации в кДж/моль):

$$k_1 = 6.3 \times 10^{14 \pm 0.3} \exp[-(18.3 \pm 4.0)/RT] \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с}). \quad (5.1)$$

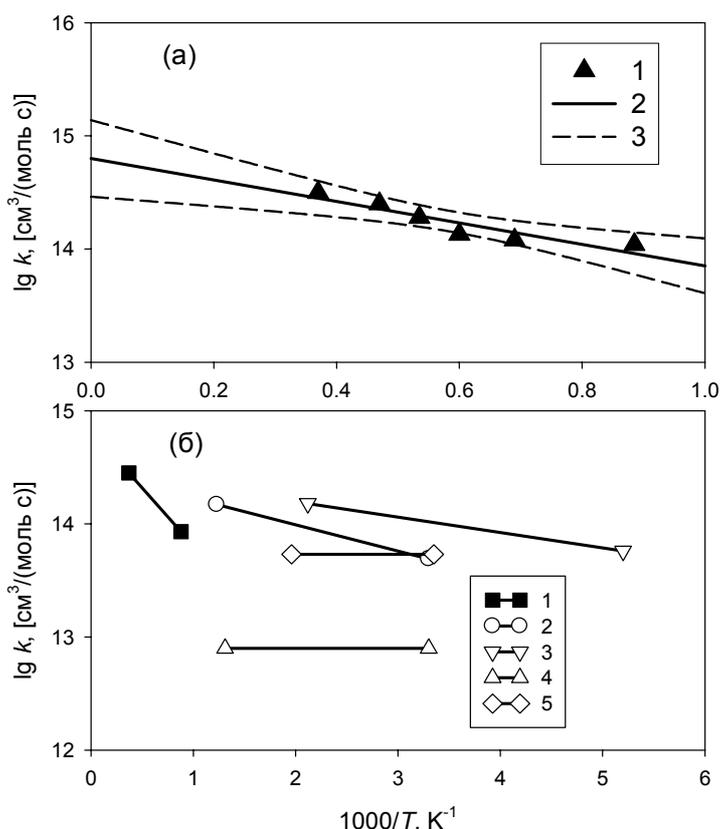


Рис. 5.1. Температурная зависимость константы скорости взаимодействия атомов Cr с NO_2 . (а) (1) Результаты измерений за проходящими ударными волнами в смеси: 0.0003% $\text{Cr}(\text{CO})_6$ + 0.01% NO_2 + Ar, $[\text{M}]_2 \approx 3.0 \cdot 10^{-6}$ моль/см³; (2) линейная регрессия, (3) 95% доверительный интервал. (б) Сравнение с литературными данными по взаимодействию атомов переходных металлов с NO_2 : (1) Cr, наст. работа, (2) Fe [67], (3) Fe [68], (4) Cu [69], (5) Ti [70].

Как видно, константа скорости k_1 имеет нормальный предэкспоненциальный фактор и энергию активации существенно более низкую, чем изменения энтальпии для реакций (5.П) и (5.П). Таким образом, с большой вероятностью, реакция (5.1) является доминирующей при взаимодействии атомов хрома с двуокисью азота.

Обработку экспериментальных данных по взаимодействию Cr с SO_2 проводили в предположении о расходе атомов металлов согласно первому порядку по концентрации атомов (поскольку окислитель находился в большом избытке). Двуокись серы заметно не распадается при температурах, использованных в эксперименте [73], за исключением опыта при самой высокой температуре.

Реакция атомов хрома с двуокисью серы эндотермична и, как отмечалось выше, при низкой температуре протекает только по ассоциативному механизму [62]. Обменная реакция



характеризуется положительным изменением энтальпии (эндотермична), $\Delta H^\circ_4(0 \text{ K}) = 88.6$ кДж/моль, и поэтому не может протекать с заметной скоростью при низких температурах.

Полученные величины константы скорости реакции (5.1) показаны на рис. 5.2.

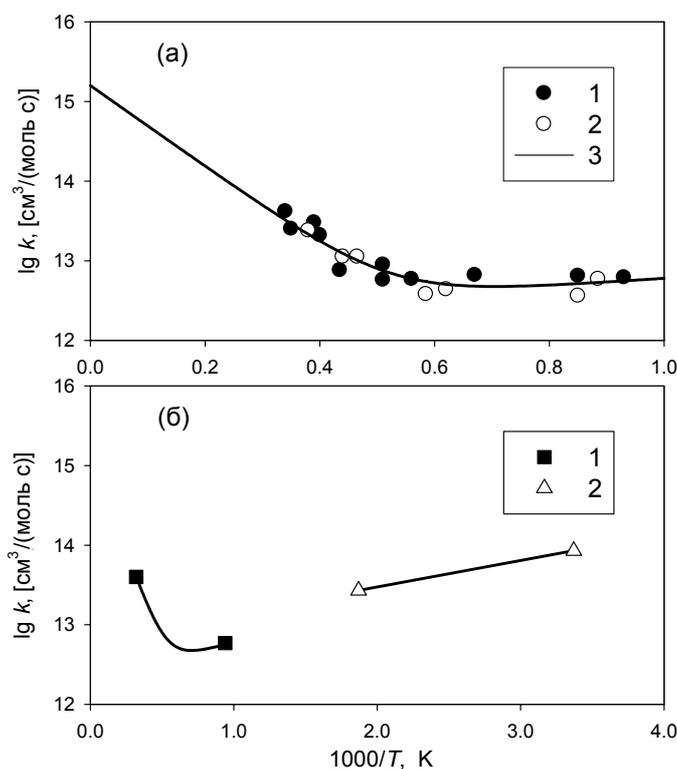


Рис. 5.2. Температурная зависимость константы скорости взаимодействия атомов Cr с SO_2 . (а) Результаты измерений за проходящими ударными волнами в смесях 0.0003% $\text{Cr}(\text{CO})_6 + \text{SO}_2 + \text{Ar}$ с различным содержанием SO_2 : (1) 0.2, (2) 0.54%, $[\text{M}]_2 \approx 2.5 \cdot 10^{-6}$ моль/ см^3 ; (3) регрессия (см. текст); (б) Сопоставление с литературными данными: (1) наст. работа, (2) [62].

Как видно, наблюдается ярко-выраженное неаррениусовское поведение: при низких температурах константа скорости практически не зависит от температуры и даже имеет слабую отрицательную температурную зависимость; с повышением температуры наблюдаемая энергия активации становится положительной. Константа скорости взаимодействия может быть представлена в виде двух компонент – низкотемпературной и высокотемпературной (сплошная линия на рис. 5.2а):

$$k_\Sigma = 1.6 \times 10^{15} \exp(-95.4/RT) + 6.5 \times 10^{12} (1000/T) \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с}). \quad (5.2)$$

Высокотемпературная компонента с положительной энергией активации,

$$k_4 = 1.6 \times 10^{15} \exp(-95.4/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с}), \quad (5.3)$$

связана с эндотермической обменной реакцией.

Как видно, предэкспоненциальный фактор заметно превышает частотный фактор газокинетических столкновений, в то время как энергия активации несколько превышает

эндотермический эффект реакции.

Такое поведение может быть объяснено в рамках теории переходного состояния на основе предположения о том, что статистический вес и, следовательно, статистическая сумма переходного состояния увеличиваются в области высоких температур (~2000 К) быстрее, чем произведение статистических сумм исходных реагентов [74].

Низкотемпературная компонента может быть обусловлена рекомбинацией $\text{Cr}(a^7S_3) + \text{SO}_2(X^1A_1)$ или присутствием малых примесей очень активного окислителя. Понимание природы этого компонента может быть в значительной мере углублено путем проведения экспериментов с варьированием давления газа-разбавителя.

Таким образом, в настоящем разделе исследована кинетика взаимодействия атомов хрома с двуокисью азота и с двуокисью серы при высоких температурах. Полученная информация представляет значительный интерес как для фундаментального знания, так и для практических приложений.

6. Основные результаты и выводы

Константы скорости, полученные в настоящей работе и соответствующий диапазон температур представлены в табл. 6.1. Анализ этих данных, совместно с результатами измерений при низкой температуре и имеющимися термохимическими данными, показал, что скорости исследованных реакций определяются главным образом тремя факторами: (1) теплотой реакции, (2) является ли реакция спиново-разрешенной или нет, и (3) электроотрицательностью молекулы-окислителя – все эти факторы способствуют протеканию реакций атомов переходных металлов с кислородо-содержащими окислителями. Более тонкое понимание механизмов этих реакций дают квантово-химические методы, которые в настоящее время активно совершенствуются. Можно надеется, что расширение экспериментальной базы кинетических данных и их последовательная интерпретация в рамках квантово-химических моделей даст новые интересные результаты в данной области.

Таблица 6.1

Константы скорости реакций атомов Fe, Cr и Mo с различными кислородо-содержащими окислителями NO, N₂O, CO₂, NO₂ и SO₂, полученные в настоящей работе и представленные в виде $k(T) = A \exp(-E_a/RT)$

Реакция	Температура, К	A , см ³ /(моль×с)	E_a , кДж/моль
$\text{Fe} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{FeO} + \text{N}_2$	885–2500	1.7×10^{14}	45.2
$\text{Fe} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{FeO} + \text{CO}$	1185–2385	1.4×10^{14}	121.3
$\text{Cr} + \text{NO} \rightarrow \text{CrO} + \text{N}$	2220–3150	7.1×10^{14}	166.1
$\text{Cr} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CrO} + \text{N}_2$	1130–2570	2.0×10^{14}	33.5
$\text{Cr} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CrO} + \text{CO}$	925–3020	2.8×10^{14}	140.7
$\text{Cr} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CrO} + \text{NO}$	1130–2700	6.3×10^{14}	18.3
$\text{Cr} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CrO} + \text{SO}$	1080–2920	1.6×10^{15}	95.4
$\text{Mo} + \text{NO} \rightarrow \text{MoO} + \text{N}$	1425–2860	1.7×10^{14}	60.6
$\text{Mo} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{MoO} + \text{N}_2$	1200–3140	5.4×10^{14}	35.6
$\text{Mo} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mo} + \text{CO}$	1430–2890	5.0×10^{14}	87.4

Литература

1. Plane J.M.C. Atmospheric chemistry of meteoric metals // *Chem. Rev.* 2003, V. 103. No. 12. P. 4963–4984.
2. Deguillaume L., Leriche M., Desboeufs K., Mailhot G., George C., and Chaumerliac N. Transition metals in atmospheric liquid phases: sources, reactivity, and sensitive parameters // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. No. 9. P. 3388–3431.
3. Yu S. Aerosol behavior in chromium waste incineration // *China Particuology.* 2003. V. 1. No. 2. P. 47–51.
4. Linteris G.T., Rumminger M.D., and Babushok V.I. Catalytic inhibition of laminar flames by transition metal compounds // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2008. V. 34. No. 3. P. 288–329.
5. Shin D.N., Matsuda Y., and Bernstein E.R. On the iron oxide neutral cluster distribution in the gas phase. I. Detection through 193 nm multiphoton ionization // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 120. No. 9. P. 4150–4156.
6. Shin D.N., Matsuda Y., and Bernstein E.R. On the iron oxide neutral cluster distribution in the gas phase. II. Detection through 118 nm single photon ionization // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 120. No. 9. P. 4157–4164.
7. Linak W.P., Wendt J.O.L. Toxic metal emissions from incineration: Mechanisms and control // *Prog. Energy Combust. Sci.* 1993. V. 19. No. 2. P. 145–183.8.
8. Смирнов В.Н. Термическая диссоциация газообразных гидридов и металлоорганических соединений и реакции продуктов их распада . Дисс. на соискание учен. степ. докт. физ.-мат. наук М.: ИХФ РАН, 2008, 490 с.
9. Термические свойства веществ. Справочник/Под ред. В.П. Глушко. Вып. VII. Ч. 2. М.: АН СССР ВИНТИ, ИВТ АН СССР, 1974.
10. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Наука, 1966.
11. Acuna A.U. and Husain D. Kinetic Study of the Collisional Quenching of Electronically Excited Phosphorus Atoms, $P(3^2D_J, 3^2P_J)$, by Polyatomic Molecules // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2.* 1973. V. 69. P. 585–590.
12. Заслонко И.С, Смирнов В.Н. Кинетика окисления атомов железа при температурах 900–2300 К // *Физика горения и взрыва*, 1980. Т. 16. № 1. С. 143–144.
13. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник/Под ред. В.П.Глушко. М.: Наука, 1978.
14. Справочник. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 4. Ч. 2. М.: Наука, 1982. 326 с.
15. McBride B.J., Zehe M.J., Gordon S. Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic Properties of Individual Species. Report: NASA/TP-2002-211556, Glenn Research Center, Cleveland, Ohio, 2002.
16. Shim I. and Gingerich K.A. All-electron ab initio investigation of the electronic states of the MoN molecule // *J. Molec. Structure (Theochem).* 1999. V. 460. P. 123–136.
17. Parnis J.M., Mitchell S.A., Hackett P.A. Transition metal atom reaction kinetics in the gas phase: Association and oxidation reactions of 7S_3 chromium atoms *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. No. 21. P. 8152–8160.
18. Wakabayashi, T. Nakai, Y. and Ishikawa, Y. Absolute rate constants of $Mo_2(X^1\Sigma_g^+)$ and $Mo(a^7S_3)$ with NO at room temperature // *Chem. Lett.* 1997. P. 331–332.
19. McClean, R.E., Campbell, M.L., and Goodwin R.H. Depletion kinetics of $Mo(a^7S_3, a^5S_2, a^5D_J)$ by $N_2, SO_2, CO_2, N_2O,$ and NO // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. No. 18. P. 7502–7510.
20. Mitchell S.A. and Hackett P.A. Chemical reactivity of iron atoms near room temperature // *J. Chem. Phys.* 1990 V. 93. No. 11. 7822–7829.
21. Ritter D. and Weisshaar, J.C. Kinetics of neutral transition-metal atoms in the gas phase: Oxidation of $Sc(a^2D), Ti(a^3F),$ and $V(a^4F)$ by $NO, O_2,$ and N_2O // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. 4907–4913.

22. Jeung G.H., Luc P., Vetter R., Kim K.H., Lee Y.S. Experimental and theoretical study on the reaction $\text{Sc} + \text{NO} \rightarrow \text{ScO} + \text{N}$ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V. 4. P. 596–600.
23. McClean, R.E. and Pasternack L. Kinetics of the reactions $\text{V}(a^4F_{3/2}, a^6D_{3/2}) + \text{OX}$ ($X = \text{O}, \text{N}$, and CO) // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. No. 24. P. 9828–9831.
24. Ritter D. and Weisshaar J.C. Kinetics of neutral transition-metal atoms in the gas phase: Oxidation of $\text{Ti}(a^3F)$ by NO , O_2 , and N_2O // *J. Phys. Chem.* 1989 V. 93. No. 4. P. 1576–1581.
25. Clemmer D.E., Honma K., and Koyano, I. Kinetics of excited-state $\text{Ti}(a^5F)$ depletion by NO , O_2 , N_2O , and N_2 // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97 No.44. P. 11480–11488.
26. Campbell M.L. and Hooper K.L. Temperature-dependent study of the kinetics of $\text{Ta}(a^4F_{3/2})$ with O_2 , N_2O , CO_2 and NO // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1997. V. 93. No. 12. P. 2139–2146.
27. Tsang, W. and Herron, J.T. Chemical kinetic data base for propellant combustion. I. Reactions involving NO , NO_2 , HNO , HNO_2 , HCN , and N_2O // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1991.V. 20. P. 609–663.
28. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. 588 с.
29. Futерко P. M. and Fontijn A. Activation barriers for series of exothermic homologous reactions. I. Metal atom reactions with N_2O // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. No. 11. 8065–8072.
30. Hedgecock I.M., Naulin C., and Costes M. Crossed molecular beam study of the $\text{Cr}(a^7S_3) + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow \text{CrO}(X^5\Pi_g) + \text{O}(^3P_1)$ reaction // *Chem. Phys.* 1996. V. 207. Nos. 2–3. P. 379–387.
31. Ebbinghaus B.B. Thermodynamics of gas phase chromium species: The chromium oxides, the chromium oxyhydroxides, and volatility calculations in waste incineration processes // *Comb. Flame.* 1993. V. 93. Nos. 1–2. P. 119–137.
32. Balducci G., Gigli G., and Guido M. Dissociation energies of the molecules $\text{CrPO}_2(\text{g})$ and $\text{CrO}(\text{g})$ by high-temperature mass spectrometry // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* 1981. V. 77. P. 1107–1114.
33. Choudary U. V., Gingerich K. A., and Kingcade J. E. Mass spectrometric determination of the thermodynamic stabilities of gaseous molybdenum oxides and sodium molybdates and predicted stabilities of gaseous group ia tungstates, molybdates, chromates and sulfates // *J. Less-Common Metals.* 1975. V. 42. No. 1. P. 111–126.
34. Pedley J. B. and Marshall E. M. Thermochemical data for gaseous monoxides // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1983. V. 12. No. 4. P. 967–1029.
35. Looock H.P., Simard B., Wallin S., and Linton C. Ionization potentials and bond energies of TiO , ZrO , NbO and MoO // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. No. 20. P. 8980–8992.
36. Sievers M. R., Chen Y.-M., and Armentrout P. B. Metal oxide and carbide thermochemistry of Y^+ , Zr^+ , Nb^+ , and Mo^+ // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. No. 15. P. 6322–6341.
37. Song P., Guan W., Yao C., Su Z.M. Wu Z.J., Feng J.D., Yan L.K. Electronic structures of 4d transition metal monoxides by density functional theory // *Theor. Chem. Acc.* 2007. V. 117. P. 407–415.
38. Campbell M. L. Kinetic study of the reactions of gas phase $\text{Pd}(a^1S_0)$, $\text{Ag}(5s^2S_{1/2})$, $\text{Au}(6s^2S_{1/2})$, $\text{Cd}(5s^2^1S_0)$, and $\text{Hg}(6s^2^1S_0)$ atoms with nitrous oxide // *J. Phys. Chem. A.* 2003. V. 107. No. 17. P. 3048–3053.
39. Stirling A. Oxygen-transfer reactions between 3d transition metals and N_2O and NO_2 // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. No. 15. P. 4058–4067.
40. Delabie A., Vinckier C., Flock M., and Pierloot K. Evaluating the activation barriers for transition metal- N_2O reactions // *J. Phys. Chem. A.* 2001. V. 105. No. 22. P. 5479–5485.
41. Campbell, M.L.; Kolsch, E.J.; Hooper, K.L. kinetic study of the reactions of gas-phase $\text{V}(a^4F_{3/2})$, $\text{Cr}(a^7S_3)$, $\text{Co}(a^4F_{9/2})$, $\text{Ni}(a^3F_4, a^3D_3)$ and $\text{Zn}(4s^2^1S_0)$ atoms with nitrous oxide // *J. Phys. Chem. A.* 2000. V. 104. No. 47. P. 11147–11153.

42. Blue A.S. and Fontijn A. Activation barriers for series of exothermic homologous reactions. VI. Reactions of lanthanide and transition metal atoms // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115. No. 11. P. 5179–5183.
43. Mebel A.M. and Hwang D-Y. Theoretical study on the reaction mechanism of nickel atoms with carbon dioxide // *J. Phys. Chem. A.* 2000. V. 104. No. 49. P. 11622–11627.
44. Hannachi Y. and Mascetti J. Metal insertion route of the $\text{Ni} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NiO} + \text{CO}$ reaction // *J. Phys. Chem. A.* 2003. V. 107. No. 34. P. 6708–6713.
45. Pantazis D.A., Tsipis A.C. Tsipis C.A. Theoretical study on the mechanism of reaction of ground-state Fe atoms with carbon dioxide // *Collect. Czech. Chem. Commun.* 2004. V. 69. No. 1. P. 13–33.
46. Simpson C.J.S.M., Chandler T.R.D., Strawson A.C. Vibrational relaxation in CO_2 and CO_2 -Ar mixture studied using a shock tube and laser-schlieren technique // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 51. No. 5. P. 2214–2219.
47. Rohrig M., Petersen E.L., Davidson D.F., and Hanson R.K. The pressure dependence of the thermal decomposition of N_2O // *Int. J. Chem. Kinet.* 1996. V. 28. No. 8. P. 599–608.
48. Fujii N., Sagawai S., Sato T., Nosaka Y., and Miyama H. Study of the thermal dissociation of N_2O and CO_2 using $\text{O}(^3\text{P})$ atomic resonance absorption spectroscopy // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. No. 14. P. 5474–5478.
49. Campbell M.L. and Metzger J.R. Kinetic study of the reaction of $\text{Fe}(a^5\text{D}_1)$ with N_2O from 398 to 620 K // *Chem. Phys. Lett.* 1996. V. 253. Nos. 1–2. P. 158–164.
50. Plane J.M.C. and Rollason R.J. A kinetic study of the reactions of $\text{Fe}(a^5\text{D})$ and $\text{Fe}^+(a^6\text{D})$ with N_2O over the temperature range 294–850 K // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996. V. 92 P. 4371–4376.
51. Giesen A., Herzler J., and Roth P. High temperature oxidation of iron atoms by CO_2 // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V. 4. P. 3665–3668.
52. Sunderlin L.S., Wang D., and Squires R.R. Metal carbonyl bond strengths in $\text{Fe}(\text{CO})_n^-$ $\text{Ni}(\text{CO})_n^-$ // *J. Am. Chem. Soc.*, 1992. V. 114. No.8. P. 2788–2796.
53. Смирнов В.Н. Термическая диссоциация прочности связей карбониллов железа $\text{Fe}(\text{CO})_n$ ($n = 5-1$) // *Кинет. Катал.* 1993. Т. 34. № 4. С. 591–598.
54. Shim I., Gingerich K. A. All electron ab initio investigations of the electronic states of the FeC molecule // *Europ. Phys. J. D.* 1999. V. 7. No. 2. P. 163–172.
55. Ахмадов У.С., Заслонко И.С., Смирнов В.Н. Исследование реакций атомов Cr и Mo в ударных волнах // *Кинетика и катализ.* 1988. Т. 29. № 5. С. 942–943.
56. Fontijn, A.; Blue, A.S.; Narayan, A.S.; Bajaj, P.N. Gas-phase oxidation kinetics of toxic metals at incinerator temperatures. The reactions of chromium atoms with HCl , N_2O , Cl_2 , and O_2 // *Combust. Sci. Technol.* 1994. V. 101. No. 1. P. 59–73.
57. Lian, L.; Mitchell, S.A.; Rayner, D.M. Flow tube kinetic study of Mo and Mo_2 reactivity // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. No. 47. P. 11637–11647.
58. Mascetti J., Galan F., and Pàpai I. Carbon dioxide interaction with metal atoms: matrix isolation spectroscopic study and DFT calculations // *Coord. Chem. Rev.* 1999. V. 190–192. P. 557–576.
59. Шабатина Т.И., Масцетти Д. Огдет Д.С., Сергеев Г.Б. Криохимические конкурентные реакции атомов, кластеров и наноразмерных частиц переходных металлов // *Успехи химии.* 2007. Т. 76. № 12. С. 1202–1217.
60. Troe J. Theory of thermal unimolecular reactions at low pressures II. Strong collision rate constants. Applications. *J. Chem. Phys.*, 1977. V. 66. No. 11. P. 4758–4775.
61. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Резников А.И., Уманский С.Я. Термические бимолекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1976. 192 с.
62. McClean, R.E., Depletion Kinetics of Chromium Atoms by Sulfur Dioxide // *J. Phys. Chem. A.* 2000 V. 104. No. 38. P. 8723–8729.

63. McClean R.E. and Norris L. A kinetic study of the reactions of vanadium, iron, and cobalt with sulfur dioxide // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. P. 2489–2497.
64. Zhou Z., Gao H., Liu R., and Du B. Study on the structure and property for the $\text{NO}_2+\text{NO}_2^-$ electron transfer system // *J. Molec. Structure (Theochem)*. 2001. V. 545. Nos. 1–3. P. 179–186.
65. McCarthy M.C., Allington J.W.R., and Sullivan K.O. A quadratic configuration interaction study of N_2O and N_2O^- // *Mol. Physics*. 1999. V. 96. No. 12. P. 1735–1737.
66. Schröder D., Schalley C.A., Harvey J.N., and Schwarz H. On the formation of the carbon dioxide anion radical CO_2^- in the gas phase // *Int. J. Mass Spectr.* 1999. Vs. 185–187. P. 25–35.
67. Vinckier C. and Cappan K. Kinetic study in a microwave-induced plasma afterglow of the Fe (a^5D_4) reaction with NO_2 from 303 to 814 K // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. V. 5. P. 5419–5423.
68. Plane J. M. C. and Rollason R. J. A study of the reactions of Fe and FeO with NO_2 and the structure and bond energy of FeO_2 // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. V. 1. P. 1843–1849.
69. Vinckier C., Verhaeghe T., and Vanhees I. Kinetic study in a microwave-induced plasma afterglow of the Cu(4^2S) atom reaction with N_2O from 458 to 980 K and with NO_2 from 303 to 762 K // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1994. V. 90. P. 2003–2007.
70. Campbell M.L. and McClean R.E. Kinetics of neutral transition-metal atoms in the gas phase: oxidation reactions of Ti(a^3F) from 300 to 600 K // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 7942–7946.
71. McClean, R.E., Depletion Kinetics of Nickel Atoms by Sulfur Dioxide // *J. Phys. Chem. A*. 1999. V. 103. No. 1. P. 75–79.
72. Martinez A., Calaminici P., Koster A.M., and Mitchell S.A. Interaction of Cr and Cr^+ with NO: A density functional study // *Chem. Phys. Lett.* 1999. V. 299. No. 6. P. 630–636.
73. Plach, H.J. and Troe, J. UV absorption study of the dissociation of SO_2 and SO in shock waves // *Int. J. Chem. Kinet.* 1984. V. 16. No. 12. P. 1531–1542.
74. Zellner R., Bimolecular Reaction Rate Coefficients, in *Combustion Chemistry* / Ed. Gardiner W.C. NY: Springer 1984. P. 127–172.