

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА С МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

В. Н. Смирнов

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

E-mail: vns1951@yandex.ru

Аннотация

Представлены результаты экспериментально-теоретического исследования взаимодействия атомов железа с молекулярным кислородом. Показано, что реакция протекает одновременно по двум каналам – рекомбинационному – с образованием FeO_2 – и обменному, с образованием $\text{FeO}+\text{O}$. Измерены константы скорости реакции для этих каналов, а также константа скорости термической диссоциации FeO_2 . В предположении, что все реакции протекают через долгоживущий комплекс FeO_2^* , проведен анализ этих процессов в рамках теории РРKM. На основе термохимических и кинетических данных, представленных в литературе, оценены константы скорости некоторых реакций с участием высших окислов железа FeO_3 и FeO_4 .

INTERACTION OF IRON ATOMS WITH MOLECULAR OXYGEN

The results of experimental and theoretical studies of the interaction of iron atoms with molecular oxygen are presented. It was demonstrated that the reaction simultaneously proceeds through two channels, a recombination one, with the formation of FeO_2 , and an exchange one, with the formation of $\text{FeO}+\text{O}$. The rate constants of these reactions, as well as that of the thermal dissociation of FeO_2 were determined. Under the assumption that all the reaction proceed via the long-lived complex FeO_2^* , an analysis of these processes was performed within the framework of the RRKM theory. An examination of the available thermochemical and kinetic data made it possible to estimate the rate constants for some reactions involving the higher iron oxides, FeO_3 и FeO_4 .

1. Введение

Взаимодействие атомов железа с молекулярным кислородом представляет значительный интерес как с точки зрения фундаментальных исследований реакционной способности элементов, так и для целого ряда приложений [1, 2–4]. В частности, было обнаружено сильное каталитическое действие малых добавок пентакарбонила железа ($0.01\text{--}0.02\%$ $\text{Fe}(\text{CO})_5$) на окисление окиси углерода CO молекулярным кислородом O_2 [1]. Авторы предложили механизм каталитического действия $\text{Fe}(\text{CO})_5$, заключающийся в образовании окислов железа в реакции с молекулярным кислородом и их восстановления в реакции с окисью углерода. С другой стороны, малые добавки соединений железа обнаруживают заметный сажеподавляющий эффект [2] и сильное ингибирующее действие на горение углеводородных топлив [3, 4]. В [5] сообщается о значительном подавлении образования окислов азота NO_x в промышленных энергетических установках с помощью добавок железа в различных формах.

Поведение атомов железа и его окислов в молекулярной форме представляет значительный интерес для атмосферной химии, в частности, их воздействие на озоновый слой [6–9].

Константы скорости взаимодействия атомов железа с молекулярным кислородом при 2400 К и давлении ~ 100 торр была впервые оценена в [10]. Однако эти измерения носили вспомогательный характер при исследовании каталитического окисления CO молекулярным кислородом в присутствии атомарного железа и спектроскопических свойств FeO . Измерения при одной температуре, 1600 К, и давлении 15–60 торр были проведены в [11]. Более детальное исследование этой реакции проведено в [12, 13]. Было показано [12], что атомы железа взаимодействуют с молекулярным кислородом по двум каналам:



Первый канал – рекомбинация – экзотермичен и на низкотемпературном конце измерений характеризуется слабой отрицательной энергией активации; второй канал эндотермичен примерно на 91.2 кДж/моль [14, 15].

Последующие измерения [16] при комнатной температуре показали, что эта реакция практически не идет: $k < 6.0 \times 10^9 \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с})$ при 296 К. Ясно, что эндотермическая реакция (II) не может протекать с заметной скоростью при комнатной температуре, однако оставалось неясным, почему не идет реакция (I), в то время как аналогичная реакция с участием атомов хрома, исследованная теми же авторами при таких же условиях, протекает довольно быстро [17].

Данное противоречие было разрешено в [8], где измерения скорости взаимодействия атомов железа с молекулярным кислородом проводились в области температур 288–592 К и давлений 7.7–40.0 торр. Авторы обнаружили, что константа скорости рекомбинации (I), может быть измерена лишь на пределе чувствительности метода при самой низкой температуре (288 К), но с ростом температуры она заметно увеличивается; ее экстраполяция в область высоких температур (~1000 К) находится в хорошем согласии с результатами ударно-трубных измерений. Такое поведение было объяснено наличием энергетического барьера для реакции рекомбинации, величина которого была оценена в 21.3 кДж/моль.

В настоящей работе представлены результаты более детальных измерений взаимодействия атомов железа с молекулярным кислородом, а также данные по измерению константы скорости распада FeO_2 в ударных волнах и их интерпретация в рамках теории мономолекулярных реакций.

2. Эксперимент

Эксперименты по взаимодействию атомов железа с молекулярным кислородом проводили за падающими ударными волнами в области температур 1000–2500 К при полной плотности газа в ударной волне $\sim 4 \times 10^{-6} \text{ моль/см}^3$.

Информацию о скорости расходования атомов Fe извлекали из временных профилей поглощения атомов железа. Источником излучения резонансной линии атомов железа при $\lambda = 371.99 \text{ нм}$ служила лампа с полым катодом с импульсной подпиткой. Излучение на этой длине волны выделяли с помощью двойного монохроматора ДМР-4; в качестве фотоприемника служил фотоумножитель ФЭУ-39А.

Рабочие смеси составляли из двух базовых смесей (1% пентакарбонила железа в аргоне и 10% кислорода в аргоне) методом калиброванных объемов. Состав смесей указан в табл.1.

Таблица 1

Состав смесей $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ (Ar+He) и температурный диапазон измерений

Смесь	$\text{Fe}(\text{CO})_5$, %	O_2 , %	T , К
A	3.0×10^{-4}	0.33	1050–2500
B	3.0×10^{-4}	0.50	1000–1800
C	3.0×10^{-4}	1.00	1100–1900
D	3.0×10^{-4}	0.33	1100–1850
E	3.0×10^{-4}	0.50	1100–1600

Примечание: Для смесей D и E отношение $[\text{He}]/[\text{Ar}] = 0.5$, в остальных случаях равно нулю.

Чтобы ускорить колебательную релаксацию кислорода, две серии экспериментов были выполнены со смесями, в которых газ-разбавитель был составлен из 50% гелия и 50% аргона. В остальных случаях газом-разбавителем служил аргон.

В отсутствие окислителя сигнал имел форму ступени, что предполагает быстрый распад ПКЖ и быструю релаксацию между состояниями a^5D_1 (или ее отсутствие, так как возможно, что атомы железа уже непосредственно при образовании в результате термического распада ПКЖ имеют больцмановское распределение заселенностей). В присутствии кислорода сигнал поглощения спадал до нулевой линии (при $T < 1900$ К) или выходил на постоянный уровень при более высоких температурах.

В условиях наших экспериментов по окислению атомов железа, когда имелся значительный избыток молекулярного кислорода, концентрацию которого можно было считать неизменной (при использованных температурах он не распадается), убыль концентрации атомов железа описывается кинетическим законом:

$$-(1/[Fe]) \times (d[Fe]/dt) = k[O_2] = \text{const},$$

где k – константа скорости бимолекулярной реакции атома Fe с O_2 , $[O_2]$ – концентрация кислорода.

В области средних значений оптической плотности в общем случае достаточно сложную связь между концентрацией атомов (длиной поглощающего слоя) и оптической плотностью можно представить с помощью модифицированного закона Ламберта-Бэра [18]:

$$I/I_0 = \exp[-(\epsilon[Fe]l)^\gamma],$$

где I и I_0 – интенсивности излучения до и после прохождения через поглощающий слой, γ – безразмерный показатель степени. В настоящей работе использована величина $\gamma = 0.75$ [18]. Комбинируя эти два выражения, получаем

$$-d\{\ln[\ln(I_0/I)]\}/dt = \gamma k[O_2].$$

Величину k определяли путем построения зависимости $\ln[\ln(I_0/I)]$ от времени: тангенс угла наклона этой зависимости, деленный на произведение $\gamma[O_2]$ дает величину k .

3. Экспериментальные результаты по взаимодействию атомов Fe с O_2 и их интерпретация

Типичная осциллограмма опыта, в котором измерялась скорость расходования атомов Fe в реакции с молекулярным кислородом, показана на рис. 1.

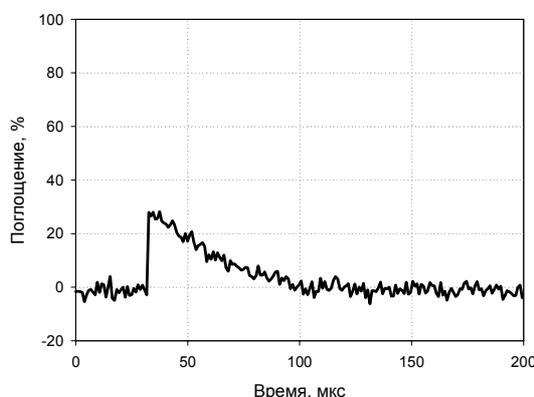


Рис. 1. Осциллограмма опыта со смесью Fe+ O_2 +Ar (смесь В; 1285 К, $[Ar] = 4.2 \times 10^{-6}$ моль/см 3).

Полученная температурная зависимость константы скорости представлена на рис. 2а. Как видно, в области низких температур константа скорости реакции Fe с O₂ практически не зависит от температуры, даже имеет слабый отрицательный наклон; с повышением температуры наблюдается переходная область и выход на аррениусовскую зависимость.

Для того чтобы узнать зависит ли скорость реакции от запаса колебательной энергии молекулы O₂, были проведены две серии экспериментов с добавками гелия (табл. 1). Добавки гелия (50%) существенно сокращают время релаксации O₂ (до τ_{рел} ≈ 2 мкс) [19] и, следовательно, в течение всего времени наблюдения колебательную степень свободы O₂ можно считать термализованной. Однако видно (рис. 2а), что добавки гелия (50%) не оказывают заметного влияния на скорость реакции.

Температурную зависимость наблюдаемой константы скорости аппроксимировали выражением $\lg(A\exp(-bx)+Cx^{-n}\exp(-dx))$, где $x = 1000/T$, имея ввиду, что обменный канал (II) описывается аррениусовской зависимостью, а рекомбинация – степенной зависимостью с отрицательным показателем, что характерно для этих двух типов реакций [20]. Как видно из сравнения с литературными данными (рис. 2б), наличие барьера для рекомбинации делает температурную зависимость взаимодействия Fe с O₂ еще более сложной. Полученные значения параметров позволяют представить константы скорости реакций (I) и (II) при наших условиях как (E в кДж/моль)

$$k_1(T) = 6.5 \times 10^{11} (T/1000)^{-0.97} \exp(-0.524/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с}), \quad (1)$$

$$k_2(T) = 6.1 \times 10^{14} \exp(-91.9/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с}). \quad (2)$$

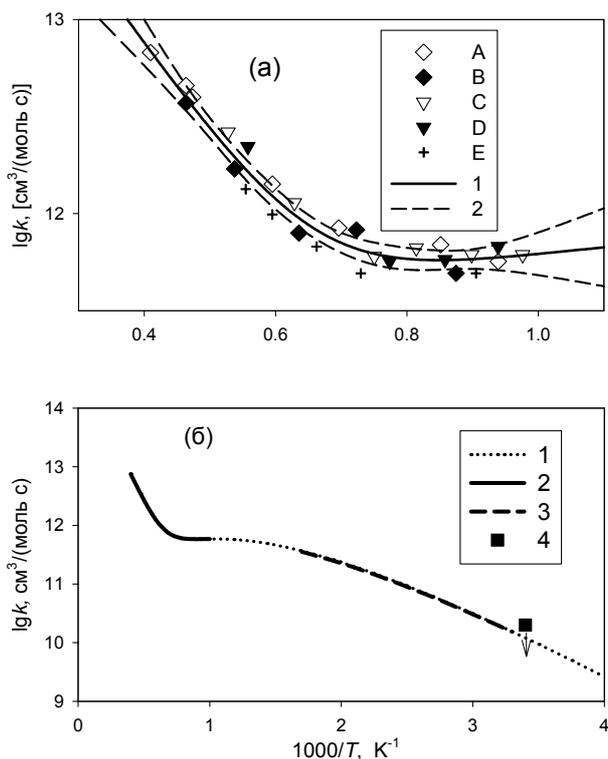


Рис. 2. Температурная зависимость константы скорости взаимодействия атомов Fe с O₂. (а) Настоящая работа: А–Е соответствуют смесям, указанным в табл. 1; (1) аппроксимация функцией $\lg(A\exp(-bx)+Cx^{-n}\exp(-dx))$, где $x = 1000/T$; $A = 6.1 \times 10^{14} \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с})$; $b = E_a/R = 11050 \text{ К}$; $C = 6.5 \times 10^{11} \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с})$; $n = 0.97$, $d = 0.063$; (2) соответствующий 95% доверительный интервал.

(б) Сопоставление с литературными данными: (1) интерполяция, (2) настоящая работа, (3) [8], (4) [16].

На рис. 3. представлено сравнение значений температурных зависимостей k_1 , полученных в настоящей работе, с литературными данными. Как видно, зависимость, полученная в настоящей работе, находится примерно посередине между зависимостями, представленными в [10, 11] и [21].

Незначительное расхождение с данными работы [21] может быть связано с различиями в процедуре калибровки атомно-резонансного поглощения атомами железа и способе выделения вкладов обменного и рекомбинационного каналов. Во всяком случае, энергия активации для обменного канала (II) представляется завышенной, как будет ясно из анализа температурной зависимости для константы скорости обратной реакции,

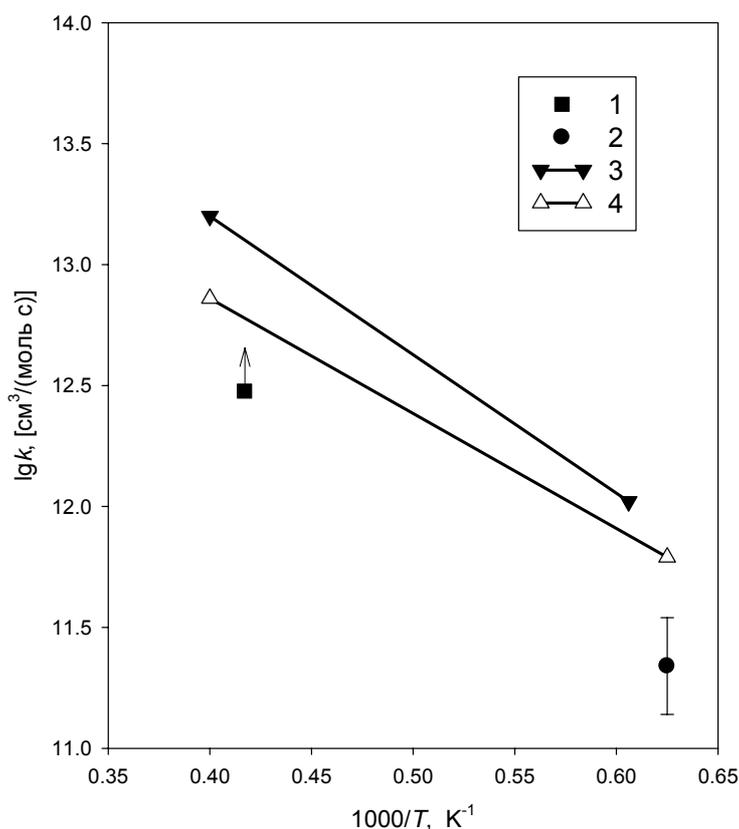


Рис. 3. Сопоставление имеющихся значений констант скорости для реакции $\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow \text{FeO} + \text{O}$: (1) [10], (2) [11], (3) [21], (4) настоящая работа.

На рис. 4 представлены имеющиеся данные по константе скорости реакции (-II). Сравниваются результаты прямых измерений при низкой температуре (209–381 К) [22] с константами скорости, полученными делением констант скорости реакции (II), измеренными в [21] и настоящей работе, на константу равновесия для этой реакции.

Константа равновесия для реакции (II) рассчитана стандартным образом на основе данных, представленных в справочниках [14, 15]:

$$K_p(T) = \exp\left(\frac{\Delta_r \Phi^\circ(T)}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ(0)}{RT}\right). \quad (3)$$

где $K_p(T)$, $\Delta_r \Phi^\circ(T)$, $\Delta_r H^\circ(0)$ – константа равновесия реакции, изменение приведенной энергии Гиббса при температуре T и изменение энтальпии при 0 К соответственно.

Согласно этим источникам, изменение энтальпии для реакции (II) составляет $\Delta_r H(0) = 91.127$ кДж/моль, а изменение приведенной энергии Гиббса в интервале температур, в котором измеряли константу скорости реакции (II) (1600–2500 К), может быть представлено как

$$\frac{\Delta_r \Phi^\circ(T)}{R} = 1.473 + 2.137 \times 10^{-4} T \quad (4)$$

Основными источниками неопределенности в вычислении константы равновесия для рассматриваемой реакции являются прочность связи молекулы FeO и ее молекулярные параметры, так как аналогичные параметры для молекулы кислорода хорошо известны.

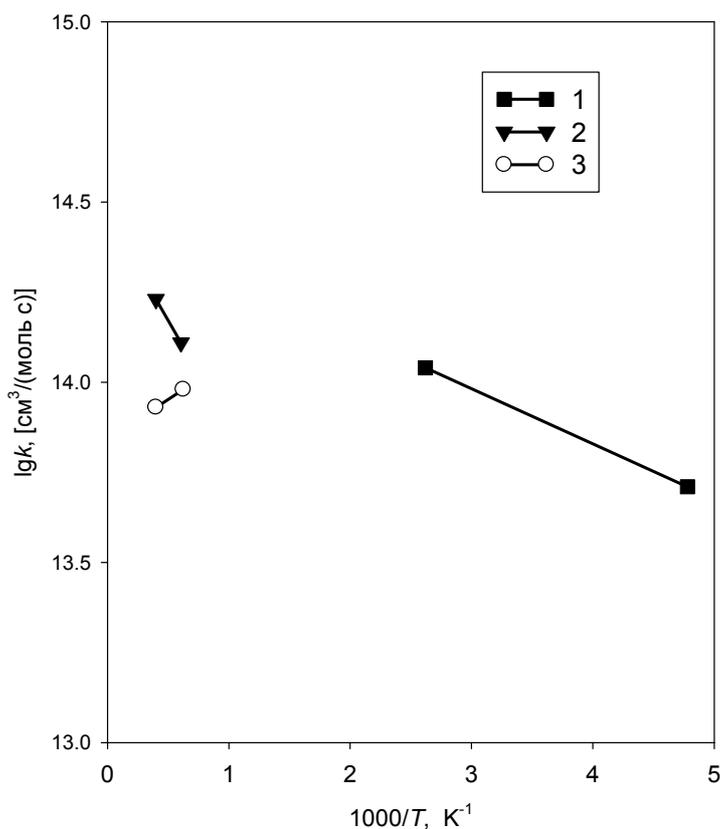


Рис. 4. Сопоставление имеющихся значений констант скорости для реакции $\text{FeO} + \text{O} \rightarrow \text{Fe} + \text{O}_2$: (1) [22], (2, 3) вычислены на основе константы скорости обратной реакции ($\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow \text{FeO} + \text{O}$), измеренной в (2) [21] и (3) настоящей работе, и константы равновесия.

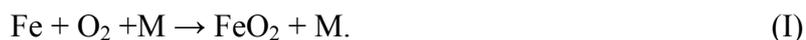
Следует отметить, что термодинамические величины для FeO из электронного справочника [15], вычисленные на основе прочности связи и молекулярных параметрах этого соединения, близки к наиболее современным данным [23], полученным на основе экспериментального исследования фотодиссоциации FeO и тщательного анализа литературных данных. Поэтому температурная зависимость константы равновесия для реакции (II) представляется достаточно надежной. Однако, энтальпия образования FeO, которая зависит от энтальпии образования атома железа (величину которой авторы [24] недавно предложили повысить примерно на 16 кДж/моль на основе прецизионных термогравиметрических измерений) не может считаться окончательно установленной.

Как видно из рисунка 4, данные по константе скорости реакции (–II), полученные в настоящей работе находятся в хорошем согласии с данными прямых измерений. То, что для константы скорости реакции (–II) наблюдается положительная температурная зависимость при низких температурах (209–381 К) и отрицательная при высоких (1600–2500 К) можно объяснить наличием небольшого входного барьера (~3 кДж/моль). Этот барьер оказывает значительное влияние при низких температурах, но который реакция «не замечает» при высоких температурах, где более существенную роль играет сечение захвата, которое, как известно на примере аналогичных безбарьерных реакций (например, $O + OH \rightarrow H + O_2$ [20]), понижается с температурой. Таким образом, поведение температурной зависимости реакции (–II) определяется конкуренцией двух факторов: входным энергетическим барьером и уменьшением сечения захвата с повышением температуры.

Константа скорости реакции $O + FeO \rightarrow Fe + O_2$, полученная усреднением данных представленных на рис. 4, в рамках линейной (аррениусовской) регрессии имеет вид (E в кДж/моль):

$$k_{-2} = 1.3 \times 10^{14} \exp(-1.4/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с}), \quad (5)$$

В области низких температур (~1000–1300 К), константа скорости реакции Fe с O_2 практически не зависит от температуры, точнее, наблюдается слабая отрицательная зависимость. Такое поведение связано с тем, что основным каналом расходования атомов железа является рекомбинация [12]:



Из данных [12] и настоящей работы видно, что реакция (I) протекает в переходной области по давлению (рис. 5).

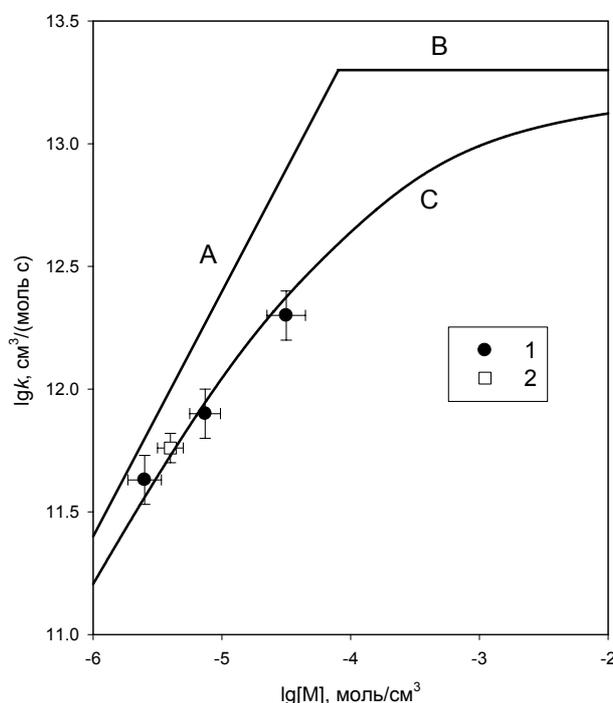


Рис. 5. Переходная кривая для реакции $Fe + O_2 \rightarrow FeO_2$ при 1000–1300К: (1) данные [12] и (2) настоящей работы; C – расчетная переходная кривая, A и B – константы скорости в пределе низких и высоких давлений.

С помощью метода, изложенного в [25], была построена переходная кривая для рекомбинации $Fe + O_2 \rightarrow FeO_2$ в безразмерных координатах $\lg(k_1/k_{1,\infty}) - \lg(k_{1,0}/k_{1,\infty})$, где $k_{1,0}$, $k_{1,\infty}$

и k_1 – константы скорости рекомбинации в пределе низких и высоких давлений и при данном конкретном давлении. Заметим, что в этих координатах переходные кривые для диссоциации и рекомбинации идентичны, так как константы скорости этих процессов связаны соотношением $k_{\text{дис}} = k_{\text{рек}}K_c$, где K_c – константа равновесия, которая, как известно не зависит от давления в случае идеальных газов.

Наложение безразмерной переходной кривой на экспериментальные данные таким образом, чтобы минимизировать среднеквадратичное отклонение, позволило получить значения константы скорости реакции (I) в пределе низких и высоких давлений. При средней температуре участка, где влияние обменного канала (II) не сказывается (1000–1300 К), т.е., при 1150 К $k_{1,0} = 10^{17.4 \pm 0.2} \text{ см}^6/(\text{моль}^2 \times \text{с})$, а $k_{1,\infty} = 10^{13.3 \pm 0.4} \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с})$. Большая величина погрешности в $k_{\text{рек},\infty}$ связана, очевидно, с тем, что экспериментальные значения находятся достаточно далеко от предела высоких давлений и экстраполяция осуществляется на большом интервале давлений, что снижает точность результата.

Анализ констант скорости рекомбинации атомов с двухатомными молекулами, включая молекулярный кислород, [26] показывает, что константы скорости для атомов неметаллов существенно ниже, чем для металлов, но даже среди реакций рекомбинации атомов металлов с молекулярным кислородом константа скорости рекомбинации атомов железа аномально высока. Здесь надо иметь в виду что представленная выше константа скорости рекомбинации атомов железа с молекулярным кислородом оказывается ниже из-за энергетического барьера [8]. Чтобы ее корректно сопоставить с константами других аналогичных процессов, большинство из которых не имеют входного барьера, необходимо ее поделить на величину $\exp(-E_{0,1}/RT)$, где $E_{0,1}$ – барьер для реакции (I), а $T = 1150$ К. Подставляя значение из [8] $E_{0,1} = 21.3$ кДж/моль, получаем:

$$k_1(1150 \text{ К})/\exp(-E_{0,1}/RT) = 10^{18.4 \pm 0.2} \text{ см}^6/(\text{моль}^2 \times \text{с}) \quad (6)$$

Эта величина примерно на порядок и три порядка выше констант скорости рекомбинации при низких давлениях и $T = 1150$ К для реакций $\text{K} + \text{O}_2 \rightarrow \text{KO}_2$ и $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$ [26] соответственно. Объяснить такое различие лишь разницей в частотах и глубине потенциальной ямы невозможно. Действительно, расчет константы скорости распада FeO_2 по стандартной формуле [27]

$$k_{-1,0} = \beta_c \times Z_{\text{гк}} \times RT \times N_{\text{к}}(E_{0,-1}) F_E F_{\text{вр}} F_{\text{анг}} / Q_{\text{к}}(T) \exp(-E_{0,-1}/RT), \quad (7)$$

(где β_c – коэффициент эффективности слабых столкновений, $Z_{\text{гк}}$ – частота газокинетических столкновений, R – универсальная газовая постоянная T – температура, $N_{\text{к}}(E_{0,-1})$ – плотность колебательных состояний на уровне энергетического барьера для реакции (–I) ($E_{0,-1}$), F_E – поправочный коэффициент на энергетическую зависимость плотности состояний, $F_{\text{вр}}$ – поправка на адиабатические вращения, $F_{\text{анг}}$ – поправка на ангармонизм и $Q_{\text{к}}$ – статистическая сумма для колебательных состояний) с использованием молекулярных параметров из [15] и ее пересчет на константу скорости рекомбинации путем деления на константу равновесия, рассчитанную на основе термодимических данных из того же источника [15], дал величину:

$$k_1(1150 \text{ К})/\exp(-E_{0,1}/RT) = 10^{16.2} \text{ см}^6/(\text{моль}^2 \times \text{с}), \quad (8)$$

что примерно на два порядка ниже экспериментального значения.

С нашей точки зрения, объяснить такое значительное расхождение можно только в рамках предположения о существовании большого числа вложенных низколежащих электронных термах. Такой подход был реализован для описания констант скорости реакций: $\text{NO}_2 = \text{NO} + \text{O}$ [28], $\text{SO}_2 = \text{SO} + \text{O}$ [29] и $\text{CS}_2 = \text{CS} + \text{S}$ [30]. Эти молекулы имеют несколько вложенных электронных термов, и если рассматривать только основной терм, то сопоставление величин константы скорости, рассчитанных по теории РРКМ, с экспериментальными данными приводит к противоречию – коэффициент эффективности

слабых столкновений оказывается чрезмерно большим (при низких температурах даже больше единицы) [27]. Действительно, современные квантово-химические расчеты показывают, что двуокись железа имеет множество низко-лежащих вложенных термов, которые будут рассмотрены в следующем разделе при совместном анализе данных по образованию и термической диссоциации двуокиси железа: $\text{Fe} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{FeO}_2$.

Таким образом, данные по температурной зависимости скорости взаимодействия атомов железа с молекулярным кислородом, представленные в настоящем разделе показывают, что этот процесс протекает по двум каналам, через рекомбинацию и обменную реакцию, наиболее вероятно через один и тот же активированный комплекс – возбужденную молекулу FeO_2 .

4. Экспериментальные результаты по диссоциации FeO_2 и их интерпретация

Для получения дополнительной информации о взаимодействиях в системе $\text{Fe}-\text{O}_2$ была исследована диссоциация FeO_2 :



Эксперименты проводили следующим образом. Молекулы FeO_2 образовывались в реакции (I) за падающей ударной волной при температурах 1000–1130 К, а за отраженной волной при температурах 1930–2225 К происходил их распад. Смесь содержала $4.0 \times 10^{-4} \%$ $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и 0.4% O_2 в аргоне; полная концентрация газовой смеси за отраженной ударной волной составляла $(6-8) \times 10^{-6}$ моль/см³. Остальные условия и процедуры описаны выше.

Обработка начального участка осциллограмм, где влияние вторичных реакций не существенно, дает наблюдаемые константы скорости распада FeO_2 , представленные в табл. 2.

Таблица 2

Условия и результаты опытов по диссоциации FeO_2 .

№ Опыта	T_2 , К	T_5 , К	$[\text{M}]_5 \times 10^6$, моль/см ³	$k_{\text{набл}} \times 10^{-3}$, с ⁻¹
1	1037	2017	6.65	3.1
2	1080	2123	6.08	7.2
3	1074	2107	7.48	5.3
4	1123	2225	5.83	11.2
5	1000	1931	7.76	2.1

Примечание: T_2 и T_5 , – температура за падающей и отраженной волной; $[\text{M}]_5$ – полная концентрация за отраженной волной.

Изучение термохимических и, тем более, кинетических характеристик окислов переходных металлов связано со значительными трудностями, ввиду сложности структуры их электронных термов [31–36]. Следует отметить, что даже наиболее недавние вычисления термохимических характеристик FeO_2 [15] основаны на оценках молекулярных постоянных этого соединения. Что же касается расчетов констант скорости диссоциации окислов переходных металлов, то нам известны только несколько попыток таких расчетов, основанных на оценках молекулярных параметров этого соединения [36, 7, 22].

Характеристики молекулы FeO_2 исследовали масс-спектрометрическими методами [37, 38] и с помощью ИК-спектроскопии окислов железа, изолированных в криогенной матрице [39–44]. В частности, измерение равновесной концентрации FeO_2 при сублимации Fe_2O_3 в эффузионной ячейке позволило определить энергию связи $\text{Fe}-\text{O}_2$ с помощью третьего закона термодинамики [37]. На основе измерения ИК-спектров окислов железа (включая окислы, содержащие изотопы кислорода), изолированных в криогенных матрицах, был сделан вывод,

что молекула FeO_2 имеет три изомера (рис. 6), и были измерены некоторые из ее колебательных частот. Следует, однако, отметить, что совсем недавние исследования состава окислов железа, изолированных в криогенной матрице, не выявили других форм FeO_2 кроме симметричной, OFeO [45]. Авторы считают, что в предшествующих работах в этом направлении ИК спектры FeO_4 были ошибочно приписаны циклической ($\text{Fe}(\text{O}_2)$) и ассиметричной (FeOO) формам двуокиси железа.

Тем не менее, квантово-химические расчеты указывают на существование трех форм FeO_2 , точнее пяти, так как две из них, симметричная и ассиметричная, могут иметь и линейную и изогнутую структуру [32]. Кроме того, квантово-химические расчеты предсказывают существование большого числа низколежащих электронных термов для каждого из изомеров. Следует отметить, что предсказанные состояния, их относительные энергии и частоты существенно зависят от метода вычислений и использованного базиса атомных состояний. Тем не менее, совершенно ясно, что молекула FeO_2 имеет сложную структуру электронно-колебательных уровней.

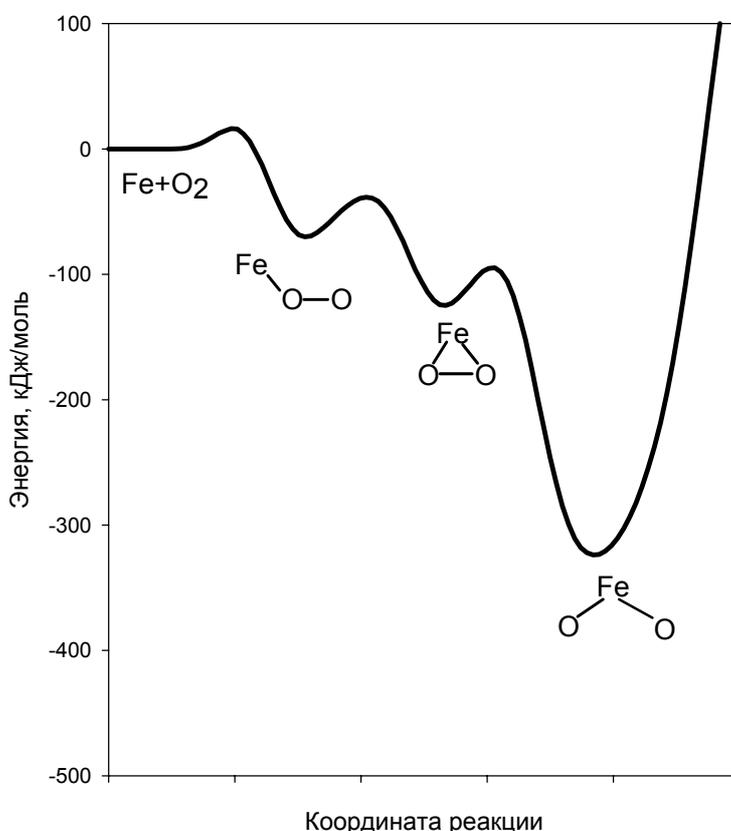


Рис. 6. Относительные уровни энергии изомеров двуокиси железа.

Вполне возможно, что при высокой степени возбуждения вблизи порога диссоциации на уровнях энергии, которые определяют скорость диссоциации, изомеры переходят друг в друга, образуя общую систему электронно-колебательных уровней. Переходы между симметричной FeOO и циклической $\text{Fe}(\text{O}_2)$ формами можно представить себе как вращение молекулы O_2 относительно атома Fe .

Так как скорость распада трехатомных молекул при высоких температурах (~ 2000 К) и умеренных давлениях (≤ 1 атм) протекает в режиме низких давлений [46], то величина константы скорости диссоциации таких молекул несет информацию о плотности колебательно-вращательного спектра вблизи барьера диссоциации.

Прежде чем приступить к анализу экспериментальных данных, полученных в настоящем разделе, необходимо рассмотреть термохимические данные для атомарного железа и его окислов. Это необходимо как для корректной интерпретации исходных экспериментальных результатов, так и для построения модели мономолекулярного распада FeO_2 . Для термохимических и кинетических расчетов необходимо знание энтальпии образования (мы будем использовать ее значения при 0 К) и приведенной энергии Гиббса. Знание этих величин позволяет вычислить прочности разрыва связей и константы равновесия элементарных реакций, которые связывают их термические константы скорости в прямом и обратном направлении.

Ниже будут сделаны оценки и рекомендации для энтальпий образования и приведенных энергий Гиббса для следующих частиц в состоянии идеального газа: Fe, FeO, FeO_2 , FeO_3 и FeO_4 .

Атомы железа. До недавнего времени общепринятой величиной энтальпии образования атомарного железа считалась $\Delta_f H^\circ(\text{Fe}, 298.15 \text{ K}) = 414.000 \text{ кДж/моль}$ (соответственно, $\Delta_f H^\circ(\text{Fe}, 0) = 411.656 \text{ кДж/моль}$) [15]. Однако прецизионные термогравиметрические данные, полученные в работе [24], позволили авторам предложить более высокую энтальпию образования атомарного железа в газовой фазе: $\Delta_f H^\circ(\text{Fe}, 298.15 \text{ K}) = 431.2 \pm 0.4 \text{ кДж/моль}$ (соответственно, $\Delta_f H^\circ(\text{Fe}, 0) = 428.856 \text{ кДж/моль}$). Это серьезное изменение, но пока оно не нашло подтверждения в других исследованиях, следует придерживаться общепринятого значения: $\Delta_f H^\circ(\text{Fe}, 0) = 411.656 \text{ кДж/моль}$. Представленное в [15] выражение для температурной зависимости приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(\text{Fe}, T)$ не вызывает сомнений, так как структура электронных уровней атома железа хорошо известна. Соответствующие термодинамические данные представлены в табл. 3 и 4.

Молекула FeO. Энтальпия образования FeO была вычислена на основе прочности связи $D_0(\text{Fe}-\text{O})$ этой молекулы и энтальпий образования атомов Fe [15] и O [14]. В качестве величины прочности связи была использована величина, полученная в недавней работе [23], $D_0(\text{Fe}-\text{O}) = 403.3 \pm 1.0 \text{ кДж/моль}$. Близкое значение ($D_0(\text{Fe}-\text{O}) = 402 \pm 8 \text{ кДж/моль}$) получено в [47] спектрометрическими методами. Также достаточно близкое значение, основанное на масс-спектрометрических измерениях, приводится в [37]: $D_0(\text{Fe}-\text{O}) = 405.0 \pm 12.5 \text{ кДж/моль}$. Следует отметить, однако, что в последнем случае, указанная величина была получена из измеренной константы равновесия $K_p(T)$ реакции



с использованием III закона термодинамики, процедура, которая включает расчет изменения в реакции приведенной энергии Гиббса $\Delta_r \Phi^\circ(T)$ (уравнение (3)).

Однако $\Delta_r \Phi^\circ(T)$ была вычислена в [37] на основе старых данных по электронно-колебательной структуре молекулы FeO, со значительно меньшим числом состояний, чем то, которое необходимо учитывать. В результате, величина приведенной энергии Гиббса для FeO была занижена и, как следствие, занижено изменение приведенной энергии Гиббса, указанной реакции, что эквивалентно (при известной константе равновесия) занижению изменения энтальпии реакции (см. уравнение (3)) и, следовательно, завышению прочности связи $D_0(\text{Fe}-\text{O})$. Наши расчеты на основе данных по приведенной энергии Гиббса из [14, 15] показывают, что это завышение составляет около 10 кДж/моль. Таким образом, получаем: $\Delta_f H^\circ(\text{FeO}, 0) = \Delta_f H^\circ(\text{Fe}, 0) + \Delta_f H^\circ(\text{O}, 0) - D_0(\text{Fe}-\text{O}) = 411.7 + 246.8 - 403.3 = 255.2 \text{ кДж/моль}$ (табл. 3). В [15] дано значение $\Delta_f H^\circ(\text{FeO}, 0) = 256.0 \text{ кДж/моль}$.

Представленное в [15] выражение для температурной зависимости приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(\text{FeO}, T)$ основано на молекулярных параметрах этого соединения, достаточно близким к наиболее современным данным [23], и, по-видимому, пока не требует коррекции (табл. 4).

Молекула FeO₂. Ситуация с FeO₂ более сложная так как число экспериментальных данных о прочности связи и молекулярных параметрах весьма ограничено. Нам известны только три экспериментальные работы, результаты которых позволяют оценить энтальпию образования этого окисла. Измерения с помощью Фурье масс-спектрометрии в системе, содержащей карбонилы переходных металлов и молекулярный кислород [48], позволили оценить энтальпию образования FeO₂: $\Delta_f H^\circ(\text{FeO}_2, 0) \leq 112.0$ кДж/моль. Эта величина соответствует прочности связи Fe–O₂ $D_0(\text{Fe–O}_2) > \Delta_f H^\circ(\text{Fe}, 0) + \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, 0) - \Delta_f H^\circ(\text{FeO}_2, 0) = 411.7 - 0 - 112.0 = 299.7$ кДж/моль.

Более высокая прочность связи получается из результатов недавних экспериментов по столкновительной диссоциации анионов окислов железа [49] в совокупности с данными о сродстве электрона к молекуле FeO₂ и атому Fe [50]. Согласно [49], энергия диссоциации аниона FeO₂[–] на Fe[–] и O₂ составляет $D_0(\text{Fe–O}_2^-) = 583.8$ кДж/моль. Ясно, что энергия диссоциации $D_0(\text{Fe–O}_2)$ нейтральной молекулы связана с энергией диссоциации аниона как $D_0(\text{Fe–O}_2) = D_0(\text{Fe–O}_2^-) - EA(\text{FeO}_2) - EA(\text{Fe})$, где $EA(\text{FeO}_2) = 227.5$ кДж/моль и $EA(\text{Fe}) = 14.5$ кДж/моль [50] – энергии сродства FeO₂ и Fe к электрону. В результате имеем $D_0(\text{Fe–O}_2) = 583.8 - (227.5 - 14.5) = 370.8$ кДж/моль. Соответствующая величина энтальпии образования равна $\Delta_f H^\circ(\text{FeO}_2, 0) = \Delta_f H^\circ(\text{Fe}, 0) + \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, 0) - D_0(\text{Fe–O}_2) = 411.7 - 0 - 370.8 = 40.9$ кДж/моль

Полученная в [37] энергия диссоциации молекулы FeO₂ на атомы (832.6 ± 21.0 кДж/моль) дает $D_0(\text{Fe–O}_2) = 339.0 \pm 21.0$ кДж/моль и, соответственно, $\Delta_f H^\circ(\text{FeO}_2, 0) = 72.7$ кДж/моль. Следует, однако, отметить, что эта величина была получена из измеренной константы равновесия для реакции



с помощью третьего закона термодинамики (уравнение (3)), при этом изменение приведенной энергии Гиббса для реакции (III) авторы [37] оценивали по аналогии со значениями этой величины для других переходных металлов. В настоящей работе, экспериментальные результаты [37] были обработаны с использованием приведенной энергии Гиббса, рассчитанной на основе молекулярных параметров FeO₂, полученных из квантово-механических расчетов [35] (табл.5) по формулам, приведенным в [51]. Полученная температурная зависимость приведенной энергии Гиббса была аппроксимирована полиномом в виде принятом в отечественных справочниках по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ [15, 14]:

$$\Phi^\circ(T) = a_0 + a_1 \ln x + a_2 x^{-2} + a_3 x^{-1} + a_4 x + a_5 x^2 + a_6 x^3 \quad (x = T/10^4) \quad (9)$$

Рассчитанные коэффициенты полиномов для FeO₂ представлены в табл. 4.

Используя температурные зависимости приведенной энергии Гиббса для других частиц, участвующих в реакции, $\Phi^\circ(\text{Fe}, T)$ и $\Phi^\circ(\text{FeO}, T)$, мы вычислили $\Delta_{r3} \Phi^\circ(T) = 2\Phi^\circ(\text{FeO}, T) + \Phi^\circ(\text{Fe}, T) - \Phi^\circ(\text{FeO}_2, T)$. Затем, подставив ее значение при температуре измерения вместе с измеренной константой равновесия $K_p(T)$ в уравнение (3), получили значение $\Delta_{r3} H^\circ(0)$ – изменение энтальпии при 0 К для реакции (III). Усредненное по пяти опытам значение равно $\Delta_{r3} H^\circ(0) = 9.3 \pm 2.0$ кДж/моль, где погрешность соответствует 95% доверительному интервалу. Эта величина и принятые выше энтальпии образования FeO и Fe, дают следующие значение энтальпии образования FeO₂: $\Delta_f H^\circ(\text{FeO}_2, 0) = 2\Delta_f H^\circ(\text{FeO}, 0) - \Delta_f H^\circ(\text{Fe}, 0) - \Delta_{r3} H^\circ(0) = 2 \times 255.2 - 411.7 - 9.3 = 89.4$ кДж/моль (табл. 3).

Соответствующая энергия диссоциации FeO₂ на Fe и O₂ равна $D_0(\text{Fe–O}_2) = \Delta_f H^\circ(\text{Fe}, 0) + \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, 0) - \Delta_f H^\circ(\text{FeO}_2, 0) = 411.7 - 0 - 89.4 = 322.3$ кДж/моль. Эти значения $\Delta_f H^\circ(\text{FeO}_2, 0)$ и $D_0(\text{Fe–O}_2)$ были использованы для термодинамических расчетов в настоящей работе. Близкое значение, ≈ 320.0 кДж/моль, было принято в [33] как компромиссное между величиной, рассчитанной в [33], и величиной, основанной на энергии атомизации FeO₂ [37]. Кроме того,

величина энтальпии образования FeO_2 $\Delta_f H^\circ(\text{FeO}_2, 0) = 89.4$ кДж/моль и соответствующая прочность связи ($D_0(\text{Fe}-\text{O}_2) = 322.3$ кДж/моль) подтверждаются оценкой энергии активации эндотермической реакции



($E_a = 77.3$ кДж/моль) [21]. Так как эта реакция разрешена по спину [34], то можно предположить, что она характеризуется близкой величиной изменения энтальпии, $\Delta_{\text{r}4} H^\circ(0) \approx 77.3$ кДж/моль. Принятые в настоящей работе значения $\Delta_f H^\circ(\text{FeO}_2, 0) = 89.4$ кДж/моль и $\Delta_f H^\circ(\text{FeO}, 0) = 255.2$ кДж/моль дают для этой реакции близкую величину: $\Delta_{\text{r}4} H^\circ(0) = \Delta_f H^\circ(\text{FeO}_2, 0) + \Delta_f H^\circ(\text{O}, 0) - \Delta_f H^\circ(\text{FeO}, 0) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, 0) = 89.4 + 246.78 - 255.2 - 0 = 81.0$ кДж/моль.

В свете этих данных оценки для прочности связи $\text{Fe}-\text{O}_2$ и $\text{Fe}-\text{O}$, полученные из экспериментальных данных по столкновительной диссоциации анионов железа [49], представляются несколько завышенными, на 50–70 кДж/моль. В недавней работе [52] на основе анализа литературных данных авторы пришли к заключению, что энтальпия образования лежит в пределах $\Delta_f H^\circ(\text{FeO}_2, 0) = 67 \pm 12$ кДж/моль. Полученные данные по энтальпии образования и энергии диссоциации окислов железа представлены в табл. 3.

Молекула FeO_3 . Энергия диссоциации этой молекулы на FeO и O_2 и вычисленная на ее основе энтальпия образования были получены из результатов экспериментов по столкновительной диссоциации анионов окислов железа [49] в совокупности с данными о сродстве FeO_3 и FeO к электрону [50].

Согласно [49], энергия диссоциации аниона FeO_3^- на FeO^- и O_2 составляет $D_0(\text{FeO}-\text{O}_2^-) = 542.3$ кДж/моль. Энергия диссоциации $D_0(\text{Fe}-\text{O}_2)$ нейтральной молекулы равна $D_0(\text{FeO}-\text{O}_2) = D_0(\text{FeO}-\text{O}_2^-) - (EA(\text{FeO}_3) - EA(\text{FeO}))$, где $EA(\text{FeO}_3) = 318.4$ кДж/моль и $EA(\text{FeO}) = 144.2$ кДж/моль [50] – энергии сродства FeO_3 и FeO к электрону. В результате, имеем $D_0(\text{FeO}-\text{O}_2) = 542.3 - (318.4 - 144.2) = 368.1$ кДж/моль.

Таблица 3

Принятые энтальпии образования и энергии диссоциации окислов железа (кДж/моль)

Молекула	$\Delta_f H^\circ(0)$	$D_0(\text{M}-\text{O}_2)$	$D_0(\text{M}'-\text{O})$
Fe	411.7	–	–
FeO	255.2	–	403.3
FeO ₂	89.4	322.2	412.6
FeO ₃	–112.9	368.1	448.9
FeO ₄	–149.9	239.3	285.2

Примечание: M или M' обозначает оставшуюся часть молекулы.

Соответствующая величина энтальпии образования равна $\Delta_f H^\circ(\text{FeO}_3, 0) = \Delta_f H^\circ(\text{FeO}, 0) + \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, 0) - D_0(\text{FeO}-\text{O}_2) = 255.2 - 0 - 368.1 = -112.9$ кДж/моль. Квантово-механические расчеты, проведенные в [34, 35] дают $D_0(\text{Fe}-\text{O}_2) = 414.9$, $D_0(\text{FeO}-\text{O}_2) = 340.6$ и $D_0(\text{FeO}_2-\text{O}_2) = 189.1$ кДж/моль и $D_0(\text{FeO}-\text{O}) = 463.2$, $D_0(\text{FeO}_2-\text{O}) = 440.0$ и $D_0(\text{FeO}_3-\text{O}) = 311.4$ кДж/моль. Анализ, проведенный в [33, 9] дает $D_0(\text{Fe}-\text{O}_2) \approx 320$ и $D_0(\text{FeO}-\text{O}_2) = 150$ кДж/моль соответственно. Полиномы для приведенной энергии Гиббса для FeO_3 , вычисленные также как для FeO_2 на основе молекулярных параметров из [34] приведены в табл. 4.

Молекула FeO_4 . Аналогично, используя данные из [49] и [50], получили $D_0(\text{FeO}_2-\text{O}_2) = 239.3$ кДж/моль и $\Delta_f H^\circ(\text{FeO}_4, 0) = -149.9$ кДж/моль (табл. 3). Полиномы для приведенной энергии Гиббса для FeO_4 представлены в табл. 4.

Таблица 4

Коэффициенты полиномов для вычисления приведенной энергии Гиббса для окислов железа: $\Phi^{\circ}(T) = a_0 + a_1 \ln x + a_2 x^{-2} + a_3 x^{-1} + a_4 x + a_5 x^2 + a_6 x^3$ ($x = T/10^4$) (Дж/(моль К))

Молекула	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
FeO ₂	442.12	74.98	0.024	2.500	0.0000	0.0000	0.0000
FeO ₃	508.47	107.80	-0.037	4.254	0.0000	0.0000	0.0000
FeO ₄	553.00	121.73	-0.017	3.396	0.0000	0.0000	0.0000

Как видно, для всех рассмотренных окислов отрыв атома кислорода требует большей энергии, чем отрыв молекулы кислорода, следовательно, второй путь распада является более предпочтительным. Это обстоятельство будет учитываться при последующем анализе экспериментальных результатов. Результаты квантово-химических расчетов, проведенных в [34, 35], подтверждают этот вывод. Константа равновесия в концентрационном представлении связана с константой равновесия в размерности давления выражением $K_c(T) = (RT)^{-\Delta\nu} K_p(T)$ [51] ($R' = 82.05$ атм см³ моль⁻¹ – универсальная газовая постоянная; $\Delta\nu$ – изменение числа молей в реакции). Таким образом, $K_c(T)$ можно представить как

$$K_c(T) = A_c(T) \exp\left(-\frac{\Delta_r H^{\circ}(0)}{RT}\right). \quad (10)$$

Как будет видно из дальнейшего изложения, прочность связи FeO₂–O в молекуле FeO₃ играет существенную роль. Дело в том, что при достаточно высокой прочности этой связи эндотермичность реакции



невелика, и поскольку протекание этой реакция не запрещено по спину [34], она может достаточно быстро протекать за отраженной волной, конкурируя с распадом FeO₂ на Fe и O₂. Согласно данным табл. 3, изменение энтальпии для этой реакции составляет лишь $\Delta_r H^{\circ}(0) = \Delta_f H^{\circ}(\text{FeO}_3, 0) + \Delta_f H^{\circ}(\text{O}, 0) - \Delta_f H^{\circ}(\text{FeO}_2, 0) - \Delta_f H^{\circ}(\text{O}_2, 0) = -112.9 + 246.78 - 89.4 - 0 = 44.5$ кДж/моль. Кроме того, поскольку энергии диссоциации FeO₃ на FeO₂ + O и на FeO + O₂ линейно связаны друг с другом ($D_0(\text{FeO}-\text{O}_2) = D_0(\text{FeO}_2-\text{O}) - D_0(\text{O}-\text{O}) + D_0(\text{FeO}-\text{O}) = D_0(\text{FeO}_2-\text{O}) - 80.8$ кДж/моль), то с ростом прочности связи FeO₂–O будет увеличиваться и прочность связи FeO–O₂ и, следовательно, молекулы FeO₃ будут медленнее распадаться. Таким образом, будет иметь место двойной эффект: более быстрое образование и более медленное расходование FeO₃. Так как прочности этих связей оценены только из экспериментов по столкновительной диссоциации анионов [49], которые имеют, на наш взгляд, тенденцию к завышению прочности связей, то было бы интересно рассмотреть, как данные по прочности связи FeO–O₂ согласуются с данными по рекомбинации



в пределе низких давлений полученными в [9]. Поскольку скорость рекомбинации при этих условиях существенно зависит от прочности связи, то моделирование в рамках теории РРKM может дать информацию о прочности связи FeO–O₂ и соответственно FeO₂–O. Поскольку мультиплетности основных состояний FeO, O₂ и FeO₃ равны пяти [23], трем и единице [34] соответственно, эта реакция запрещена по спину и можно ожидать, что имеет место некоторый входной барьер. Действительно, результаты изменений показывают, что реакция (VI) имеет положительную температурную зависимость, что нетипично для безбарьерных реакций рекомбинации [20] – такие реакции имеют отрицательную температурную зависимость. Положительная энергия активации наблюдается, когда имеет место входной барьер, как например, для реакции $\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$ [20], которая также запрещена по

спину. Используя прочность связи $\text{FeO}_2\text{-O}$, полученную на основе данных из [49, 50], молекулярные параметры из [34] и вычисленную константу равновесия для реакции (VI), мы провели расчеты в рамках теории РРКМ по методу, описанному ниже применительно к реакциям (I, -I). Полученная температурная зависимость константы скорости реакции (VI) показана на рис. 7.

Как видно, принятая прочность связи $D_0(\text{FeO-O}_2)$ и небольшой входной барьер (≈ 9 кДж/моль) удовлетворительно описывают абсолютную величину и температурную зависимость константы скорости этой реакции, полученных из эксперимента [9]. Незначительные отклонения можно объяснить тем, что расчет проведен без учета переходности по давлению (такая поправка может ослабить отрицательную температурную зависимость, и она будет иметь более пологий максимум или даже стать монотонной). Учитывая приближенный характер этих расчетов, можно ограничиться применением простейшей модели.

В первом приближении наблюдаемое поведение атомов железа можно объяснить следующим образом. За проходящей волной, где температура при наших условиях не превышала 1130 К идет лишь процесс рекомбинации (см. выше)



Альтернативная реакция,



при этих температурах протекает довольно медленно, с характерным временем $\tau \geq k_3(1130 \text{ K}) \times [\text{O}_2]_2 = 2.0 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ (где $[\text{O}_2]_2 = 1.4 \times 10^{-8} \text{ моль/см}^3$ – концентрация молекулярного кислорода за проходящей ударной волной в наших опытах), что намного превышает характерное время реакции.

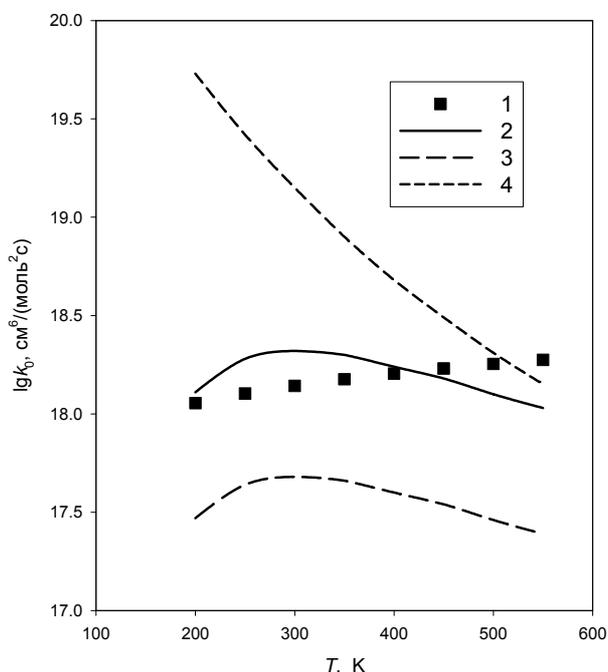
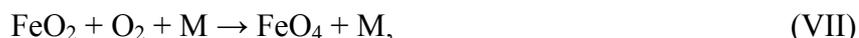


Рис. 7. Сравнение измеренной (1) константы скорости реакции $\text{FeO} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{FeO}_3 + \text{M}$ (VI) [9] с расчетами при (2) $D_0(\text{FeO-O}_2) = 368.1$ кДж/моль и входном барьере $E_{a,6} = 9$ кДж/моль, (3) $D_0(\text{FeO-O}_2) = 300.0$ кДж/моль и $E_{a,6} = 9$ кДж/моль и (4) $D_0(\text{FeO-O}_2) = 300.0$ кДж/моль и $E_{a,6} = 0$ кДж/моль.

Однако следует рассмотреть возможность дальнейшего окисления FeO_2 за падающей ударной волной:



Как видно из рисунка 8 при использованных в настоящей работе температурах, отношение $[\text{FeO}_2]/[\text{FeO}_4] = K_c(T)/[\text{O}_2]$ в условиях равновесия много больше единицы, т.е. равновесие сильно смещено в сторону FeO_2 и FeO_4 практически не образуется даже за падающей ударной волной. Но даже если FeO_4 и образуется, то мгновенно распадается на $\text{FeO}_2 + \text{O}_2$ за отраженной ударной волной, как видно на рис. 4.

Чтобы понять, образуется ли FeO_3 за падающей ударной волной, следует сравнить время пребывания FeO_2 за падающей волной с характерным временем его расходования в реакции (V). Константу скорости реакции (V) вычисляли на основе константы скорости обратной реакции и константы равновесия, которая была рассчитана на основе термодимических данных, представленных в табл. 3 и 4. Константа скорости обратной реакции была принята равной скорости взаимодействия $\text{O} + \text{FeO}$ (реакция, обратная реакции (II)): $k_{-5} = 1.0 \times 10^{14} \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с})$. По-видимому, в обоих случаях реакции протекают через промежуточный активированный комплекс, образующийся в результате присоединения атома кислорода к молекуле окисла.

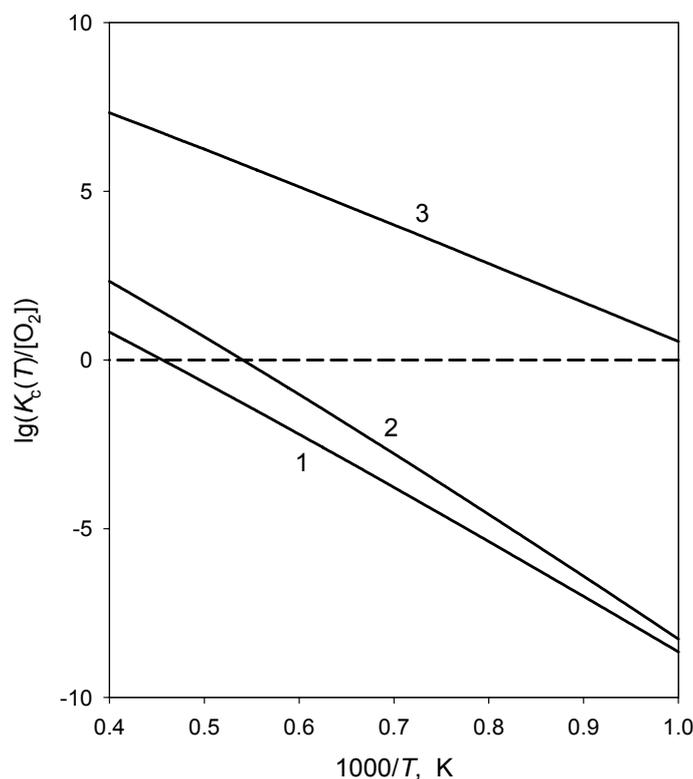
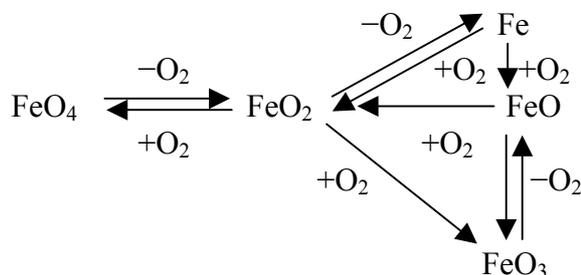


Рис. 8. Рассчитанные температурные зависимости $K_c(T)/[\text{O}_2] = [\text{FeO}_n]/[\text{FeO}_{n+2}]$ ($n = 0, 1, 2$) для реакций диссоциации (образования) молекул (1) FeO_2 , (2) FeO_3 и (3) FeO_4 ; $[\text{O}_2] \approx 1.4 \times 10^{-8}$ и 2.8×10^{-8} моль/см³ для падающей и отраженной волны, соответственно.

Как видно, при температурах и концентрациях молекулярного кислорода за падающей ударной волной, реализуемых в наших экспериментах, характерное время реакции (V) составляет $\tau_5 \geq k_5[\text{O}_2] \approx 1.0 \times 10^{-2}$ с, что более чем на полтора порядка превышает время пребывания FeO_2 за падающей волной. Следовательно, расходом FeO_2 за счет

взаимодействия с молекулярным кислородом можно пренебречь.

Таким образом, основным железосодержащим компонентом, попадающим в отраженную ударную волну, является FeO_2 . В ударной волне происходит распад FeO_2 с образованием атомов железа, взаимодействие с молекулярным кислородом и последующие процессы перехода окислов железа друг в друга – как показано на схеме



В схему не включен распад FeO , так как оценки показывают, что при температурах, использованных в наших экспериментах, характерное время распада FeO составляет $1/\{k_{\text{FeO}}(2300 \text{ K}) [\text{M}]\} = 0.2 \text{ с}$ (энергия активации принята равной прочности связи, 403.3 кДж/моль, см табл. 3), а предэкспоненциальный множитель $1.1 \times 10^{15} \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с})$ выбран по аналогии с диссоциацией NO , константа скорости которой имеет наибольший предэкспоненциальный множитель среди двухатомных молекул [26].

Напротив, окисление FeO молекулярным кислородом до FeO_2 (реакция (IV)) играет важную роль – эта реакция дает окисел железа, способный распадаться с образованием атомов железа при использованных температурах, $T < 2300 \text{ K}$. Константу скорости реакции (IV), как и в случае реакции (V), вычисляли на основе константы скорости обратной реакции и константы равновесия, которая была рассчитана на основе термодимических данных, представленных в табл. 3 и 4. Константа скорости обратной реакции была принята равной скорости взаимодействия O с FeO (реакция (-II)): $k_{-4} = 1.0 \times 10^{14} \text{ см}^3/(\text{моль} \times \text{с})$.

На рисунке 9 показаны температурные зависимости характерных времен основных процессов с участием атомов железа и его окислов при использованных экспериментальных условиях. Анализ выше представленной схемы превращений окислов с помощью данных, представленных на рис. 9, показывает, что распад FeO_2 является лимитирующим в циклах преобразования окислов железа. Образование FeO_4 , можно не учитывать, так как равновесие реакции его образования из FeO_2 сильно смещено в сторону FeO_2 (рис. 8). Из схемы и рис. 9 видно, что скорость распада FeO_2 совпадает с наблюдаемой скоростью выхода атомов Fe только на достаточно коротких временах, пока не включились вторичные процессы (~20 нс).

Обработка осциллограмм в пределах этого временного интервала дала константы скорости реакции (I) в пределе низких давлений, показанные на рис. 10. Константа скорости обратной реакции, рекомбинации, представлена на рис. 11. Константа скорости рекомбинации $\text{Fe} + \text{O}_2$, пересчитанная из константы скорости диссоциации представлена одной точкой – для середины температурного интервала. Как видно, наблюдается необычное поведение: с увеличением температуры константа рекомбинации сначала растет, а затем уменьшается.

Такое поведение можно объяснить конкуренцией двух факторов. С одной стороны, с ростом температуры входной барьер преодолевается легче и, следовательно, константа скорости увеличивается. С другой стороны, с увеличением температуры увеличивается энергия переходного комплекса и, как следствие, уменьшается время его жизни, так что столкновения с окружающими молекулами не успевают его стабилизировать и константа скорости снижается.

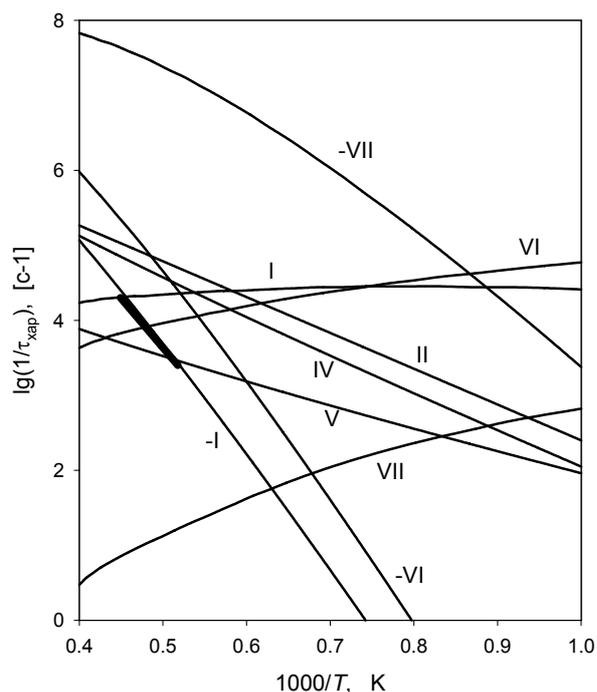


Рис. 9. Температурная зависимость характерных времен реакций, участвующих в превращениях окислов железа за отраженной ударной волной. Римские цифры соответствуют номерам реакций в тексте. Жирная линия представляет измеренную скорость распада FeO_2 . Полная концентрация и концентрация кислорода равны $[\text{M}] = 7.0 \times 10^{-6}$ и $[\text{O}_2] = 2.8 \times 10^{-8}$ моль/см³, соответственно.

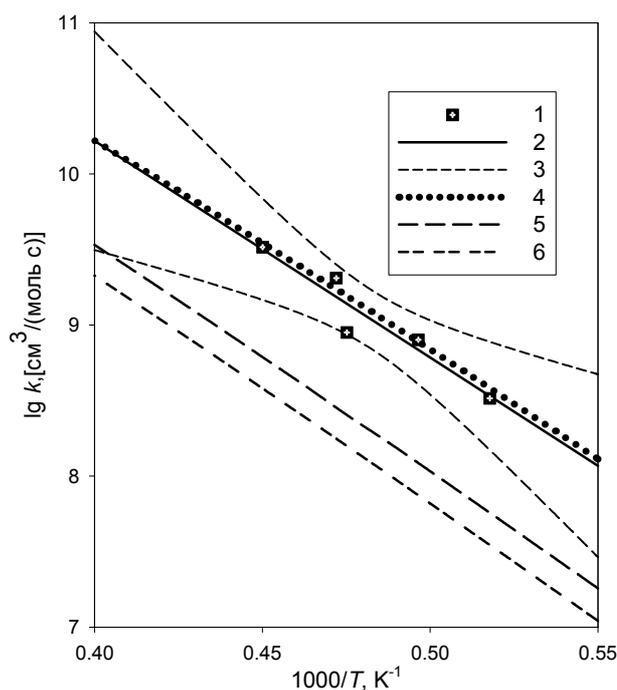


Рис. 10. Сравнение температурной зависимости константы скорости распада $\text{FeO}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{O}_2$, измеренной в настоящей работе, с расчетами в рамках теории РПКМ: (1) экспериментальные точки, (2) линейная регрессия, построенная методом наименьших квадратов, (3) границы 95% доверительного интервала, (4–6) расчеты по модели (см. текст).

Как отмечалось в предыдущем разделе, константа скорости рекомбинации имеет аномально большую величину, что можно объяснить наличием значительного числа электронно-возбужденных термов, вложенных в основной терм. Однако до настоящего времени, достоверных экспериментальных данных о молекулярных параметрах FeO_2 нет, а предсказания квантово-механических расчетов существенно зависят от метода вычислений.

На основе концепции вложенных термов с использованием молекулярных параметров FeO_2 , рассчитанных в [34, 35] (табл. 5), был выполнен расчет константы скорости диссоциации FeO_2 в пределе низких давлений. Расчеты проводили по формуле, предложенной в [46]

$$k_{0,1}(T) = \beta_c Z_{\text{EA}} RT \left[\sum M(i) (I_z(i)/I_z(0))^{0.5} N_i(E_{0,-1} - \Delta E(i) F_E(i) F_{\text{ад}}(i) F_{\text{анг}}(i)) \right] \times \exp(-E_{0,-1}/RT) \left[\sum M(i) Q_i(i) \exp(\Delta E(i)/RT) \right]^{-1}, \quad (11)$$

где β_c – коэффициент эффективности слабых столкновений, $Z_{\text{ЛД}}$ – частота газокинетических столкновений, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, $g(i)$ – статистический вес (мультиплетность) i -го электронного состояния, $I_z(i)/I_z(0)$ – отношение наименьших моментов инерции i -го и основного состояний, $N_i(E_{0,-1} - \Delta E(i))$ – плотность числа колебательных состояний для i -го состояния, $E_{0,-1}$ – высота барьера для реакции (-I), отсчитываемая от энергии основного состояния, $\Delta E(i)$ – энергия i -го состояния, отсчитываемая от основного уровня $F_E(i)$ – поправочный коэффициент для i -го состояния, $F_{\text{вр}}(i)$ – поправка на адиабатические вращения для i -го состояния, $F_{\text{анг}}(i)$ – поправка на ангармонизм для i -го состояния, $Q_i(i)$ – статистическая сумма для i -го состояния.

Таблица 5

Параметры, использованные при расчете константы скорости диссоциации FeO_2 в пределе низких давлений: мультиплетность терма, его энергия относительно основного состояния (кДж/моль), частоты колебаний (см^{-1}), произведение главных моментов инерции (ат. ед.) и отношение наименьших моментов инерции i -го и основного состояний

Оксид (OFeO)	
(0)	$M(i) = 3; \Delta E(i) = 0.0; \nu = 198, 1019, 910; (I_1 I_2 I_3)^{0.5} = 190; I_z(i)/I_z(0) = 1.0$
(1)	$M(i) = 3; \Delta E(i) = 2.9; \nu = 198, 1019, 910; (I_1 I_2 I_3)^{0.5} = 190; I_z(i)/I_z(0) = 1.0$
(2)	$M(i) = 5; \Delta E(i) = 4.8; \nu = 198, 1019, 910; (I_1 I_2 I_3)^{0.5} = 190; I_z(i)/I_z(0) = 1.0$
(3)	$M(i) = 5; \Delta E(i) = 41.0; \nu = 198, 1019, 910; (I_1 I_2 I_3)^{0.5} = 190; I_z(i)/I_z(0) = 1.0$
(4)	$M(i) = 1; \Delta E(i) = 77.2; \nu = 198, 1019, 910; (I_1 I_2 I_3)^{0.5} = 190; I_z(i)/I_z(0) = 1.0$
Пероксид ($\text{Fe}(\text{O}_2)$)	
(5)	$M(i) = 5; \Delta E(i) = 247; \nu = 426, 321, 838; (I_1 I_2 I_3)^{0.5} = 273; I_z(i)/I_z(0) = 2.7$
(6)	$M(i) = 7; \Delta E(i) = 277; \nu = 426, 321, 838; (I_1 I_2 I_3)^{0.5} = 273; I_z(i)/I_z(0) = 2.7$
(7)	$M(i) = 3; \Delta E(i) = 309; \nu = 426, 321, 838; (I_1 I_2 I_3)^{0.5} = 273; I_z(i)/I_z(0) = 2.7$
(8)	$M(i) = 1; \Delta E(i) = 345; \nu = 426, 321, 838; (I_1 I_2 I_3)^{0.5} = 273; I_z(i)/I_z(0) = 2.7$
Суперпероксид (FeOO)	
(9)	$M(i) = 5; \Delta E(i) = 287; \nu = 148, 523, 1122; (I_1 I_2 I_3)^{0.5} = 255; I_z(i)/I_z(0) = 0.9$
(10)	$M(i) = 3; \Delta E(i) = 326; \nu = 148, 523, 1122; (I_1 I_2 I_3)^{0.5} = 255; I_z(i)/I_z(0) = 0.9$
(11)	$M(i) = 7; \Delta E(i) = 361; \nu = 148, 523, 1122; (I_1 I_2 I_3)^{0.5} = 255; I_z(i)/I_z(0) = 0.9$

Примечания: Данные из [35]; величина входного барьера для рекомбинации $\text{Fe} + \text{O}_2 - 24.3$ кДж/моль; для удовлетворительного описания экспериментальных данных частоты состояния $i = 3$ были уменьшены до $\nu = 100, 300, 300$.

Как видно из рис. 11, расчеты с учетом только одного основного состояния (кривая 7) и даже всех состояний, представленных в табл. 5 (кривая б), дают заниженные значения константы скорости рекомбинации (диссоциации). Достичь удовлетворительного согласия между расчетом и экспериментом удалось, только существенно понизив колебательные частоты одного из низколежащих электронных состояний (кривая 5). На наш взгляд, это означает, что квантово-механические расчеты молекулярных параметров выполненные в [34, 35], не достаточно совершенны. Возможно, они не предсказывают всех состояний молекулы FeO_2 , в частности, состояний с линейной конфигурацией, которые вносят наиболее существенный вклад в плотность энергетических состояний молекулы FeO_2 .

Упрощенная схема процессов в системе $\text{Fe}-\text{O}_2$, не учитывающая восстановление окислов железа малыми концентрациями атомов кислорода и молекул CO , может быть представлена как:



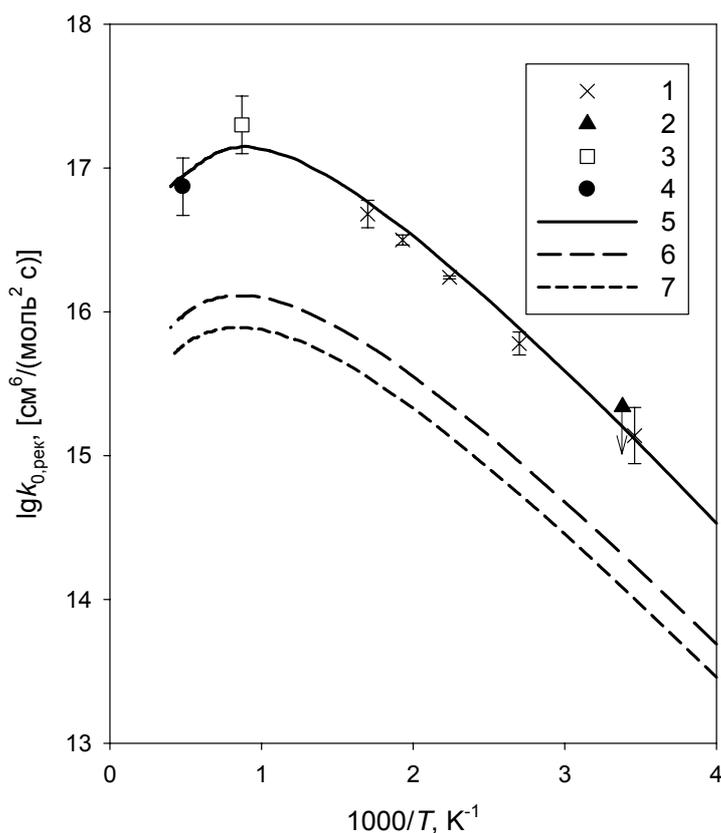


Рис. 11. Сравнение температурной зависимости константы скорости рекомбинации $\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}_2$, измеренной в настоящей работе, с имеющимися литературными данными и с расчетами в рамках теории РРКМ: (1) [8], (2) [16], (3) настоящая работа, (4) пересчитана из константы скорости обратной реакции, измеренной в настоящей работе, (5–7) расчеты по модели (см текст).

На основе проведенного выше анализа, можно рекомендовать следующие выражения для констант скорости этих реакций в интервале температур 1500–2500 К (энергии активации, в кДж/моль):

$$k_1(T) = 1.4 \times 10^{19} (T/1000)^{-4.24} \exp(-346.5/RT), \text{ см}^3 / (\text{моль} \times \text{с});$$

$$k_{-1}(T) = 2.5 \times 10^{18} (T/1000)^{-2.40} \exp(-24.3/RT), \text{ см}^6 / (\text{моль}^2 \times \text{с});$$

$$k_2(T) = 6.1 \times 10^{14} \exp(-91.9/RT), \text{ см}^3 / (\text{моль} \times \text{с});$$

$$k_4(T) = 7.6 \times 10^{13} (T/1000)^{-1.36} \exp(-80.8/RT), \text{ см}^3 / (\text{моль} \times \text{с});$$

$$k_5(T) = 7.7 \times 10^{11} (T/1000)^{-1.33} \exp(-44.5/RT), \text{ см}^3 / (\text{моль} \times \text{с});$$

$$k_6(T) = 9.6 \times 10^{17} (T/1000)^{-3.65} \exp(-9.0/RT), \text{ см}^6 / (\text{моль}^2 \times \text{с});$$

$$k_{-6}(T) = 3.5 \times 10^{21} (T/1000)^{-6.36} \exp(-377.0/RT), \text{ см}^3 / (\text{моль} \times \text{с}).$$

Хотя, как отмечалось выше, распад FeO_4 и обратная реакция $\text{FeO}_2 + \text{O}_2$ не играют существенной роли, так как концентрация FeO_4 очень мала, для полноты картины, представим константы скорости и для этих процессов:

$$k_7(T) = 5.8 \times 10^{15} (T/1000)^{-6.49}, \text{ см}^6 / (\text{моль}^2 \times \text{с});$$

$$k_{-7}(T) = 1.6 \times 10^{21} (T/1000)^{-8.08} \exp(-239.3/RT), \text{ см}^3 / (\text{моль} \times \text{с}).$$

5. Заключительные замечания

Таким образом, определены константы скорости взаимодействия атомов железа с молекулярным кислородом и оценены константы скорости обратных и сопутствующих процессов с участием атомов и окислов железа. Предложена модель, основанная на теории РРКМ и оценках термодинамических параметров, с помощью которой рассчитаны константы скорости указанных процессов. Наблюдается удовлетворительное согласие между рассчитанными и измеренными величинами.

Вместе с тем следует отметить, что моделирование процессов с участием окислов железа опирается на молекулярные параметры, рассчитанные квантово-механическими методами, и требуется дальнейшее усовершенствование модели, равно как и получение экспериментальных данных по затронутому кругу вопросов в более широком диапазоне экспериментальных условий.

Литература

1. Matsuda S. Gas Phase Homogeneous Catalysis in Shock Waves. II. The oxidation of carbon monoxide by oxygen in the presence of iron pentacarbonyl // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 57. No. 2. P. 807–812.
2. Haynes B.S., Wagner H.Gg. Soot formation // *Prog. Energy Combust. Sci.* 1981. V. 7. No. 4. P. 229–273.
3. Babushok V., Tsang W., Linteris G.T., and Reinelt D. Chemical limits to flame inhibition // *Combust. Flame.* 1998. V. 115. No. 4. P. 551–560.
4. Kellogg C.B. and Irikura K.K. Gas-phase thermochemistry of iron oxides and hydroxides: Portrait of a superefficient flame suppressant // *J. Phys. Chem. A.* 1999. V. 103. No. 8. P. 1150–1159.
5. Lissianski V.V., Maly P.M., Zamansky V.M., and Gardiner W.C. Utilization of iron additives for advanced control of NO_x emissions from stationary combustion sources // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V. 40. No. 15. P. 3287–3293.
6. Plane J.M.C. Atmospheric chemistry of meteoric metals // *Chem. Rev.* 2003, V. 103. No. 12. P. 4963–4984.
7. Helmer M., Plane J.M.C. Kinetic study of the reaction between Fe and O₃ under mesospheric conditions // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1994. V. 90. No. 1. P. 31–37.
8. Helmer M., Plane J.M.C. Experimental and theoretical study of the reaction Fe + O₂ + N₂ = FeO₂ + N₂ // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1994. V. 90. No. 1. P. 395–401.
9. Rollason R.J. and Plane J.M.C. The reactions of FeO with and O₃, H₂, H₂O, O₂, and CO₂ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. V. 2. P. 2335–2343.
10. Rosenberg C.W., Wray J.K.L. Shock tube studies on Fe(CO)₅ + O₂: 11-μ FeO emission and kinetics // *J. Quant. Spectroscop. Radiat. Transfer.* 1972. V. 12. No. 4. P. 531–547.
11. Fontijn A. and Kurzius S.C. Tubular fast-flow reactor studies at high temperatures. 1. Kinetics of the Fe/O₂ reaction at 1600 K // *Chem. Phys. Lett.* 1972. V. 13. No. 5. P. 507–510.
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. Смирнов В.Н. Распад летучих металлосодержащих соединений и реакции продуктов их распада. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1979. 142 с.
14. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник/Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978.
15. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Элементы Zn, Cu, Fe, Co, Ni и их соединения // <http://www.chem.msu.su/rus/tsiv/welcome.html>.
16. 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.

17. Parnis J.M., Mitchell S.A., Hackett P.A. Transition metal atom reaction kinetics in the gas phase: association and oxidation reactions of $^7\text{S}_3$, chromium atoms // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. No. 21. P. 8152-8169.
18. 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.
19. Millikan R.C. and White D.R. Systematics of Vibrational Relaxation // *J. Chem. Phys.* V. 39. No. 11. P. 3209–3213.
20. Baulch D.L., Bowman C.T., Cobos C.J., et al., Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2005. V. 34. No. 3. P. 757–1397.
21. Giesen A., Woiki D., Herzler J., and Roth P. Oxidation of Fe atoms by O_2 based on Fe- and O-concentration measurements // *Proc. 29th Int. Symp. on Combust. Pittsburg*, 2002. P. 1345–1352.
22. Self D.E. and Plane J. M. C. A kinetic study of the reactions of iron oxides and hydroxides relevant to the chemistry of iron in the upper mesosphere // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. V. 5. No. 7. P. 1407–1418.
23. Chestakov D.A., Parker D.H., and Baklanov A.V. Iron monoxide photodissociation // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. No. 8. P. 4302–4304.
24. Ferguson F.T., Nuth J. A. III, and Johnson N. M. Thermogravimetric measurement of the vapor pressure of iron from 1573 K to 1973 K // *J. Chem. Eng. Data.* 2004. V. 49. No. 3. P. 497–501.
25. Luther K. and Troe J. // Weak collision effects in dissociation reactions at high temperatures // *17th Int. Symp. on Combustion. Pittsburgh*, 1978. P. 535–542.
26. NIST Chemical Kinetics Database Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.4.2 Data Version 2009.01/http://www.kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp.
27. 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.
28. Smith I.W.M. The role of electronically excited states in recombination reactions // *Int. J. Chem. Kinet.* 1984. V. 16. No. 4. P. 423–443.
29. Cobos C.J., Hippler H., Troe J. Falloff curves of the recombination reaction $\text{O} + \text{SO} + \text{M} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{M}$ in a variety of bath gases // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. No. 9. P. 1778–1783.
30. Dove J.E., Hippler H., Troe J. Direct study of energy transfer of vibrationally highly excited CS_2 molecules // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. No. 4. P. 1907–1919.
31. Cao Z., Duran M., and Solà M. Low-lying electronic states and molecular structure of FeO_2 and FeO_2^- // *Chemical. Phys. Lett.* 1997. V. 274. Nos. 5–6. P. 411–421.
32. García-Sosa A.T. and Castro M. Density functional study of FeO_2 , FeO_2^+ , and FeO_2^- // *Intern. J. Quant. Chem.* 2000. V. 80. No. 3. P. 307–319.
33. 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.
34. Gutsev G.L., Khanna S.N., Rao B.K., and Jena P. Electronic structure and properties of FeO_n and FeO_n^- Clusters // *J. Phys. Chem. A.* 1999. V. 103. No. 29. 5812–5822.
35. Gutsev G.L., Rao B.K., and Jena P. Systematic study of oxo, peroxy, and superoxy isomers of 3d-metal dioxides and their anions // *J. Phys. Chem. A.* 2000. V. 104, No. 51. 11961–11971.
36. Ахмадов У.С., Заслонко И.С., Смирнов В.Н. Механизм и кинетика взаимодействия атомов Fe, Cr, Mo, и Mn с молекулярным кислородом // *Кинетика и катализ.* 1988. Т. 29. № 2. С. 291–297.
37. Hildenbrand D.L. Thermochemistry of molecular FeO , FeO^+ , and FeO_2 // *Chem. Phys. Letters.* 1975. V. 34. No. 2. P. 352–354.
38. Schröder D., Fiedler A., Schwarz J., and Schwarz H. Generation and characterization of the anionic, neutral, and cationic iron dioxygen adducts $[\text{FeO}_2]$ in the gas phase // *Inorg. Chem.* 1994. V. 33. No. 22. P. 5094–5100.

39. Abramowitz S., Aquista N., Levin I.W. Infrared spectra of matrix isolated FeO₂: Evidence for a cyclic iron–oxygen complex // *Chem. Phys. Lett.* 1977. V. 50. No. 3. P. 423–426.
40. Chang S., Blyholder G., Fernandez J. Iron–oxygen interactions in an argon matrix // *Inorg. Chem.* 1981. V. 20. No. 9. P. 2813–2817.
41. Серебренников Л.В. ИК-спектры продуктов реакции атомов железа с кислородом в матрице // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2, Химия.* 1988. Т. 29. № 5. С. 451–455.
42. Fanfarillo M., Downs A.J., Greene T.M., and Almond M.J. Photooxidation of matrix-isolated iron pentacarbonyl. 2. binary iron oxide reaction products and the overall reaction mechanism // *Inorg. Chem.* 1992. V. 31, No. 13. 2973–2979.
43. Chertihin G.V., Saffel W., Yustein J.T., Andrews L., Neurock M., Ricca A., and Bauschlicher C.W., Jr. Reactions of laser-ablated iron atoms with oxygen molecules in condensing argon. infrared spectra and density functional calculations of iron oxide product molecules // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. No. 13. P. 5261–5273.
44. Andrews L., Chertihin G.V., Ricca A., and Bauschlicher C.W., Jr. Reactions of laser-ablated iron atoms with oxygen molecules: matrix infrared spectra and density functional calculations of OFeO, FeOO, and Fe(O₂) // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. No. 2, P. 467–470.
45. Gong, Y., Zhou M., and Andrews L., Formation and characterization of the photochemically interconvertible side-on and end-on bonded dioxygen–iron dioxide complexes in solid argon // *J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 111. No. 47. 12001–12006.
46. Quack M., Troe J. Unimolecular reactions and energy transfer of highly excited molecules. reaction kinetics. Specialist periodical reports / Eds. Ashmore P.O., Donovan R.J. L.: The Chemical Society, 1977. V. 2. Ch. 5. P. 175.
47. Merer A.J. Spectroscopy of the diatomic 3d transition metal oxides // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1989. V. 40. P. 407–438.
48. Jacobsont D.B. and Freiser B.S. Transition-metal cluster ions in the gas phase. Oxide chemistry of dimeric and trimeric clusters containing iron and cobalt // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. V. 108. No. 1. P. 27–30.
49. Reilly N.M., Reveles J.U., Johnson G.E., Khanna S.N., and Castleman A.W., Jr. Experimental and theoretical study of the structure and reactivity of Fe₁₋₂O_{≤6}⁻ clusters with CO // *J. Phys. Chem. A* 2007. V. 111. No. 20. P. 4158–4166.
50. Wu H., Desai S.R., and Wang L-S. Observation and photoelectron spectroscopic study of novel mono- and diiron oxide molecules: FeO_y⁻ (y = 1–4) and Fe₂O_y⁻ (y = 1–5) // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 5296–5301.
51. Левич В.Г. Введение в статистическую физику. М.: ГИТТЛ, 1954, 528с.
52. Schröder D. Gaseous Rust: Thermochemistry of neutral and ionic iron oxides and hydroxides in the gas phase // *J. Phys. Chem. A* 2008. V. 112. No. 50. P 13215–13224.