

В.В. Зуев, Ю.Н. Пономарев

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА РЕАКЦИИ ОЗОНА И МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ И АТМОСФЕРЕ

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

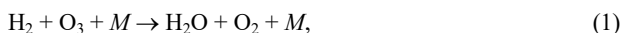
Поступила в редакцию 15.11.99 г.

Выполнены расчеты временных ходов концентрации H_2O в реакции озона с молекулярным водородом в трехкомпонентной смеси с буферным газом азотом. Показано, что при константе реакции $3 \cdot 10^{13} \exp(-3000/T) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ и соотношении парциальных давлений трехкомпонентной смеси $H_2:O_3:N_2 = 1:1:10000$ и общем давлении 1 атм время реакции увеличивается до 1,5 с, а выход молекул H_2O достигает $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Предложено в эксперименте использовать изотопную молекулу озона $^{18}O_3$. В этом случае уверенная регистрация $H_2^{18}O$ может быть осуществлена любым спектрометром с чувствительностью не менее 10^{-6} см^{-1} .

Введение

Влияние молекулярного водорода, выделяющегося из литосферы, на тропосферный и стратосферный озон рассматривалось в [1, 2], причем выводы авторов этих работ противоположны.

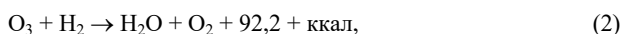
В [1] обсуждается гипотеза, согласно которой выделяемый литосферой молекулярный водород может приводить к уменьшению концентрации озона из-за газофазной реакции



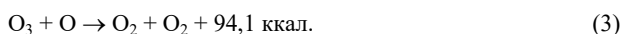
в ходе которой на высотах расположения озонового слоя образуется избыточная концентрация водяного пара. (M – нейтральная молекула, например N_2). Этот водяной пар приводит к формированию облаков в стратосфере, в частности полярных стратосферных облаков (ПСО).

В модельных расчетах, выполненных в [2], установлено, что выход молекулярного водорода и его проникновение в верхнюю атмосферу приводят к его самовоспламенению на высотах ~ 120 км с последующим, практически полным, выгоранием в интервале высот 165–200 км. При сгорании водорода образуется водяной пар, опускающийся вниз и конденсирующийся в слое на высоте ~ 85 км в льдинки, формирующие серебристые облака. При горении молекулярного водорода образуется атмосферный кислород, который, реагируя с молекулярным кислородом, превращается в озон. Мощность этого источника озона пропорциональна концентрации водорода у поверхности Земли, и этот источник, по мнению авторов [2], является доминирующим.

В системе рассматриваемых авторами цепных реакций, так же как и в [1], учитывается реакция стока озона



для которой авторами взята константа скорости, равная константе скорости реакции:



Авторы [2] полагают, что эти константы могут иметь близкие значения из-за сходства характера этих реакций и совпадения величин теплового эффекта реакции.

Учитывая важность этой реакции как для обоснования гипотезы, обсуждаемой в [1], так и для моделирования цепи реакций в [2], вопрос об определении ее константы является актуальным.

В настоящей работе выполнены оценки возможностей измерения этой реакции современными методами молекулярной спектроскопии и предлагаются схема и методика эксперимента.

Модельная смесь

В качестве модельной смеси, для которой будут сделаны расчеты эффективности абсорбционных спектроскопических методов, рассмотрена трехкомпонентная смесь $O_3 + H_2 + N_2$ при равном содержании O_3 и H_2 , концентрации которых намного меньше концентрации буферного газа N_2 .

Для уверенной регистрации образующихся в результате реакции типа (1) или (2) молекул H_2O целесообразно использовать изотопную молекулу $^{18}O_3$. В этом случае на результат измерений не будет влиять выделение $H_2^{16}O$, сорбированной на внутренних поверхностях поглощающих ячеек, а также паров $H_2^{16}O$, всегда содержащихся в виде малой примеси в баллонах с N_2 или другими буферными газами.

Для того чтобы оценить характерное время протекания реакции H_2 и O_3 в трехкомпонентной газовой смеси, был рассчитан временной ход концентрации H_2O с константой реакции k (2), которое использовалось авторами [2] при моделировании, т.е. для $k = 3 \cdot 10^{13} \exp(-3000/T) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, где T – температура газа. При $C_{O_3} = C_{H_2}$ изменение концентрации каждого из газов (например, O_3) описывается согласно [3] уравнением

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = -k C_{O_3}^2, \quad (4)$$

а возрастание концентрации H_2O (продукта реакции) – выражением

$$C_{H_2O}(t) = C_{O_3}^0 (kt C_{O_3}^0) / (kt C_{O_3}^0 + 1), \quad (5)$$

где $C_{O_3}^0 = C_{O_3}(t=0)$.

Для бинарной смеси $O_3:H_2$ при $T = 293$ К и парциальном давлении каждого из газов, равном 10 торр, уже через $t = 10$ мкс исходные продукты успевают прореагировать практически полностью. Концентрация появившихся молекул H_2O достигает значения $\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (рис. 1, а).

Для случая, когда H_2 и O_3 являются малыми примесями в нейтральном газе, например азоте, время протекания реакции увеличивается. График нарастания концентрации H_2O в трехкомпонентной смеси $H_2:O_3:N_2$ при соотношении парциальных давлений 1:1:10000 и общем давлении 1 атм приведен на рис. 1, б. Время, за которое исходные вещества практически полностью прореагируют, увеличивается до 1,5 с, а концентрация молекул H_2O к этому моменту времени достигает $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. За это время процессы взаимодействия озона с поверхностью не успевают заметно изменить его концентрацию [4] и, по-видимому, их влиянием на ход реакции можно пренебречь.

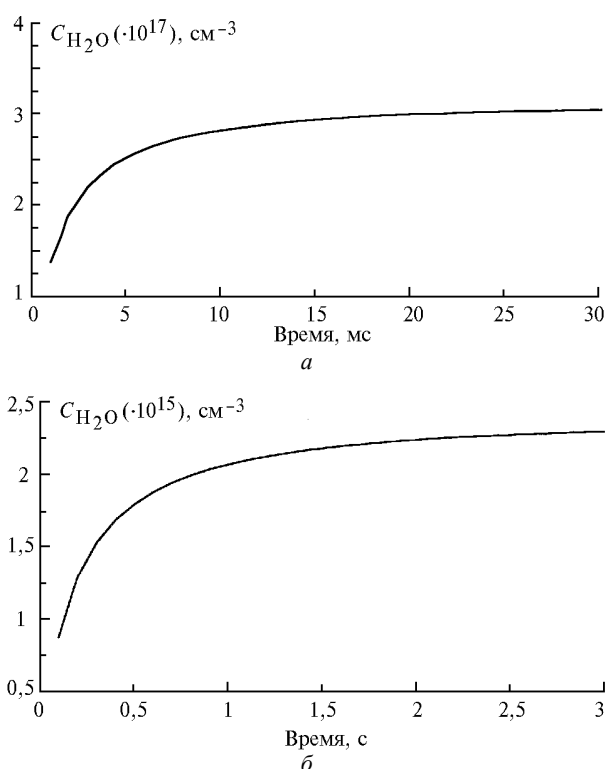


Рис. 1. Кинетика нарастания концентрации молекул H_2O : а – в бинарной смеси $O_2:H_2$ (1:1) при общем давлении 20 торр; б – в тройной смеси $O_3:H_2:N_2$ (1:1:10000) при общем давлении 760 торр

Из рис. 1, б видно, что при регистрации времени нарастания кинетики H_2O в тройной смеси с малыми концентрациями H_2 и O_3 относительно концентрации буферного газа можно уточнить значение константы реакции молекул H_2 и O_3 . Измерения целесообразно проводить на интервале времени от 0 до нескольких секунд, при этом типичное значение концентрации образующегося H_2O имеет величину $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Характеристики спектра и аппаратная реализация эксперимента

Для того чтобы выбрать абсорбционный спектроскопический метод, пригодный для измерений временного

хода концентрации $H_2^{18}O$, оценим типичные значения коэффициентов поглощения $H_2^{18}O$ для различных спектральных диапазонов при концентрации молекул водяного пара $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в воздухе, давление которого 1 атм.

Для наиболее интенсивной полосы $H_2^{18}O$ 010 типичные значения интенсивностей отдельных колебательно-вращательных линий вблизи центра полосы составляют $\sim 3 \text{ см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$ [5]. Тогда для давления $p_{H_2O} \sim 4 \cdot 10^{-5} \text{ атм}$ и полуширины линии $\sim 0,1 \text{ см}^{-1}$ коэффициент поглощения в центре линии достигает $\chi = 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Для полос типа 001 и 100 коэффициент поглощения на 1–2 порядка меньше, т.е. для той же концентрации $H_2^{18}O$ он составляет $\sim 10^{-5} \text{ см}^{-1}$. На рис. 2 приведены фрагменты спектра поглощения молекул $H_2^{16}O$ и $H_2^{18}O$ в полосах 010 и 001. Эти рисунки иллюстрируют возможность выделения линии $H_2^{18}O$, практически не перекрывающейся с линиями поглощения основного изотопа в обоих спектральных интервалах.

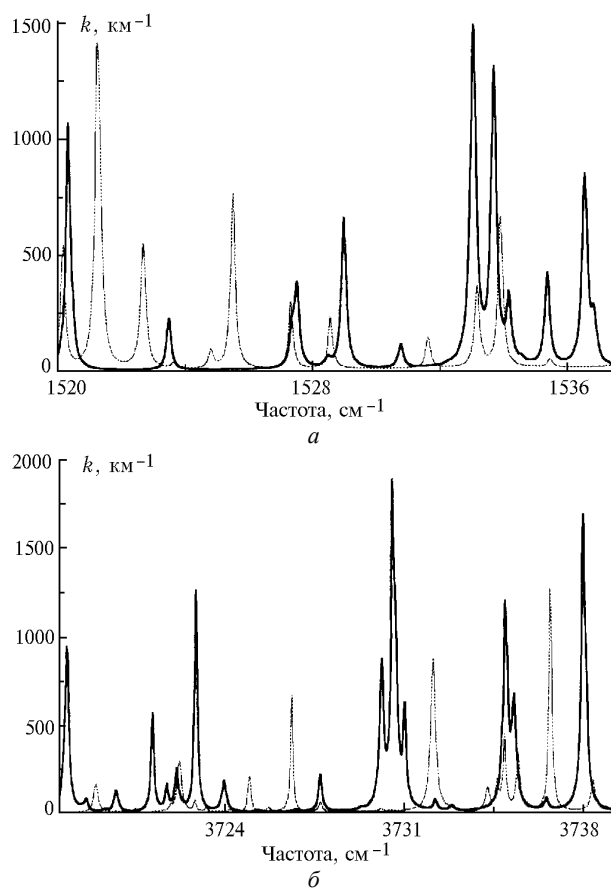


Рис. 2. Спектры поглощения $H_2^{18}O$ (сплошная линия) и $H_2^{16}O$ (штриховая), синтезированные по данным атласа HITRAN-96 при давлении воздуха 1 атм и парциальном давлении H_2O 10^{-3} атм

Заключение

Приведенные выше оценки показывают, что для регистрации кинетики процесса образования молекулы $H_2^{18}O$ в смеси $H_2:^{18}O_3:N_2$ пригоден любой абсорбционный спектрометр, обеспечивающий чувствительность не хуже 10^{-6} см^{-1} и позволяющий провести измерения на временном интервале до 1–3 с (для состава смеси

$\text{H}_2^{18}\text{O}_3:\text{N}_2 = 1:1:10000$) с интервалом между отдельными измерениями 0,1–0,2 с. В частности, можно использовать диодный лазер, настроенный на частоту линии поглощения H_2^{18}O , с поглощающей ячейкой [6] или оптико-акустическим детектором [7].

Для констатации итогового результата реакции (1), т.е. определения равновесной концентрации H_2^{18}O , можно использовать Фурье-спектрометр, описанный, например, в [4], который позволяет одновременно регистрировать спектр поглощения исходного компонента $^{18}\text{O}_3$ и спектр образующегося H_2^{18}O . Однако предпочтительнее использовать лазерный спектрометр с непрерывным или импульсно-периодическим лазером и поглощающей кюветой небольшого объема, в которой проще регулировать и контролировать температуру и состав газа.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность руководителю гранта академику В.Е. Зуеву за постоянное внимание к работе, а также

О.Ю. Никифоровой и К.М. Фирсову за помощь в подготовке иллюстративного материала.

Финансовая поддержка оказана Российским фондом фундаментальных исследований (грант РФФИ 98-05-64267).

1. Сывороткин В.Л. // Природа. 1993. № 9. С. 35–45.
2. Николаев Ю.А., Фомин П.А. // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33. № 4. С. 3–13.
3. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. // Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука. 1974. 558 с.
4. Plateaux J.J., Barbe A., Delahaigie A. // Spectrochimica Acta. 1995. V. 51A. N 7. P. 1153–1169.
5. Toth R.A. // J. Opt. Soc. Amer. B. 1992. N 9. N 4. P. 462–482.
6. Mihalcea R.M., Webber M.E., Baer D.S., Hanson R.K., Feller G.S., Chapman W.B. // Appl. Phys. B. 1998. V. 67. P. 283–288.
7. Sigrist M.W. // Air monitoring by laser photoacoustic spectroscopy. Air monitoring by spectroscopic techniques / Ed. M.W. Sigrist. J. Willey and Sons. Inc. New York; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore, 1994. P. 163–238.

V.V. Zuev, Yu.N. Ponomarev. Spectroscopic Diagnostics of Ozone-hydrogen Reaction in Gas Mixture and Atmosphere.

Temporal behavior of H_2O concentration in the reaction of ozone with molecular hydrogen in the three-component mixture with nitrogen is calculated. It is shown, that for the reaction constant of $3 \cdot 10^{13} \exp(3000/T) \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ and partial pressures relation between the three components in the mixture $\text{H}_2:\text{O}_3:\text{N}_2 = 1:1:10000$ at general pressure of 1 atm, the time of the reaction increases up to 15 s and the resulting amount of H_2O reaches $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. The use of the isotopic molecule of the ozone $^{18}\text{O}_3$ in the experiment is suggested. It is possible in this case to record the H_2^{18}O with any spectrometer with the sensitivity better than 10^{-6} cm^{-1} .