

МЕХАНИЗМ МНОГОСТАДИЙНОГО ЗАХВАТА N_2O_5 НА ПОКРЫТИИ ИЗ МЕТАНОВОЙ САЖИ© 2022 г. В. В. Зеленов^{1*}, Е. В. Апарина¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: v.zelenov48@gmail.com

Поступила в редакцию 28.01.2022;
после доработки 16.02.2022;
принята в печать 21.02.2022

Исследован захват N_2O_5 на сажевом покрытии при $T = 255$ и 298 К в диапазоне концентраций $[N_2O_5] = 1.3 \cdot 10^{12} - 3.3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ с использованием проточного реактора с подвижной вставкой и масс-спектрометрической регистрацией. Получена серия зависимостей коэффициента захвата от времени экспозиции покрытия к газу-реагенту в указанном диапазоне концентраций. В рамках ленгмюровского представления адсорбции предложен механизм многостадийного захвата, который объясняет сложную временную зависимость коэффициента захвата и форму его зависимости от концентрации. На базе предложенного механизма из аналитического описания экспериментальных данных получен ряд элементарных параметров, позволяющих моделировать величину коэффициента захвата при произвольных концентрациях N_2O_5 и температуре.

Ключевые слова: химия тропосферы, N_2O_5 , метановая сажа, механизм захвата, коэффициент захвата, коэффициент Ленгмюра, теплота адсорбции, константа скорости реакции, энергия активации.

DOI: 10.31857/S0207401X22120111

ВВЕДЕНИЕ

Окислы азота NO_x играют немаловажную роль в физико-химических процессах земной атмосферы. Один из тропосферных окислителей, а именно N_2O_5 , образуется по реакциям $NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$ и $NO_3 + NO_2 \leftrightarrow N_2O_5$. Вторая реакция является обратимой, при этом константа равновесия смещается в сторону образования N_2O_5 при понижении температуры. Натурные измерения относительных концентраций N_2O_5 вблизи поверхности дают следующие их значения: 50–100 ppt (1 ppt = 10^{-12}) над Арктикой в зимний период и до 3.8 ppb (1 ppb = 10^{-9}) над загрязненными регионами континентов [1]. Основными путями стока N_2O_5 являются: прямой (гидролиз на капельках облаков) и не прямой, связанный с убылью NO_2 или NO_3 , а также захват N_2O_5 на твердом атмосферном аэрозоле различного состава [1].

Средняя масса аэрозоля в тропосфере составляет $4.6 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$. При этом на долю органической фракции приходится около 27%, большей частью которой является углерод [2]. Глобальная эмиссия углерода составляет $\sim 9 \text{ Тг}$ в год [3], а средняя концентрация субмикронных частиц углерода в воздухе оценивается в $0.6 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ [4, 5]. В основном углеродный аэрозоль образуется в результате функ-

ционирования различных технических устройств, в которых используется горение топлив, а также от сельскохозяйственной деятельности и лесных пожаров.

Данные лабораторных измерений реакционного захвата N_2O_5 на ряде неорганических субстратов, имитирующих тропосферный аэрозоль, показали, что эффективность таких процессов зависит от природы аэрозольных частиц, влажности (RH) и температуры. При захвате N_2O_5 на компонентах морской соли и других модельных субстратах значения коэффициентов захвата γ находятся в пределах 0.02–0.0002; для черного углерода $\gamma \approx 0.005$ [6]. Коэффициент захвата зависит от концентрации газофазного реагента и растет с увеличением относительной влажности [1, 7].

В литературе имеется всего несколько работ по исследованию захвата N_2O_5 на покрытии из сажи ряда углеводородов, а также на частичках элементарного углерода с использованием различных методик [8–12].

В работе [8] исследовался захват N_2O_5 на покрытии из частиц древесного угля. В отсутствие воды наблюдалась физсорбция с последующей окислительно-восстановительной реакцией и образованием NO в качестве продукта. С увеличе-

нием влажности возрастает роль гидролиза с образованием азотной кислоты на поверхности.

В работе [9] исследовали захват N_2O_5 на покрытии из сажи горения метана и пропана. Установлена временная зависимость коэффициента захвата с его начальным значением $\gamma_0 = 0.016$ (в расчете на геометрическую поверхность) и стационарной величиной $\gamma_{ss} = 6 \cdot 10^{-3}$ спустя 10 мин. С использованием смоговой камеры в условиях, близких к естественным, исследован захват N_2O_5 в присутствии NO_2 на покрытии из электроискровой сажи при относительной влажности $RH = 50\%$. Из анализа временного профиля продуктов сделана оценка коэффициента захвата N_2O_5 : $\gamma = 4 \cdot 10^{-5}$, с образованием азотной кислоты, не зависящая от времени взаимодействия.

В работе [11] исследовали захват N_2O_5 на покрытии из сажи горения гексана. Установлена временная зависимость коэффициента захвата с его начальным значением $\gamma_0 = 0.1$ и стационарной величиной $\gamma_{ss} = 3 \cdot 10^{-2}$ при $[N_2O_5] = 1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ в расчете на геометрическую поверхность. Установлено, что коэффициент стационарного захвата γ_{ss} обратно пропорционален концентрации N_2O_5 при $[N_2O_5] < 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и не зависит от $[N_2O_5]$ выше этой пороговой концентрации.

В работе [12] исследован времязависимый захват N_2O_5 на покрытии из метановой сажи в диапазоне концентраций газа-реагента $1 \cdot 10^{12} - 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Сделана оценка соотношения реакционной и адсорбционной составляющих в общем процессе захвата. В качестве единственного газофазного продукта захвата зарегистрирован NO . При этом образование NO количественно соответствует $\sim 60\%$ израсходованного N_2O_5 . По форме зависимости коэффициента начального захвата от концентрации N_2O_5 сделан вывод о механизме захвата через последовательность элементарных стадий, включающих обратимую адсорбцию, образование поверхностного комплекса и его последующий мономолекулярный распад.

Цель данной работы состояла в поиске аналитического представления коэффициента захвата N_2O_5 на покрытии из свежей метановой сажи во всем временном диапазоне процесса захвата, начиная от его начального и до стационарного значения. Это позволит количественно предсказывать эволюцию процесса захвата N_2O_5 аэрозольными сажевыми частицами в реальных условиях тропосферы при произвольных температурах и концентрациях N_2O_5 и использовать эти данные в современных математических моделях захвата газов-реагентов на поверхности жидкостей и твердых тел [13–17].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Химический реактор. Захват N_2O_5 исследовали в проточном реакторе с подвижной вставкой и нанесенным на нее пленочным сажевым покрытием [18]. Реактор сопряжен с масс-спектрометром высокого разрешения с электронной ионизацией. Диапазон энергии ионизирующих электронов можно варьировать от 50 до нескольких эВ при разбросе в 0.1 эВ. Ионизация при пониженной энергии электронов позволяет идентифицировать продукты реакции на масс-спектральных линиях, которые при рутинном масс-спектральном анализе при 70 эВ являются суперпозицией масс-спектральных пиков как исходного газа-реагента, так и продуктов.

Основной поток гелия (чистоты 99.99%) протекает через термостатированную ампулу, заполненную кусочками тефлоновых капилляров и замороженной на них N_2O_5 , а затем — через цилиндрический стеклянный реактор внутренним диаметром $d_R = 1.3 \text{ см}$ с линейной скоростью $u = 80 - 260 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ при суммарном давлении в реакторе $p = 1.3 - 3.0 \text{ Торр}$ и регулируемый вентиль откачки. Все внутренние поверхности реактора и вентиля покрыты тефлоновой пленкой марки Teflon FEP. Тонкий центральный стержень из нержавеющей стали внешним диаметром $d_r = 0.2 \text{ см}$ и максимальной длиной $L = 50 \text{ см}$ с сажевым покрытием можно перемещать вдоль оси трубки реактора из компенсирующего объема в зону контакта с газом-реагентом с помощью внешнего магнита. Через этот компенсирующий объем подается дополнительный поток гелия, во избежание неконтролируемого диффузного потока N_2O_5 из зоны реакции в этот объем. Все потоки измеряются расходомерами с точностью $0.1 \text{ см}^3 \text{ Торр} \cdot \text{с}^{-1}$. Отбор пробы в масс-спектрометр проводится в виде молекулярного пучка через отверстие диаметром 0.35 мм в вершине напускного конуса, расположенного соосно с внешней трубкой реактора. Для проведения экспериментов при пониженной температуре реактора были изготовлены две металлические кюветы, заполняемые охлаждающей смесью $NaCl/H_2O$ и охватывающие область трубки реактора и компенсирующего объема.

Реагент N_2O_5 приготавливали заранее в статических условиях по реакции $O_3 + NO_2 \rightarrow NO_3 + O_2$, $NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5$, затем перемораживали в ампулу криостата при медленной прокачке потоком гелия и хранили при температуре ампулы (178 K). Подача газа-реагента в реактор производится при пропускании постоянного потока He через ампулу криостата. Концентрацию N_2O_5 в реакторе изменяли за счет изменения либо температуры криостата, либо потока He через него. Основным побочным реагентом была двуокись азота, вклад потока которой в поток N_2O_5 составлял около 5%.

В качестве источника сажи использовали лабораторную горелку, присоединенную к газовой магистрали. Металлический стержень располагали на расстоянии 15–17 см от основания пламени при постоянном вращении стержня вручную. Наибольшая масса навески сажи не превышала предельную величину плотности сажевого покрытия: $\rho_{max} \approx 350 \text{ мкг см}^{-2}$, выше которой необходимо учитывать пористость покрытия [11]. Удельную поверхность сажи определяли экспериментально по методу BET (Brunnauer–Emmett–Teller) [19]. При диффузионном горении метана и в наших условиях нанесения удельная поверхность сажи составляет $S_{spec} = (40 \pm 10) \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [20]. Определение S_{spec} проводилось в тех же условиях, что и при нанесении сажи на металлический стержень.

Стандартизация нанесения сажевого покрытия чрезвычайно важна, поскольку величина удельной поверхности зависит не только от исходного топлива, но и от степени его обогащения и температуры пламени. Так, для одних и тех же топлив в литературе приводятся различные величины удельной поверхности: $(15 \pm 1) \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ для сажи пламени гексана, декана и бензола независимо от вида топлива [21]; (260 ± 40) , (175 ± 25) и $(120 \pm 20) \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ для саж обогащенного пламени гексана, толуола и керосина, соответственно [22]; от 20 до $80 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ для сажи пиролиза метана, бензола и толуола в зависимости от температуры пламени и концентрации в потоке газа-носителя [23].

Процедура измерения и обработка данных. Измерение интенсивностей ионных токов проводили в режиме механической модуляции молекулярного пучка и синхронного счета ионов с минимальным временем накопления 5 с. Калибровку масс-спектрометра по NO₂ проводили при напуске его измеряемого потока в гелии и измеряемом полном давлении в реакторе. Измерение интенсивности ионного тока NO₂ на линии с $m/z = 46$ проводили при значении энергии ионизирующих электронов $E_e = 10.6 \text{ эВ}$. Измерение при этом значении E_e полностью исключает вклад диссоциативной ионизации из N₂O₅, поскольку эта энергия меньше суммы энергии ионизации NO₂ (9.78 эВ) и энергии разрыва связи NO₂–NO₃ в N₂O₅ (0.96 эВ).

Абсолютную концентрацию N₂O₅ в реакторе определяли на основании уравнения

$$[\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{w_{\text{He}}}{(w_{\text{He}} + w_{\text{He ad}})} \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_5}(T)}{p_a} p n_L, \quad (1)$$

где w_{He} – массовый поток гелия через ампулу с замороженной N₂O₅; $(w_{\text{He}} + w_{\text{He ad}})$ – сумма массовых потоков гелия через ампулу криостата и компенсирующий объем; p_a – давление в ампуле криостата; p – давление в реакторе; n_L – число

Лошмидта; $p_{\text{N}_2\text{O}_5}(T)$ – парциальное давление N₂O₅ при температуре криостата [24]. Массовый поток гелия через ампулу криостата был достаточно малым, чтобы время его прохождения через ампулу многократно превышало характерное время диффузионного перемешивания паров N₂O₅ в объеме ампулы.

При наших скоростях потока и давлении в реакторе кинетика гетерогенного расхода газопазного реагента М на центральном стержне описывается уравнением первого порядка:

$$-\frac{d}{dt_c} [M(t_c, t)] = k_w(t) [M(t_c, t)], \quad (2)$$

где $[M]$ – концентрация газа-реагента; $t_c = [0, \Delta L/u]$ – время контакта реагента с покрытием на стержне, введенном в реактор на длину ΔL ; u – средняя скорость потока газа-носителя гелия; t – время экспозиции покрытия к потоку газа-реагента, в ходе которого изменяются реакционные характеристики покрытия. Константа скорости гетерогенной реакции, k_w , выражается через кинетический, k_w^k , и диффузионный, k_w^d , пределы:

$$1/k_w = 1/k_w^k + 1/k_w^d, \quad k_w^k = (\gamma c_M/4)(S_{ef}/V_R), \\ k_w^d = 4K(\rho) D_M/d_R^2.$$

Здесь $\rho = d_r/d_R$; $K(\rho = 0.15) = 1.7$ [25] – безразмерная константа; c_M – среднеарифметическая скорость молекул М при данной температуре; D_M – коэффициент диффузии молекул М в гелии; S_{ef} – эффективная площадь покрытия в зоне реакции при выдвигании стержня на длину ΔL ; V_R – объем реактора, соответствующий этой же длине.

При $(d_r/d_R) \ll 1$ для сажевого покрытия, поверхность которого определяется эффективной площадью, выраженной через массу навески и удельную поверхность, величина k_w^k определяется уравнением

$$k_w^k \approx (\gamma c_M S_{spec} \rho_m / d_R) (d_r / d_R), \quad (3)$$

где $S_{spec} = 40 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ – удельная поверхность сажи [20], ρ_m – масса сажи на единицу площади стержня. Во всех экспериментах выполнялось условие $k_w^d \gg k_w^k$, и можно считать, что $k_w \approx k_w^k$. Характерное время контакта $t_c \leq 0.13 \text{ с}$ существенно меньше минимального времени (5 с) интегрирования интенсивности сигнала масс-спектрального пика. На этом основании возможно интегрирование уравнения (2) по t_c , и с учетом (3) зависимость коэффициента захвата γ от времени экспозиции t при захвате на сажевом покрытии с учетом BET-поверхности есть

$$\gamma(t) = \frac{\ln(I_0/I(t))}{t_c} \frac{d_R^2}{c_M S_{spec} \rho_m d_r}, \quad (4)$$

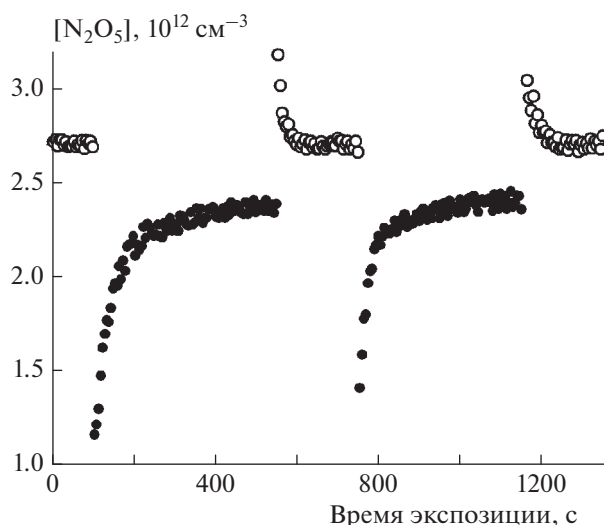


Рис. 1. Зависимость концентрации N_2O_5 от времени, демонстрирующая захват N_2O_5 на свежей метановой саже. Условия захвата: $[N_2O_5] = 2.7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $T = 298 \text{ К}$, давление $p = 2.8 \text{ Торр}$, $\Delta L = 10 \text{ см}$, средняя скорость потока гелия $u = 74 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, масса навески сажи на единичную поверхность стержня $\rho_m = 116 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$; полые символы — измеряемая концентрация N_2O_5 при периодическом удалении стержня с покрытием из зоны контакта; сплошные символы — концентрация N_2O_5 при введенном стержне в поток N_2O_5 .

где $I_0(t)$ и $I(t)$ — интенсивности ионных токов газа-реагента без введения стержня с покрытием и с введенным стержнем соответственно; $c_M = 2.42(T/298)^{1/2} \cdot 10^4 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ — средняя молекулярная скорость N_2O_5 ; $t_c = \Delta L/u$ — время контакта N_2O_5 со стержнем, введенным в реактор на длину ΔL ; $d_R = 1.3 \text{ см}$ — внутренний диаметр трубки реактора; $d_r = 0.2 \text{ см}$ — внешний диаметр стержня с покрытием.

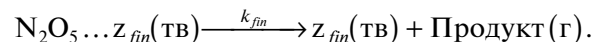
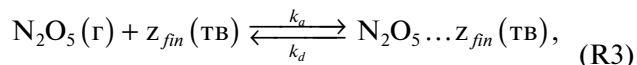
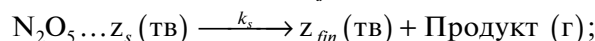
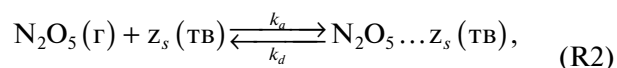
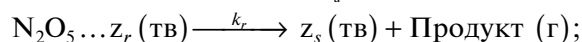
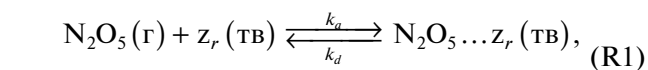
Времязависимый захват N_2O_5 на покрытии из метановой сажи. Исследование захвата N_2O_5 на сажевом покрытии проводилось в диапазоне концентраций $[N_2O_5] = 1.3 \cdot 10^{12} - 3.3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ при двух температурах: 298 и 255 К, и каждый раз на свежем покрытии. Пример отдельного измерения приведен на рис. 1 при чередовании введений одного и того же сегмента стержня с покрытием в поток газа-реагента при его заданной концентрации. После первого выведения стержня из потока наблюдается десорбция молекул N_2O_5 . При повторном введении этого же участка стержня снова наблюдается расход молекул N_2O_5 , связанный с их повторной адсорбцией. Из-за такой особенности захвата мы были вынуждены каждый раз заменять покрытие на новое при изменении условий проведения эксперимента — концентрации N_2O_5 или температуры реактора.

Расчет временной зависимости коэффициента захвата проводили по формуле (4) для каждой точки экспериментальной зависимости наиболее интенсивной масс-спектральной линии $I_{46}(50 \text{ эВ})$ реагента N_2O_5 . Как отмечено выше, в потоке N_2O_5 присутствовал побочный продукт, NO_2 , из-за частичного разложения исходного реагента за время его перемещения из ампулы криостата в реактор. Вклад этого побочного продукта не превышал 5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как установлено в работе [12], начальный захват N_2O_5 на сажевом покрытии происходит по механизму мономолекулярного распада поверхностного комплекса. Согласно этому механизму коэффициент захвата $\gamma(t) = \gamma_0 \exp(-at)$ должен экспоненциально зависеть от времени экспозиции поверхности к газу-реагенту с постоянной времени $1/a = k\theta$, равной произведению константы скорости k мономолекулярного распада на долю θ поверхности, занятой адсорбированными молекулами [26]. Как следует из формы временной зависимости коэффициента захвата, приведенной на рис. 2, в течение длительного времени экспозиции зависимость оказывается более сложной. Естественно предположить, что захват происходит через несколько последовательных стадий.

На базе ленгмюровского представления адсорбции ниже приведен простейший механизм реакции, который объясняет временную зависимость коэффициента захвата в течение всего времени экспозиции



Модель предполагает, что захват происходит через три последовательные стадии, идентичные по механизму, но различные по адсорбционно-реакционным характеристикам центров адсорбции. В результате первой, быстрой стадии (R1) из исходного адсорбционного центра z_r с поверхностной плотностью $[z_r]$ в результате мономолекулярного распада комплекса $N_2O_5 \dots z_r$ с константой скорости k_r образуется менее реакционно-способный центр адсорбции z_s . В результате второй, медленной стадии (R2) из центров адсорбции z_s с константой скорости k_s образуются центры z_{fin} , на ко-

торых в третьей, заключительной стадии (R3) происходит распад молекул N₂O₅ без изменения реакционных характеристик этих центров. Состав газофазных продуктов реакций мы не обсуждаем в данной работе.

По этому механизму расход N₂O₅ в газовой фазе —

$$-V_R \frac{d}{dt} [N_2O_5] = [J_{rapid}(t) + J_{slow}(t) + J_{fin}(t)] S_{ef} \quad (5)$$

выражается через расход адсорбированных молекул на поверхности —

$$J_{rapid}(t) = k_r \theta [z_r(t)], \quad J_{slow}(t) = k_s \theta [z_s(t)], \quad (6)$$

$$J_{fin}(t) = k_{fin} \theta [z_{fin}(t)].$$

Из сравнения формального уравнения расхода N₂O₅, выраженного через коэффициент захвата —

$$-V_R \frac{d}{dt} [N_2O_5] = \frac{\gamma(t) c_{N_2O_5}}{4} [N_2O_5] S_{ef},$$

с уравнением этого же расхода, выраженного через реакционные потоки (5), следует аналитическое представление коэффициента захвата через реакционные потоки:

$$\gamma(t) = \frac{4}{c_{N_2O_5} [N_2O_5]} \sum_{i=1}^3 J_i.$$

Эти реакционные потоки определяются поверхностной плотностью центров адсорбции, зависящей от времени экспозиции:

$$-\frac{d}{dt} [z_r] = k_r \theta [z_r], \quad -\frac{d}{dt} [z_s] = k_s \theta [z_s] - k_r \theta [z_r], \quad (7)$$

$$\frac{d}{dt} [z_{fin}] = k_s \theta [z_s],$$

с начальным условием $[z_r(t=0)] = [z_0]$ и связью $[z_r(t)] + [z_s(t)] + [z_{fin}(t)] = [z_0]$. Здесь $[z_0]$ — максимальная поверхностная плотность активных центров для данного типа поверхности. Из решения (7) с учетом (6) следует явный вид реакционных потоков —

$$J_{rapid}(t) = k_r \theta [z_0] \exp(-k_r \theta t),$$

$$J_{slow}(t) = k_s \theta [z_0] \exp(-k_s \theta t) [1 - \exp(-k_r \theta t)],$$

$$J_{fin}(t) = k_{fin} \theta [z_0] [1 - \exp(-k_s \theta t)],$$

и явный вид временной зависимости коэффициента захвата —

$$\gamma(t) = \gamma_r \exp(-a_r t) + \gamma_s \exp(-a_s t) \times [1 - \exp(-a_r t)] + \gamma_{fin} (1 - \exp(-a_s t)). \quad (8)$$

Параметры, определяющие эту зависимость, представляют собой комбинацию элементарных констант, описывающих процесс захвата [26]:

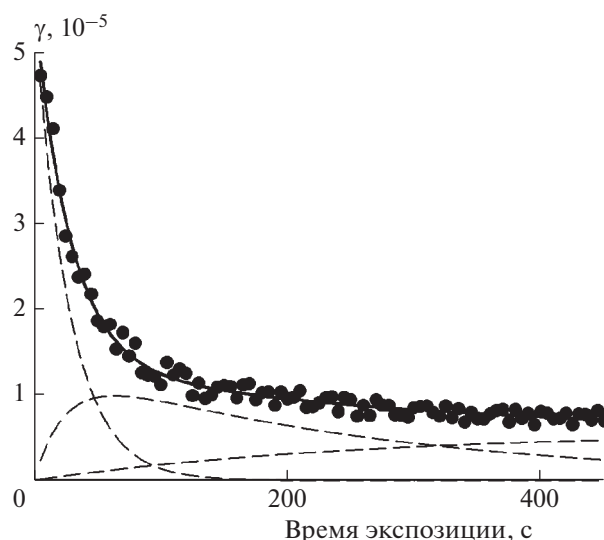


Рис. 2. Временная зависимость коэффициента захвата N₂O₅, полученная из данных рис. 1: символы — расчет по формуле (4), сплошная кривая — аппроксимация по формуле (8) с параметрами из табл. 1; штриховые кривые — вклады первичного, вторичного и стационарного захватов.

$$\gamma_r = \gamma_r^{max} / (1 + K_L [N_2O_5]),$$

$$\gamma_s = \gamma_s^{max} / (1 + K_L [N_2O_5]), \quad (9)$$

$$\gamma_{fin} = \gamma_{fin}^{max} / (1 + K_L [N_2O_5]);$$

$$\gamma_r^{max} = \alpha_s k_r / k_d, \quad \gamma_s^{max} = \alpha_s k_s / k_d, \quad (10)$$

$$\gamma_{fin}^{max} = \alpha_s k_{fin} / k_d,$$

$$a_r = k_r \theta, \quad a_s = k_s \theta, \quad (11)$$

$$\theta = K_L [N_2O_5] / (1 + K_L [N_2O_5]), \quad (12)$$

$$K_L = \alpha_s c_{N_2O_5} / (4 k_d [z_0]),$$

где k_r , k_s , k_{fin} — константы скорости мономолекулярного распада комплексов N₂O₅...z_r, N₂O₅...z_s и N₂O₅...z_{fin}, соответственно; $0 < \alpha_s < 1$ — коэффициент поверхностной аккомодации [13–15, 27]; $k_d = v_d \exp(-Q_{ad}/RT)$ — константа скорости десорбции; K_L — коэффициент Ленгмюра, определяющий долю поверхности, занятую адсорбированными молекулами. Отметим, что при выводе формулы (8) неявно предполагалось, что теплота адсорбции Q_{ad} одинакова для центров z_r, z_s и z_{fin}.

Сводные результаты аппроксимации экспериментальных зависимостей $\gamma(t)$ по формуле (8) при двух температурах реактора и при вариации концентрации N₂O₅ приведены в табл. 1. На рис. 2 приведен пример такой аппроксимации $\gamma(t)$ для одной из концентраций N₂O₅ с соответствующими параметрами из табл. 1. Зависимости этих параметров аппроксимации от концентрации N₂O₅ при двух температурах представлены на рис. 3–7.

Таблица 1. Параметры аппроксимации по формуле (8) коэффициента времязависимого захвата N_2O_5 на свежем сажевом покрытии

$[N_2O_5], 10^{12} \text{ см}^{-3}$	$\gamma_{fin}, 10^{-5}$	$\gamma_r, 10^{-5}$	$a_r, 10^{-1} \text{ с}^{-1}$	$\gamma_s, 10^{-5}$	$a_s, 10^{-2} \text{ с}^{-1}$
$T = 298 \text{ K}$					
1.3	0.68 ± 0.05	5.2 ± 0.8	0.18 ± 0.10	1.31 ± 0.27	0.20 ± 0.10
1.3	0.75 ± 0.10	5.7 ± 0.9	0.18 ± 0.15	1.49 ± 0.20	0.10 ± 0.10
2.7	0.57 ± 0.09	5.6 ± 0.9	0.37 ± 0.15	1.40 ± 0.30	0.39 ± 0.27
5.1	0.33 ± 0.07	5.4 ± 0.8	0.46 ± 0.20	1.11 ± 0.25	0.46 ± 0.13
8.6	0.24 ± 0.06	5.3 ± 0.7	0.43 ± 0.20	1.35 ± 0.20	0.64 ± 0.36
10.4	0.30 ± 0.09	5.1 ± 0.8	0.52 ± 0.21	1.20 ± 0.15	0.92 ± 0.30
15.2	0.15 ± 0.03	4.8 ± 0.7	1.00 ± 0.20	1.25 ± 0.38	1.40 ± 0.40
21.5	0.14 ± 0.03	4.8 ± 0.7	0.96 ± 0.19	1.50 ± 0.43	1.30 ± 0.20
30.0	0.09 ± 0.02	4.8 ± 0.5	1.20 ± 0.20	0.99 ± 0.12	1.60 ± 0.40
33.4	0.09 ± 0.02	4.5 ± 0.7	1.55 ± 0.31	1.13 ± 0.39	1.90 ± 0.40
$T = 255 \text{ K}$					
1.3	1.05 ± 0.37	38 ± 8.0	0.53 ± 0.11	10.8 ± 3.36	1.00 ± 0.20
3.1	1.06 ± 0.37	27 ± 6.0	0.70 ± 0.14	12.2 ± 4.73	1.80 ± 0.30
6.3	0.51 ± 0.09	21 ± 4.0	1.08 ± 0.22	6.30 ± 1.20	2.00 ± 0.30
10.0	0.41 ± 0.08	17 ± 3.0	1.37 ± 0.27	6.24 ± 3.73	1.85 ± 0.40
14.0	0.23 ± 0.03	12 ± 3.0	1.37 ± 0.27	3.90 ± 1.90	2.64 ± 0.50
17.2	0.22 ± 0.04	12 ± 3.0	1.36 ± 0.27	3.31 ± 0.67	2.53 ± 0.40
23.6	0.16 ± 0.03	9.0 ± 3.0	1.42 ± 0.28	3.13 ± 0.54	2.20 ± 0.20
26.7	0.15 ± 0.03	6.6 ± 1.6	1.65 ± 0.33	2.16 ± 0.60	2.26 ± 0.60

Таблица 2. Механизм многостадийного захвата N_2O_5 на свежем сажевом покрытии. Параметры аппроксимации по формулам (9) и (11) коэффициентов времязависимого захвата

$T, \text{ K}$	Первая, быстрая стадия			Вторая, медленная стадия			Стационарный захват		
	$\gamma_r^{max}, 10^{-4}$	$K_{L, r}, 10^{-15} \text{ см}^3$	$k_r, \text{ с}^{-1}$	$\gamma_s^{max}, 10^{-4}$	$K_{L, s}, 10^{-15} \text{ см}^3$	$k_s, 10^{-2} \text{ с}^{-1}$	$\gamma_{fin}^{max}, 10^{-5}$	$K_{L, fin}, 10^{-13} \text{ см}^3$	$k_{fin}, \text{ с}^{-1}$
255	5.3 ± 1.8	235 ± 84	0.18 ± 0.04	1.8 ± 0.7	255 ± 100	3 ± 0.2	2.4 ± 1.1	5.7 ± 2.8	—
298	0.55 ± 0.1	6.6 ± 1.5	0.84 ± 0.05	0.14 ± 0.01	7.0 ± 3.8	10.5 ± 0.6	1.0 ± 0.3	3.1 ± 1.0	—

Зависимости компонентов γ_r , γ_s и γ_{fin} коэффициента захвата из формулы (8) от концентрации N_2O_5 показаны на рис. 3–5. Они соответствуют заявленному механизму мономолекулярного распада поверхностного комплекса — коэффициент захвата уменьшается при увеличении концентрации и стремится к предельному значению при $[N_2O_5] \rightarrow 0$. Из аппроксимации этих зависимостей по формуле (9) для каждой из них мы находим два параметра: максимальное значение γ_{max} коэффициента захвата и соответствующий коэффициент Ленгмюра K_L , который определяет изотерму адсорбции для данного типа поверхностных центров. Сводные данные по этим параметрам аппроксимации приведены в табл. 2.

Зависимости от концентрации N_2O_5 параметров a_r и a_s коэффициента захвата, характеризующих их временную зависимость, приведены на рис. 6 и 7. Из аппроксимации этих зависимостей по формуле (11) определены константы скорости соответствующих мономолекулярных распадов. Значения этих параметров также приведены в табл. 2. Отметим, что эти искомые константы были единственными подгоночными параметрами, поскольку коэффициенты K_L , входящие в сомножители θ из формулы (12), взяты из результатов аппроксимации γ_r и γ_s .

В предположении аррениусовской зависимости констант скорости десорбции, $k_d = v_d \exp(-Q_{ad}/RT)$, и мономолекулярного распада, $k_r = A_r \exp(-E_a/RT)$, из отношения $K_L(255 \text{ K})/K_L(298 \text{ K})$ для всех трех

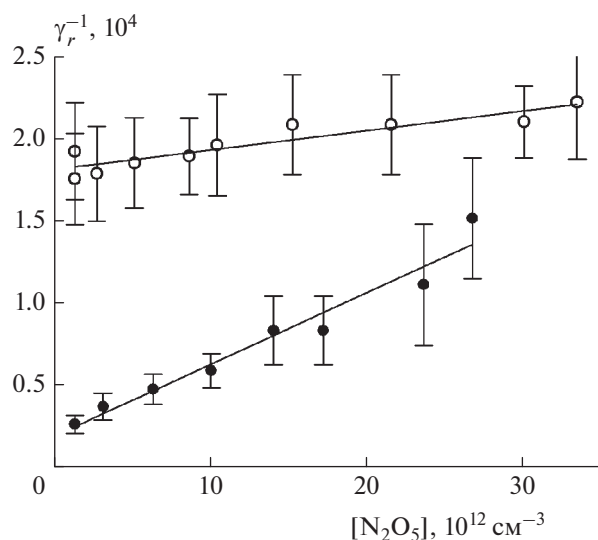


Рис. 3. Зависимость параметра γ_r времязависимого захвата N_2O_5 на свежей метановой саже от $[\text{N}_2\text{O}_5]$: символы — данные из табл. 1 при 298 (полые) и 255 К (сплошные); сплошные линии — аппроксимация по формуле (9) с параметрами $\gamma_r^{\max}$ и $K_{L,r}$ из табл. 2.

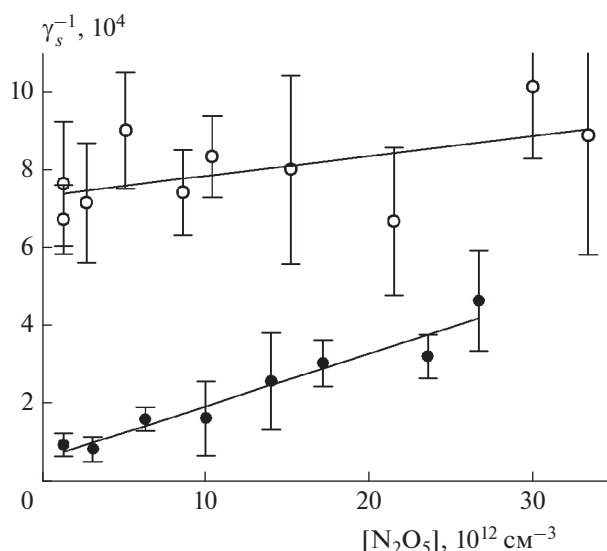


Рис. 4. Зависимость параметра γ_s времязависимого захвата N_2O_5 на свежей метановой саже от $[\text{N}_2\text{O}_5]$: символы — данные из табл. 1 при 298 (полые) и 255 К (сплошные); сплошные линии — аппроксимация по формуле (9) с параметрами $\gamma_s^{\max}$ и $K_{L,s}$ из табл. 2.

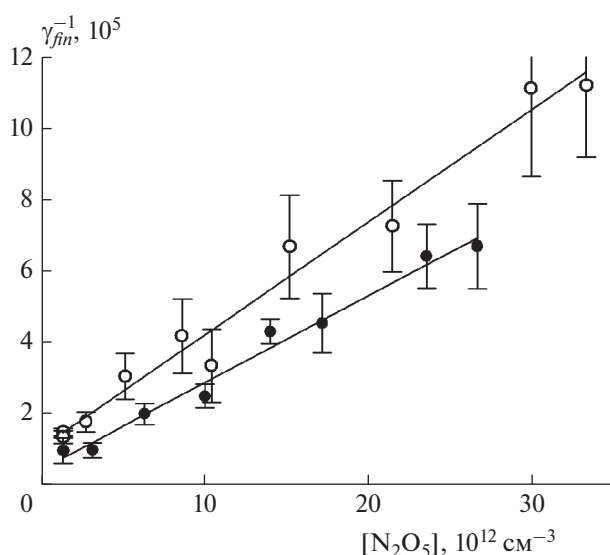


Рис. 5. Зависимость параметра γ_{fin} стационарного захвата N_2O_5 на свежей метановой саже от $[\text{N}_2\text{O}_5]$: символы — данные из табл. 1 при 298 (полые) и 255 К (сплошные); сплошные линии — аппроксимация по формуле (9) с параметрами $\gamma_{fin}^{\max}$ и $K_{L,fin}$ из табл. (2).

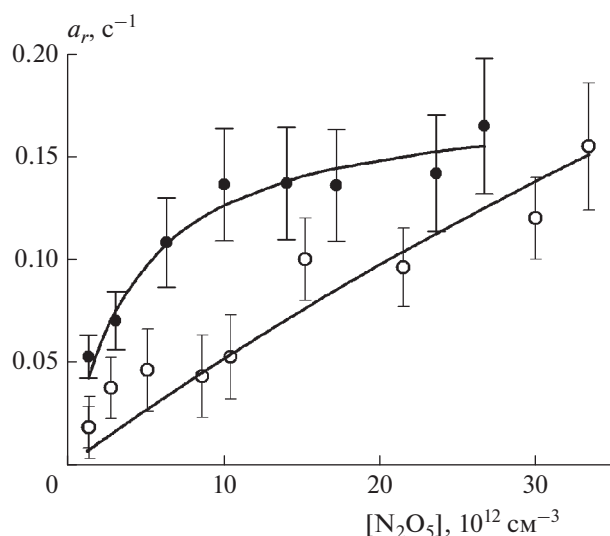


Рис. 6. Зависимость параметра a_r времязависимого захвата N_2O_5 на свежей метановой саже от $[\text{N}_2\text{O}_5]$: символы — данные из табл. 1 при 298 (полые) и 255 К (сплошные); сплошные кривые — аппроксимация по формуле (11) с параметрами k_r и $K_{L,r}$ из табл. 2.

стадий захвата с учетом зависимости (12) K_L от k_d находим теплоту адсорбции на центрах z_r , z_s и z_{fin} . Из отношения $\gamma_{\max}(255 \text{ K})/\gamma_{\max}(298 \text{ K})$ с учетом зависимости (10) $\gamma_{\max}$ от k_d и k_r находим разность $Q_{ad} - E_a$. Результаты оценки приведены в табл. 3.

В последнем столбце табл. 3 приведены энергии активации этих же реакций. Они получены независимо из отношений $k_r(298 \text{ K})/k_r(255 \text{ K})$ и $k_s(298 \text{ K})/k_s(255 \text{ K})$ и величин этих констант их табл. 2. Как следует из сравнения E_a , полученных независимо

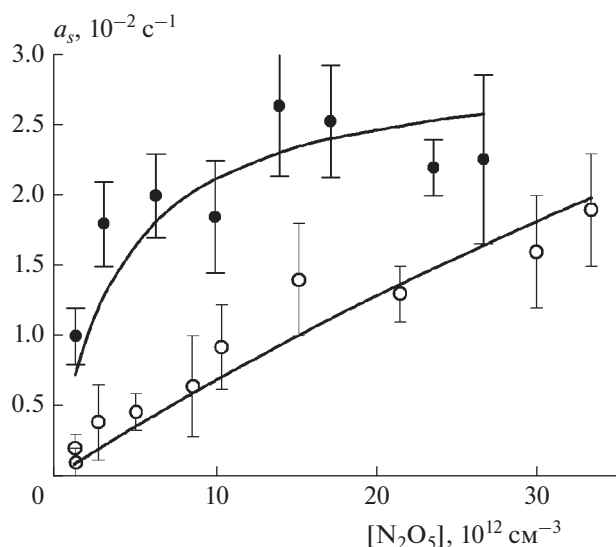


Рис. 7. Зависимость параметра a_s времязависимого захвата N_2O_5 на свежей метановой саже от $[N_2O_5]$: символы — данные из табл. 1 при 298 (полые) и 255 К (сплошные); сплошные кривые — аппроксимация по формуле (11) с параметрами k_s и $K_{L,s}$ из табл. 2.

двумя разными способами, они совпадают в пределах ошибки вычисления.

Теплоты адсорбции молекул N_2O_5 на исходных, z_r , и модифицированных, z_s , центрах идентичны. Энергии активации констант скорости мономолекулярного распада поверхностных комплексов на этих центрах также совпадают в пределах ошибки вычисления. Таким образом, наблюдаемое различие скоростей захвата на первой и второй стадиях обусловлено разницей предэкспонентов этих констант скорости в 40 раз. Количественные данные табл. 3 по стационарной стадии захвата носят оценочный характер, поскольку адсорбционные характеристики сильно отличаются от аналогичных характеристик для предыдущих стадий и противоречат условию вывода формулы (8) для временной зависимости коэффициента захвата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение в механизм захвата N_2O_5 медленной стадии позволяет количественно описать этот

Таблица 3. Механизм многостадийного захвата. Теплоты адсорбции N_2O_5 на сажевом покрытии и энергии активации констант скорости

Стадия захвата	Q_{ad} , кДж · моль ⁻¹	$Q_{ad} - E_a$, кДж · моль ⁻¹	E_a , кДж · моль ⁻¹
Быстрая	54 ± 6	33.3 ± 5.7	22.6 ± 3.6
Медленная	54 ± 10	38 ± 6	18.4 ± 1.6
Стационарная	10 ± 8	12.7 ± 8	—

процесс в течение всего времени экспозиции. В результате модельного описания захвата N_2O_5 на свежем сажевом покрытии получена совокупность элементарных параметров, позволяющих моделировать этот захват в условиях тропосферы при произвольных концентрациях N_2O_5 и температуре. В качестве иллюстрации сравним процесс захвата при $T = 298$ К и двух предельных концентрациях N_2O_5 : 50 ppt и 3.8 ppb, на сажевых частицах аэрозоля коагуляционной моды с характерным размером последних 0.1–1 мкм. Время жизни этих частиц аэрозоля определяется скоростью их осаждения и в нижней тропосфере составляет порядка 8 сут [28]. При минимальной концентрации 50 ppt усредненное значение кинетического предела коэффициента захвата по времени жизни аэрозоля, вычисленное по формуле (8) и данным табл. 2, составляет $2.2 \cdot 10^{-5}$. Этот же параметр при концентрации 3.8 ppb оказывается в 2 раза меньше и на протяжении всего времени жизни аэрозоля будет определяться практически стационарным захватом с коэффициентом захвата γ_{fin} . Начальная величина коэффициента захвата для обеих предельных концентраций остается неизменной и равной $5.5 \cdot 10^{-5}$ в расчете на истинную ВЕТ-поверхность. В реальных условиях многокомпонентного состава малых газовых составляющих тропосферы это означает, что и реакционные характеристики поверхностных центров по отношению к захвату других газов-реактивов будут также времязависимыми.

Эта работа выполнена в рамках госзадания FFZE-2022-0008 (регистрационный номер 1021051302551-2-1.3.1;1.4.7;1.6.19).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chang W.L., Bhawe P.V., Brown S.S. et al. // Aerosol Sci. Technol. 2011. V. 45. P. 665; <https://doi.org/10.1080/02786826.2010.551672>
2. Wagner N.L., Riedel T.P., Young C.J. et al. // J. Geophys. Res. 2013. V. 118D. P. 9331; <https://doi.org/10.1002/jgrd.50653>
3. Wang R., Tao S., Shen H. et al. // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48. P. 6780; <https://doi.org/10.1021/es5021422>
4. Berner A., Sidla S., Galambos Z. et al. // J. Geophys. Res. Atmospheres. 1996. V. 101. P. 19559; <https://doi.org/10.1029/95JD03425>
5. Pohl K., Cantwell M., Herckes P., Lohmann R. // Atmos. Chem. Phys. 2014. V. 14. P. 7431; <https://doi.org/10.5194/acp-14-7431-2014>
6. Sander S.P., Abbatt J., Barker R. et al. JPL Publication 10-6. "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies" No 17, 2011; <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>
7. Riedel T.P., Bertram T.H., Ryder O.S. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2012. V. 12. P. 2959; <https://doi.org/10.5194/acp-12-2959-2012>

8. Brower L., Rossi M.J., Golden D.M. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 4599; <https://doi.org/10.1021/j10041a025>
9. Longfellow C.A., Ravishankara A.R., Hanson D.R. // J. Geophys. Res. Atmospheres. 2000. V. 105. P. 24345; <https://doi.org/10.1029/2000JD900297>
10. Saathoff H., Naumann K.-H., Riemer N. et al. // Geophys. Res. Lett. 2001. V. 28. P. 1957; <https://doi.org/10.1029/2000GL012619>
11. Karagulian F., Rossi M.J. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 1914; <https://doi.org/10.1021/jp0670891>
12. Зеленов В.В., Апарина Е.В., Каштанов С.А., Шардакова Э.В. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 4. С. 78; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16040129>
13. Ammann M., Pöschl U., Rudich Y. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 351; <https://doi.org/10.1039/b208708a>
14. Ammann M., Pöschl U. // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. P. 6025; www.atmos-chem-phys.net/7/6025/2007/
15. Pöschl U., Rudich Y., Ammann M. // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. P. 5989; www.atmos-chem-phys.net/7/5989/2007/
16. Berkemeier T., Ammann M., Krieger U.K. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2017. V. 17. P. 8021; <https://doi.org/10.5194/acp-17-8021-2017>
17. Травин С.О., Скурлатов Ю.И., Роцин А.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 2. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20020144>
18. Зеленов В.В., Апарина Е.В. // Хим. физ. 2021. Т. 40. № 5. С. 55; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21050149>
19. Травин С.О., Громов О.Б., Утробин Д.В., Роцин А.В. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 11. С. 5; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19110116>
20. Зеленов В.В., Апарина Е.В., Каштанов С.А., Шардакова Э.В. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 3. С. 87; <https://doi.org/10.7868/S0207401X15030140>
21. Aubin D.G., Abbatt J.P.D. // J. Phys. Chem. 2007. V. 111. P. 6263; <https://doi.org/10.1021/jp068884h>
22. Lelievre S., Bedjanian Yu., Laverdet G., Le Bras G. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 10807; <https://doi.org/10.1021/jp0469970>
23. Tesner P.A., Shurupov S.V. // Combust. Sci. Technol. 1995. V. 105. P. 147; <https://doi.org/10.1080/00102209508907744>
24. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983.
25. Gershenzon Yu.M., Grigorieva V.M., Ivanov A.V., Remorov R.G. // Faraday Discuss. 1995. V. 100. P. 83.
26. Laidler K.J. // Chemical kinetics. 2nd ed. N.Y.: McGraw-Hill, 1965.
27. Berkemeier T., Huisman A.J., Ammann M. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2013. V. 13. P. 6663; <https://doi.org/10.5194/acp-13-6663-2013>
28. Bond T.C., Streets D.G., Yarber K.F. et al. // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. D14203; <https://doi.org/10.1029/2003JD003697>