

ОБРАЗОВАНИЕ CO₂ ПРИ ОКИСЛЕНИИ СО МОЛЕКУЛАМИ N₂O, NO₂ И O₂:
СРАВНЕНИЕ DFT РАСЧЕТОВ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИА.А. Крупнов, М.Ю. Погосбемян (*НИИ механики МГУ им. М.В. Ломоносова*)

В работе представлены результаты исследований процессов прямого переноса атома кислорода в реакциях $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$, $\text{CO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$, $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$ приводящим к образованию углекислого газа CO₂ методами квантовой механики и теории переходного состояния. Методом теории функционала электронной плотности DFT (B3LYP) с использованием наборов базисных функций 6-31+G* и cc-pVTZ были найдены переходные состояния и рассчитаны пути реакций. В рамках теории переходного состояния были получены константы скоростей прямых и обратных реакций. Проведено сравнение расчетных значений с имеющимися в литературе экспериментальными данными. Показано, что для всех рассмотренных реакций имеется хорошее согласие между расчетными величинами констант скоростей и их экспериментальными значениями в широком диапазоне температур 300-3000 К.

Проведен критический анализ экспериментальных работ, исследующих взаимодействие CO+N₂O, и показано, что в ряде экспериментов неверная оценка баланса между различными каналами образования CO₂ в кинетической схеме, моделирующей протекающие процессы, приводит к неправильной интерпретации экспериментальных данных и их расхождению с расчетными значениями и экспериментальными данными других авторов. Поэтому, рекомендуемая в обзоре Tsang аппроксимация константы скорости реакции $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$ требует пересмотра и уточнения.

Рассчитанные в работе константы скоростей прямых и обратных реакций представлены в обобщенной форме Аррениуса, удобной для дальнейшего использования в кинетических расчетах процессов горения, приводящих к образованию CO₂.