

УДК 551.510.4

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЙОДИСТОГО ВОДОРОДА С АТОМОМ ХЛОРА В АТМОСФЕРЕ НАД МОРЕМ

© 2024 г. И. К. Ларин^а, Г. Б. Прончев^а, Е. М. Трофимова^{а, *}

^аИнститут энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН, Ленинский пр., д. 38, корп. 2, Москва, 119334 Россия

*e-mail: eltrofimova@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.09.2023 г.

После доработки 01.02.2024 г.

Принята к публикации 28.02.2024 г.

Методом резонансной флуоресценции (РФ) атомов хлора и атомов йода измерена константа скорости реакции атома хлора с йодистым водородом при температуре 298°К. Значения констант реакции, измеренные обоими методами, оказались достаточно близкими. Обсуждена роль этой реакции в химии тропосферы над поверхностью океанов.

Ключевые слова: фитопланктон, атомы хлора, атомы йода, тропосфера, озон, резонансная флуоресценция, константа скорости реакции

DOI: 10.31857/S0002351524020123 **EDN:** KPIKGD

1. ВВЕДЕНИЕ

Источником веществ, поставляющих атомы йода в атмосферу, являются фитопланктон и различные морские водоросли, в результате гниения которых выделяется йодистый метил, хлорйодметан, а также другие углеводороды, в состав которых входят атомы йода [McFiggans et al., 2004; McFiggans, 2005; Martino, 2009].

В последние десятилетия появилось огромное количество работ, посвященных роли йода и его соединений в химии атмосферы. В стратосферу соединения йода, прежде всего его оксид (IO), попадают за счет конвективных потоков над поверхностью морей и океанов, где как раз имеются мощные источники соединений, содержащих атомы йода [Chatfield, Crutzen, 1990; Брасье, Солломон, 1987]. Эти вещества, достигшие стратосферы, запускают длинную цепь химических превращений, приводящих к гибели молекул озона.

Не меньше внимания исследователей уделяется роли соединений йода в химии тропосферы.

В последнее время большое внимание привлечено к роли молекулярного йода, атомов йода и оксида йода в окислительных процессах в граничном

морском слое (MBL), а также в образовании морских аэрозолей. В работе [Huang et al., 2010] было показано, что в морской атмосфере могут образовываться значительные концентрации оксида йода (IO). В результате их реакций друг с другом в граничной морской зоне образуются высшие оксиды йода, которые подвергаются процессу нуклеации, в результате чего возникают наночастицы, содержащие атомы йода. Из них формируются морские аэрозоли, которые оказывают влияние на климат и на которых протекают различные гетерогенные реакции, важные для химии тропосферы [O'Dowd et al., 2002; Saiz-Lopez et al., 2006].

Ранее несколько наших работ было посвящено образованию атомов йода в химических реакциях с соединениями, присутствующими в тропосфере, в том числе и в атмосфере морей и океанов [Ларин и др., 2000а; Ларин и др., 2000b; Ларин и др., 2006; Ларин и др., 2010; Ларин и др., 2012].

Настоящая работа посвящена еще одному источнику атомарного йода — реакции йодистого водорода с атомом хлора.

В работе [Cicerone, 1981] отмечалось, что содержание NaI в морских аэрозолях иногда в 1000 и даже 10000 раз увеличено по сравнению

с его содержанием в воде океана. В морской атмосфере также присутствует серная кислота — продукт окисления сероводорода и диметилсульфида, образующихся при разложении морских водорослей. При ее реакции с NaI может образоваться йодистый водород (HI). Взаимодействие радикала HO_2 с атомарным йодом также приводит к образованию HI [Atkinson et al., 2007].

Атомы хлора образуются в морской атмосфере за счет гетерогенных окислительных процессов, происходящих на аэрозолях морских солей. В основном это аэрозоль NaCl, который образуется при отрыве капель воды от волн. В результате этих процессов достаточно стабильные соединения, такие как NaCl, HCl и ClONO_2 , превращаются в слабосвязанные соединения Cl_2 , HOCl и ClNO_2 , которые легко распадаются под действием УФ радиации, образуя атомы хлора [Finlayson-Pitts, 2003; Behnke, Zetsch, 1989; Vogt et al., 1996].

В данной работе мы исследовали реакцию атома хлора с HI, используя возможности нашей кинетической установки. Она позволяет изучить кинетику данной реакции как по расходу атомов хлора, так и по накоплению продукта реакции — атомов йода.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Струевая кинетическая установка включала в себя реактор, систему подачи реагентов, источники атомов хлора и йода, а также систему регистрации атомов хлора и йода. Она позволяла поддерживать постоянные потоки реагентов с точностью $\sim 2\div 3\%$ в течение $10\div 15$ ч.

2.1. Реактор

Реактор (рис. 1) представлял собой кварцевый цилиндр, внутренняя поверхность которого была покрыта веществом марки Ф-32Л для того, чтобы уменьшить скорость гетерогенной гибели атомов и радикалов. Реактор имел водяную рубашку, что позволяло изменять в нем температуру. Давление в реакторе измеряли с помощью манометра ВДГ-1 в диапазоне $1\div 10$ Торр с точностью ~ 0.1 Торр. Газы-разбавители (гелий или азот), а также HI подавались в реактор через боковые отверстия. Для подачи газов-разбавителей в ре-

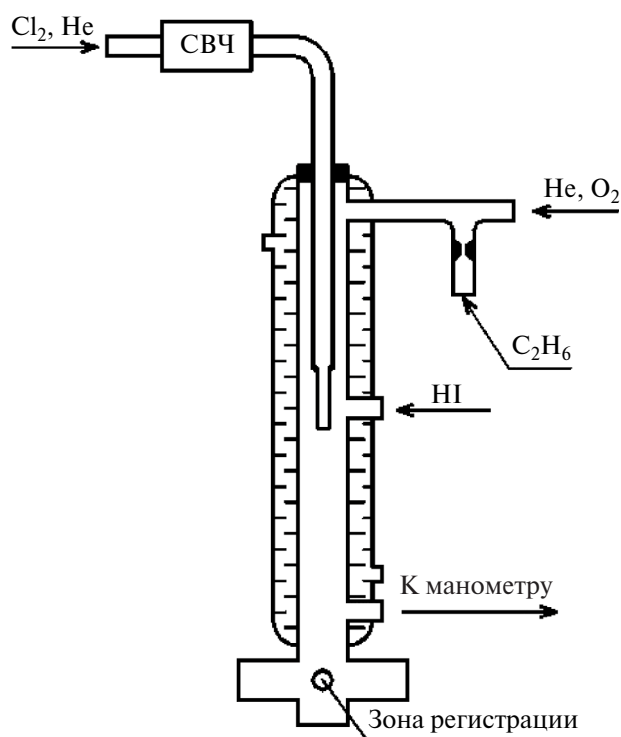


Рис. 1. Реактор.

актор использовали регуляторы расходов, позволяющие поддерживать постоянный расход газа с точностью $2\div 3\%$ в течение $10\div 15$ ч.

Массовые потоки реагентов и газов-носителей измеряли методом истечения из калиброванного объема в единицу времени. За изменением давления следили по образцовому манометру. Во всех опытах использовали гелий и азот марки “ВЧ”. Атомы хлора могли подаваться в любую точку на оси реактора через подвижное кварцевое сопло внешним диаметром 6 мм и толщиной стенок 1 мм. Соединение типа “тефлоновый чулок” позволяло перемещать сопло, не нарушая герметичность реактора.

2.2. Источник атомов хлора

Атомы хлора генерировали разрядом частотой 254 МГц, мощностью 2.5 Вт в разбавленном потоке Cl_2 в гелии. Поверхность зоны разряда была обработана ортофосфорной кислотой.

2.3. Система регистрации атомов хлора

Система регистрации атомов хлора по их резонансной флуоресценции состояла из хлорной

проточной лампы, излучающей резонансную линию 118.9 нм атомов хлора, фото ионизационного счетчика диапазона 117÷134 нм и частотомера ЧЗ-63/1, служащего для регистрации и накопления сигнала.

2.3.1. Резонансная хлорная лампа с рабочей линией 118.9 нм

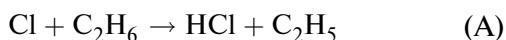
В качестве источника резонансного излучения использовалась проточная лампа, работающая на смеси Cl_2 с гелием (1×10^{13} и 1×10^{17} молекул см^{-3} соответственно), возбуждаемая разрядом частотой 254 МГц. Для возбуждения разряда использовали резонатор Бройда, который питали от микроволнового генератора для СВЧ терапии “Луч 3М”.

2.3.2. Фото ионизационный счетчик диапазона 117÷134 нм

Для регистрации сигнала атомов хлора использовался фото ионизационный счетчик, заполненный смесью аргона и окиси азота (10 Торр NO и 230 Торр Ar) и работающий на линии хлора 118.9 нм. Длинноволновая граница счетчика определялась потенциалом ионизации NO 8.7 эВ [Кикоин, 1976] и составляла ~133.8 нм. Лампа и счетчик были снабжены стеклами из MgF_2 .

2.3.3. Калибровка абсолютной чувствительности установки к атомам хлора

Для калибровки мы использовали C_2H_6 , поскольку он быстро реагирует с атомами хлора:



Значение газофазной константы при 298° К: $k_A = 5.7 \times 10^{-11}$ молекула $^{-1}$ см^3 с $^{-1}$ [Atkinson et al., 1992].

Титрование проводилось путем добавления небольших измеренных потоков C_2H_6 через капилляр в поток кислорода. Величину потока C_2H_6 измеряли по падению давления в калиброванном резервуаре, содержащем C_2H_6 при высоком давлении (700 Торр) и размещенном на входе в капилляр. Остальные потоки были рассчитаны в предположении, что величина потока пропор-

циональна квадрату падения давления на входе в капилляр.

Чувствительность системы к атомам хлора оказалась равной 1.1×10^{10} см^{-3} , при отношении сигнал/шум = 1 и времени накопления импульсов ~100 с.

Подробно градуировка атомов хлора описана в [Ларин и др., 2003].

2.3.4. Источник атомов йода

Источник атомов йода применялся только для градуировки чувствительности системы к атомам йода. Он представлял собою кварцевую трубку диаметром 15 мм и длиной 302 мм с припаянной к ней трубкой диаметром 4 мм и длиной 400 мм. Тонкая трубка через уплотнение типа “тефлоновый чулок” без нарушения герметичности перемещалась вдоль оси реактора. На трубке большего диаметра крепилась бактерицидная лампа. Через источник атомов йода пропускали смесь гелия с газообразным йодистым метилом, который под действием света бактерицидной лампы с $\lambda = 253.7$ нм образовывал атомы йода.

2.3.5. Система регистрации атомов йода

Система регистрации атомов йода по их резонансной флуоресценции состояла из йодной резонансной лампы, излучавшей резонансную линию атомов йода 178.3 нм, фото ионизационного счетчика диапазона 160÷185 нм, а также частотомера ЧЗ-63/1, служивших для регистрации и накопления сигнала и последующей обработки экспериментальных данных.

2.3.6. Резонансная йодная лампа с рабочей линией 178.3 нм

Проточная резонансная лампа, изготовленная из кварца, работала на длине волны $\lambda = 178.3$ нм. Окошки также были кварцевыми, марки УФ, с коротковолновой границей пропускания 160 нм. Вакуумное уплотнение достигалось с помощью прокладки из индия. Через лампу прокачивалась смесь He с молекулярным йодом в соотношении ~10000/1. Давление в лампе регистрировали ме-

таллическим сильфонным манометром с точностью до 0.1 Торр. Для возбуждения разряда в лампе использовали СВЧ резонатор Бройда.

2.3.7. Фотоионизационный счетчик диапазона 160÷185 нм

Регистрацию переизлученных квантов осуществляли фотоионизационным счетчиком. Сигнал со счетчика через разделительный конденсатор $C = 470$ пФ подавался на частотомер ЧЗ-63/1 и одновременно на осциллограф С1-107.

Перед наполнением счетчик откачивали диффузионным насосом до давления 5×10^{-5} Торр и затем заполняли смесью 10 Торр NO и 230 Торр Ag. Капля диэтилферроцена помещалась в стеклянный палец. Пары диэтилферроцена находились в равновесии с каплей. Длинноволновая граница счетчика определялась потенциалом ионизации диэтилферроцена 6.3 эВ [Кикоин, 1976] и составляла ~ 185 нм.

Таким образом, фотоионизационный счетчик выполнял одновременно функцию монохроматора, выделял спектральный участок от ~ 160 до ~ 185 нм.

2.3.8. Калибровка абсолютной чувствительности установки к атомам йода

Атомарный йод получали, добавляя молекулярный йод в избыток атомов кислорода, которые получали в СВЧ-разряде в смеси 4% O_2 в He.

Концентрацию атомов кислорода оценивали хемилюминесцентным титрованием с помощью NO_2 [Заслонко, 1976]. Концентрация атомов кислорода $\sim 10^{14}$ молекула $см^{-3}$ на три порядка превышала концентрацию атомов йода.

В этих условиях почти весь йод существует в атомарном виде, что позволяет определить абсолютную чувствительность системы к атомам йода по зависимости сигнала резонансной флуоресценции от количества молекулярного йода, введенного в реактор. Она оказалась равной 3×10^7 $см^{-3}$, при отношении сигнал/шум = 1 и времени накопления импульсов ~ 100 с.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

3.1. Определение константы скорости реакции HI с атомами Cl путем регистрации атомов Cl

Вначале мы измеряли сигнал РФ атомов хлора (J_0) в отсутствие второго реагента (HI) на различных расстояниях от зоны регистрации, перемещая подвижное сопло вдоль вертикальной оси реактора. Затем из градуированного объема через боковой вход, снабженный вентилем тонкой регулировки, в реактор поступал HI, который вступал в реакцию с атомами хлора:



За расходом атомов хлора в реакции (I) мы следили, измеряя сигнал РФ атомов хлора (J). Предполагая, что атомы хлора могут не только реагировать с HI, но и взаимодействовать со стенкой реактора, полное выражение для скорости расходования атомов хлора в ходе изучаемой реакции можно записать следующим образом:

$$d[Cl] / dt = -k_I [HI][Cl] - k_{\text{гет.}} [Cl], \quad (1)$$

где k_I — константа скорости бимолекулярной реакции атомов хлора с HI (молекула $^{-1}$ $см^3$ с $^{-1}$), $k_{\text{гет.}}$ — константа гибели атома хлора на стенке реактора (с $^{-1}$).

В условиях, когда в реактор не поступает HI, выражение (1) приобретает вид:

$$d[Cl_0] / dt = -k_{\text{гет.}} [Cl_0] \quad (2)$$

После деления на $[Cl_0]$ и интегрирования получим:

$$\ln[Cl_0] = -k_{\text{гет.}} t, \quad (3)$$

где $[Cl_0]$ — концентрация атомов хлора при нулевой концентрации атмосферного реагента.

В результате выражение (1) после несложных преобразований приобретает вид:

$$\ln([Cl_0] / [Cl]) = k_I [HI] t. \quad (4)$$

Так как сигнал РФ атомов хлора J пропорционален их концентрации, т.е. $J \sim [\text{Cl}]$, то выражение (4) переходит в:

$$\ln(J_0 / J) = k_I [\text{HI}] t. \quad (5)$$

Константа скорости реакции (I) была измерена нами при температуре 298°K при различных временах взаимодействия реагентов и неизменной концентрации йодистого водорода.

Зависимость $\ln(J_0 / J)$ от времени взаимодействия представлена на рис. 2.

Определенное из тангенса угла наклона прямой на рис. 2 значение k_I составило величину: $(8.6 \pm 0.9) \times 10^{-11}$ молекула⁻¹ см³ с⁻¹.

Были проведены измерения при фиксированном времени взаимодействия реагентов, но меняющейся концентрации йодистого водорода.

Линейная зависимость $\ln(J_0 / J)$ от $[\text{HI}]$ представлена на рис. 3.

Значение k_I , полученное из тангенса угла наклона прямой на рис. 3, оказалось равным $(9.7 \pm 1.1) \times 10^{-11}$ молекула⁻¹ см³ с⁻¹.

Среднее значение константы скорости реакции (I) при температуре 298°K, определен-

ное путем регистрации РФ атомов Cl, составило величину $k_{I(\text{по РФ атомов Cl})} = (9.1 \pm 1.0) \times 10^{-11}$ молекула⁻¹ см³ с⁻¹.

3.2. Определение константы скорости реакции HI с атомами Cl путем регистрации РФ атомов I

Как было показано ранее, изменение концентрации атомов хлора в ходе реакции (I) определяется следующим выражением:

$$\ln([\text{Cl}_0] / [\text{Cl}]) = k_I [\text{HI}] t. \quad (4)$$

Измеренный сигнал РФ атомов йода прямо пропорционален концентрации атомов йода, $[\text{I}] = a J$. Но количество образующихся атомов йода при отсутствии других источников кроме реакции (I) равна количеству израсходованных атомов хлора, то есть $[\text{Cl}]_0 - [\text{Cl}] = [\text{I}]$, где $[\text{Cl}]_0$ — начальная концентрация атомов хлора.

Таким образом, $[\text{Cl}] = [\text{Cl}]_0 - aJ$, а максимальный выход йода и, соответственно, максимальный сигнал РФ атомов йода пропорционален $[\text{Cl}]_0$, т.е. $a J_{\text{max}} = [\text{Cl}]_0$.

В результате несложных преобразований получаем:

$$\ln([\text{Cl}_0] / [\text{Cl}]) = k_I [\text{HI}] t, \quad (6)$$

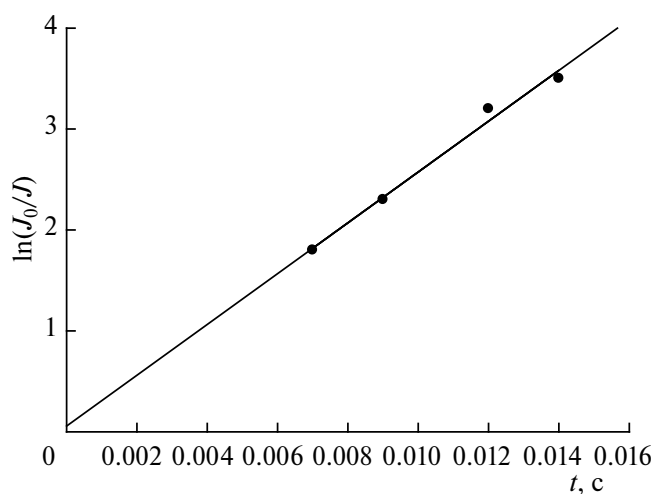


Рис. 2. График зависимости $\ln(J_0/J)$ от концентрации $[\text{HI}]$. ($T = 298^\circ\text{K}$, $P = 1.1$ Торр, время реакции 0.0083 с. Разбавителем служил гелий. Измерялся сигнал РФ атома хлора.)

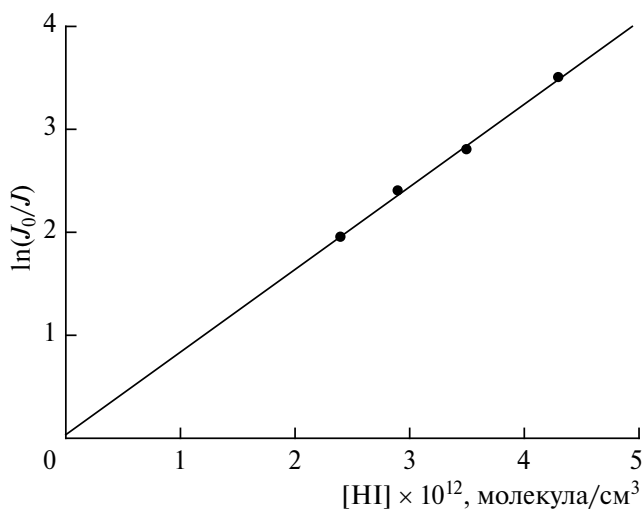


Рис. 3. График зависимости $\ln(J_0/J)$ от времени контакта реагентов. ($T = 298^\circ\text{K}$; $P = 1.0$ Торр, $[\text{HI}] = 2.9 \times 10^{11}$ молекула см⁻³. Разбавителем служил гелий. Измерялся сигнал РФ атома хлора.)

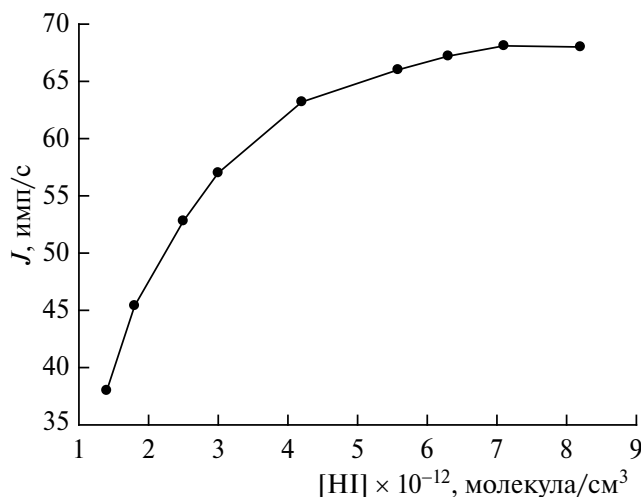


Рис. 4. Зависимость сигнала РФ атомов йода от концентрации HI. ($T = 298^\circ\text{K}$, $P = 1.0$ Торр; время реакции 0.0093 с. Разбавителем служил гелий.)

где t — время контакта реагентов, равное L/v .

На рис. 4 представлены результаты опытов, позволяющие определить $J_{\max}$ при 298°K , давлении в реакторе 1.2 Торр, $[\text{Cl}_0] = 7 \times 10^{11}$ молекула см^{-3} , времени реакции 0.0073 с.

$J_{\max}$ составило величину 68 имп/10 с.

Зависимость $\ln \frac{J_{\max}}{J_{\max} - J}$ от концентрации HI

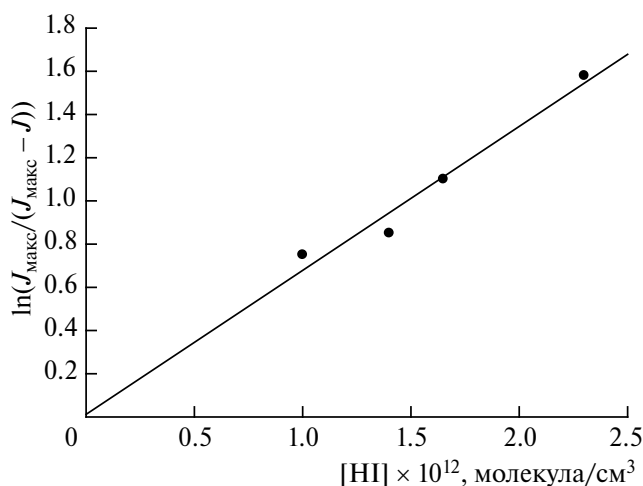


Рис. 5. Зависимость $\ln \frac{J_{\max}}{J_{\max} - J}$ от концентрации HI при фиксированном времени взаимодействия реагентов (0.0073 с). ($T = 298^\circ\text{K}$; $P = 1.1$ Торр. Разбавителем служил гелий. Измерялся РФ сигнал атомов йода.)

при фиксированном времени взаимодействия реагентов (0.0073 с). ($T = 298^\circ\text{K}$; $P = 1.1$ Торр. Разбавителем служил гелий. Измерялся РФ сигнал атомов йода.)

при фиксированном времени взаимодействия реагентов представлена на рис. 5.

Значение константы скорости реакции (I), рассчитанное из тангенса угла наклона прямой на этом графике при температуре 298°K путем регистрации РФ атомов I, приведено ниже:

$$k_{I(\text{по РФ атомов I})} = (9.2 \pm 1.0) \times 10^{-11} \text{ молекула}^{-1} \text{см}^3 \text{с}^{-1}.$$

На рис. 6 представлена зависимость $\ln \frac{J_{\max}}{J_{\max} - J}$ от времени взаимодействия реагентов при давлении в реакторе 1.1 Торр и концентрации йодистого водорода, равной 1.3×10^{12} молекула см^{-3} .

Константа скорости реакции (I), рассчитанная из тангенса угла наклона прямой на рис. 6, оказалась равной

$$k_{I(\text{по РФ атомов I})} = (8.7 \pm 0.9) \times 10^{-11} \text{ молекула}^{-1} \text{см}^3 \text{с}^{-1}.$$

Среднее значение константы скорости реакции (I) при температуре 298°K , определенное путем регистрации РФ атомов I, составило величину

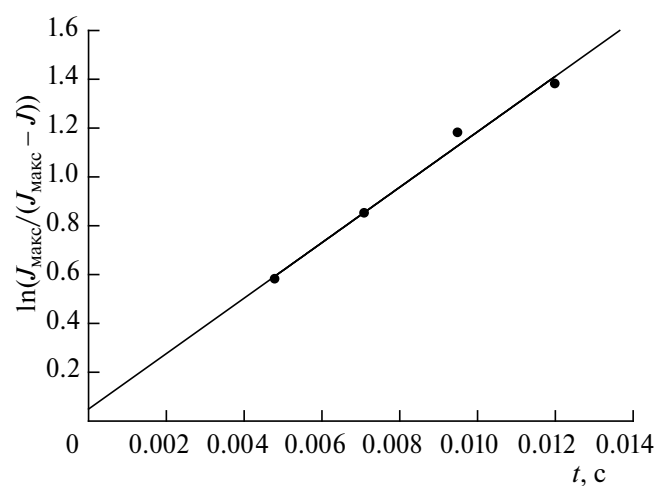


Рис. 6. Зависимость $\ln \frac{J_{\max}}{J_{\max} - J}$ от времени взаимодействия реагентов. ($T = 298^\circ\text{K}$; $P = 1.1$ Торр, $[\text{HI}] = 1.3 \times 10^{12}$ молекула см^{-3} . Разбавителем служил гелий. Измерялся РФ сигнал атомов йода.)

при фиксированном времени взаимодействия реагентов (0.0073 с). ($T = 298^\circ\text{K}$; $P = 1.1$ Торр. Разбавителем служил гелий. Измерялся РФ сигнал атомов йода.)

$$k_{I(\text{по РФ атомов I})} = (8.9 \pm 0.9) \times 10^{-11} \text{ молекула}^{-1} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}.$$

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измеренные нами константы скорости реакции (I), полученные как путем регистрации вступающих в реакцию атомов хлора, так и путем регистрации образующихся атомов йода, хорошо согласуются. Практически они не отличаются и от результатов работы [Wodarczyk, Moore, 1974], в которой применялась другая методика. Авторы измерили константу скорости реакции (I), наблюдая за инфракрасной хемилюминисценцией колебательно возбужденных молекул HCl при температуре 295°K. Ее значение, равное $(9.6 \pm 2.4) \times 10^{-11} \text{ молекула}^{-1} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, хорошо согласуется с величиной k_1 , измеренной нами. Такое же близкое значение константы скорости реакции (I) к значению, измеренному нами, получено и в работе [Yuan et al., 2004].

Однако в целом ряде работ [Bergmann, Moore, 1975; Mei, Moore, 1977; Dolson, Leone, 1982; Iyer et al., 1983] измеренное значение константы скорости при температурах 295–300°K оказалось выше.

Отметим, что завышенные данные получены при давлениях в реакторе, заметно превышающих величину давления в нашей работе, а также в работах [Wodarczyk, Moore, 1974; Yuan et al., 2004].

К сожалению, ни в одной из работ не обсуждалась причина более высокой константы скорости реакции атома хлора с йодистым водородом при проведении экспериментов при более высоком давлении.

Авторы работ [Mei, Moore, 1977; Yuan et al., 2004] наблюдали уменьшение измеренной константы скорости реакции (I) с ростом температуры в реакторе. В ряде работ с другими реагентами такое поведение констант скоростей реакций, протекающих в газовой фазе, авторы объясняли тем, что эти реакции протекают через образование промежуточного комплекса [Sayin, McKee, 2004; Nakano et al., 2003; Arsene et al.,

2005].

Однако наблюдаемую зависимость константы скорости реакции (I) от температуры в работах [Wodarczyk, Moore, 1974; Yuan et al., 2004] невозможно объяснить образованием промежуточного комплекса, так как измерения проводились при достаточно низких давлениях.

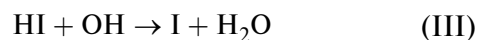
Ранее в целом ряде наших работ было показано, что увеличение константы скорости реакции с понижением температуры может быть связано с протеканием исследуемой реакции на поверхности реактора [Бубен и др., 2002; Ларин и др., 2020; Ларин и др., 2023].

Наша дальнейшая работа по изучению реакции атома хлора с йодистым водородом будет посвящена выяснению вопроса о возможности протекания этой реакции гетерогенным путем.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хорошее совпадение значений констант скорости реакции (I), измеренных двумя способами: измерением концентрации расходуемых в реакции атомов хлора и измерением концентрации образующихся атомов йода, — по-видимому, говорит о том, что обе применяемые методики дают правильные результаты.

Можно сравнить значения измеренной нами константы скорости реакции (I) со значением констант скоростей реакций йодистого водорода с двумя другими важными окислителями в атмосфере:



Константа скорости реакции (II) по данным работы [Ларин и др., 2007] составляет величину $1.2 \times 10^{-12} \text{ молекула}^{-1} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, что в 75 раз меньше, чем константа скорости реакции (I), измеренная нами. Но в работе [Huang et al., 2010] было показано, что в морской атмосфере могут образовываться значительные концентрации оксида йода, достигающие значений, превышающих $10^8 \text{ молекул см}^{-3}$, в то время как максимальное значе-

ние концентрации атомарного хлора в морской атмосфере не превышает 3×10^5 молекул см^{-3} [Chang et al., 2004]. В этих условиях реакция (II) будет превалировать над реакцией (I).

Концентрация радикала OH в морской атмосфере по данным работы [Vaughan et al., 2012] составляет величину 9×10^6 молекул см^{-3} . Последние данные о константе скорости реакции (III) при температуре 298°K варьируются от значения 1.6×10^{-11} молекула $^{-1}$ $\text{см}^3 \text{с}^{-1}$ [Badia et al., 2019] до 2.97×10^{-11} молекула $^{-1}$ $\text{см}^3 \text{с}^{-1}$ [Khamaganov et al., 2020].

Если взять значение константы скорости реакции (I), измеренное в данной работе, и значение константы скорости реакции (III), приведенное в работе [Khamaganov et al., 2020], то вклад реакции (I) в окисление йодистого водорода в морской атмосфере составит, по нашим оценкам, всего 6.7%.

Если использовать максимальное значение k_p , приведенное в [Bergmann, Moore, 1975] 1.64×10^{-10} молекула $^{-1}$ $\text{см}^3 \text{с}^{-1}$, $T = 298^\circ\text{K}$, и минимальное значение k_{III} , равное 1.6×10^{-11} молекула $^{-1}$ $\text{см}^3 \text{с}^{-1}$ [Badia et al., 2019], то вклад реакции (I) в окисление HI составит 15.6%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Брасье Г., Соломон С. Аэрономия средней атмосферы: Химия и физика стратосферы и мезосферы / пер. Л.Д. Морозовой; под ред. А.Д. Данилова. Л.: Гидрометеиздат, 1987. 412 с.
- Бубен С.Н., Ларин И.К., Мессинева Н.А., Спасский А.И., Трофимова Е.М., Туркин Л.Е. Исследование атмосферной химии йодных соединений // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 4. С. 52–60.
- Кикоин И.К. Таблицы физических величин. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
- Ларин И.К., Белякова Т.И., Мессинева Н.А., Спасский А.И., Трофимова Е.М. Реакция сероводорода с атомарным хлором в области температур 273–366 K // Химическая физика. 2023. Т. 42. № 4. С. 89–94. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23040118>
- Ларин И.К., Спасский А.И., Трофимова Е.М. Гомогенные и гетерогенные реакции углеводородов, содержащих атом йода // Изв. РАН. Энергетика. 2012. № 3. С. 44–52.
- Ларин И.К., Спасский А.И., Трофимова Е.М. Кинетика гетерогенной реакции сероводорода с оксидом йода в диапазоне температур 273–368 K // Химическая физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 29–34. <https://doi.org/10.31857/S0207401X2010009X1>
- Ларин И.К., Спасский А.И., Трофимова Е.М., Туркин Л.Е. Образование атомарного йода в гетерогенной реакции хлора с йодметаном // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 3. С. 369–374.
- Ларин И.К., Спасский А.И., Трофимова Е.М., Туркин Л.Е. Механизм и кинетика реакции йодистого водорода с озоном // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 1. С. 5–11.
- Ларин И.К., Спасский А.И., Трофимова Е.М., Туркин Л.Е. Измерение констант скоростей реакций радикала IO с серосодержащими соединениями H_2S , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ и SO_2 // Кинетика и катализ. 2000а. Т. 41. № 4. С. 485–491.
- Ларин И.К., Спасский А.И., Трофимова Е.М., Туркин Л.Е. Экспериментальное доказательство увеличения скорости реакции монооксида йода с монооксидом хлора на поверхности реактора // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 2. С. 218–227.
- Ларин И.К., Мессинёва Н.А., Невожай Д.В., Спасский А.И., Трофимова Е.М. Измерение эффективной константы скорости реакции монооксида йода с монооксидом хлора с образованием атомов йода // Кинетика и катализ. 2000б. Т. 41. № 3. С. 346–352.
- Физическая химия быстрых реакций / Пер. с англ. Е.В. Можухина и Ю.П. Петрова; Под ред. И.С. Заслонко. М.: Мир, 1976. 394 с.
- Arsene C., Barnes I., Becker K.H., Benter T. Gas-phase reaction of Cl with dimethyl sulfide: Temperature and oxygen partial pressure dependence of the rate coefficient // Int. J. Chem. Kinet. 2005. V. 37. P. 66–73. <https://doi.org/10.1002/kin.20051>
- Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume III – gas phase reactions of inorganic halogens // J. Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. P. 981–1191
- Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson Jr., R.F., Kerr K.A., Troe J. Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry. Supplement IV, IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1992. V. 21. № 4. P. 1125–1568.
- Badia A., Reeves C.E., Baker A.R., Saiz-Lopez A., Volkamer R., Koenig T.K., Apel E.C., Hornbrook R.S., Carpenter L.J., Andrews S.J., Sherwen T., von Glasow R. Importance

- of reactive halogens in the tropical marine atmosphere: a regional modelling study using WRF-Chem // *Atmos. Chem. Phys.* 2019. V. 19. P. 3161–3189.
<https://doi.org/10.5194/acp-19-3161-2019>.
- Behnke W., Zetsch C.* Heterogeneous formation of chlorine atoms from various aerosols in the presence of O₃ and HCl // *J. Aerosol. Sci.* 1989. V. 20. № 8. P. 1167–1170.
[https://doi.org/10.1016/0021-8502\(89\)90788-X](https://doi.org/10.1016/0021-8502(89)90788-X)
- Bergmann K., Moore C.B.* Energy dependence and isotope effect for the total reaction rate of Cl + HI and Cl + HBr // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 63. № 2. P. 643–649.
<https://doi.org/10.1063/1.431385>
- Chang T., Liu S.-H., Zhen F.-T.* Atmospheric concentrations of the Cl atom, ClO radical, and HO radical in the coastal marine boundary layer // *Env. Res.* 2004. V. 94(1). P. 67–74.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2003.07.008>
- Chatfield R.B., Crutzen P.J.* Are there interactions of iodine and sulfur species in marine air photochemistry? // *J. Geophys. Res.*, 1990. V. 95. P. 22319–22341.
- Cicerone R.J.* Halogens in the atmosphere // *Rev. Geophys. Space Phys.* 1981. V. 19. № 1. P. 123–139.
- Finlayson-Pitts B.J.* The Tropospheric Chemistry of Sea Salt: A Molecular-Level View of the Chemistry of NaCl and NaBr // *Chem. Rev.* 2003. V. 103(12). P. 4801–4822.
<https://doi.org/10.1021/cr020653t>
- Huang R.J., Seitz K., Neary T., O'Dowd C.D., Platt U., Hoffmann T.* Observations of high concentrations of I₂ and IO in coastal air supporting iodine-oxide driven coastal new particle formation // *Geophys. Res. Lett.* 2010. V. 37. P. L03803.
<https://doi.org/10.1029/2009GL041467>
- Khamaganov V.G., Orkin V.L., Larin I.K.* Study of the Reactions of OH with HCl, HBr, and HI between 298 K and 460 K // *Int. J. Chem. Kinet.* 2020. V. 52. P. 852–860.
<https://doi.org/10.1002/kin.21404>
- Martino M., Mills G.P., Woetjen J., Liss P.S.* A new source of volatile organoiodine compounds in surface seawater // *Geophys. Res. Lett.*, 2009. V. 36. № 1. L01609.
<https://doi.org/10.1029/2008GL036334>
- McFiggans G.* Marine aerosols and iodine emissions // *Nature*. 2005. V. 433. № 7026. E13.
<https://doi.org/10.1038/nature03372>
- McFiggans G., Coe H., Burgess R., Allan J., Cubison M., Alfarra M.R., Saunders R., Sais-Lopez A., Plane J.M.C., Wevill D.J., Carpenter L.J., Rickard A.R., Monks P.S.* Direct evidence for coastal iodine particles from Laminaria macroalgae – linkage to emissions of molecular iodine // *Atmos. Chem. Phys.* 2004. V. 4. № 3. P. 701–713.
<https://doi.org/10.1063/1.431385>
- Mei C.C., Moore C.B.* Temperature dependence of the total reaction rates for Cl + HI and Cl + HBr // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 67. № 9. P. 3936–3939.
<https://doi.org/10.1063/1.435409>
- Nakano J., Enami S., Nakamichi S., Aloisio S., Hashimoto S., Kawasaki M.* Temperature and Pressure Dependence Study of the Reaction of IO Radicals with Dimethyl Sulfide by Cavity Ring-Down Laser Spectroscopy // *J. Phys. Chem. A*. 2003. V. 107. № 33. P. 6381–6387.
<https://doi.org/10.1021/jp0345147>
- O'Dowd C.D., Jimenez J.L., Bahreini R., Flagan R.C., Seinfeld J.H., Haeri K., Pirjola L., Kulmala M., Jennings S.G., Hoffmann T.* Marine aerosol formation from biogenic iodine emissions // *Nature*. 2002. V. 417. P. 632–636.
<https://doi.org/10.1038/nature00775>
- Saiz-Lopez A., Plane J.M.C., McFiggans G., Williams P.I., Ball S.M., Jones R.L., Hongwei C., Hoffmann T.* Modeling molecular iodine emissions in a coastal marine environment: the link to new particle formation // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6(4). P. 883–895.
<https://doi.org/10.5194/acp-6-883-2006>
- Sayin H., McKee M.L.* Computational Study of the Reactions between XO (X = Cl, Br, I) and Dimethyl Sulfide // *J. Phys. Chem. A*. 2004. V. 108. № 37. P. 7613–7620.
<https://doi.org/10.1021/jp0479116>
- Singh H.B., Thakur A.N., Chen Y.E., Kanakidou M.* Tetrachloroethylene as an indicator of low Cl atom concentrations in the troposphere. // *Geophys. Res. Lett.* 1996. V. 23. № 12. P. 1529–1532.
<https://doi.org/10.1029/96GL01368>
- Vaughan S., Ingham T., Whalley L.K., Stone D., Evans M.J., Read K.A., Lee J.D., Moller S.J., Carpenter L.J., Lewis A.C., Fleming Z.L., Heard D.E.* Seasonal observations of OH and HO₂ in the remote tropical marine boundary layer // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12. P. 2149–2179.
<https://doi.org/10.5194/acp-12-2149-2012>
- Vogt R., Crutzen P., Sander R.* A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer // *Nature*. 1996. V. 383. P. 327–330.
<https://doi.org/10.1038/383327a0>
- Wodarczyk F.J., Moore C.B.* Laser-initiated chemical reactions: total absolute reaction rate constants for Cl + HBr and Cl + HI // *Chem. Phys. Lett.* 1974. V. 26. № 4. P. 484–488.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)80396-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)80396-9)
- Yuan J., Misra A., Goumri A., Shao D.D., Marshall P.* Kinetic Studies of the Cl + HI Reaction Using Three Techniques // *J. Phys. Chem. A*. 2004. V. 108. № 33. P. 6857–6862.

Investigation of the Reaction of Hydrogen Iodide with a Chlorine Atom in the Atmosphere above the Sea

I. K. Larin¹, G. B. Pronchev¹, E. M. Trofimova^{1, *}

¹ *Talrose Institute for Energy Problems of Chemical Physics, Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr., 38/2, Moscow, 119334 Russia*

**e-mail: eltrofimova@yandex.ru*

By the method of resonant fluorescence (RF) of chlorine atoms and iodine atoms, the rate constant of the reaction of a chlorine atom with hydrogen iodide at a temperature of 298 K. The values of the reaction constants measured by both methods turned out to be quite close. The role of this reaction in the chemistry of the troposphere above the surface of the oceans is discussed.

Keywords: phytoplankton, chlorine atoms, iodine atoms, troposphere, ozone, resonant fluorescence, reaction rate constant