

УДК 541.124.7

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. М. ГЕРШЕНЗОН, А. П. ДЕМЕНТЬЕВ, академик АН АрмССР А. Б. НАЛБАНДЯН
**ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ АЗОТНОЙ
КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ Э.П.Р.**

Электронный парамагнитный резонанс в газах широко применяется в кинетике газофазных реакций. Можно выделить два основных направления: 1) изучение механизма цепных разветвленных реакций, концентрации активных центров в которых выше равновесных ⁽¹⁾; 2) измерение констант скорости элементарных реакций атомов и радикалов, полученных с помощью электрического разряда ⁽²⁾.

Недавно нами была показана принципиальная возможность изучения реакций термического разложения с использованием метода газовой спектроскопии э.п.р. ⁽³⁾. В реакциях термического разложения паров азотной кислоты и перекиси водорода был зарегистрирован спектр э.п.р. радикала ОН в газовой фазе ⁽³⁾, а при распаде озона обнаружен атом кислорода ⁽⁴⁾. В связи с тем, что линии поглощения электронного парамагнитного резонанса в газах в большинстве случаев сильно уширяются с повышением давления, наиболее перспективным является изучение реакций распада при давлениях порядка нескольких тор. Именно в этих условиях реакции термического разложения меньше всего изучены.

Целью настоящей работы были разработка методики изучения скорости термического распада с помощью метода э.п.р. в газовой фазе и выяснение ее возможностей на примере реакции термического разложения паров азотной кислоты в атмосфере инертного газа.

Суть методики состоит в измерении скорости нарастания концентрации радикалов на начальной стадии распада. Так как при этом регистрируется радикал, являющийся первичным продуктом распада исходной молекулы, то нет необходимости знать полный механизм реакции. Проведение экспериментов при низких давлениях позволяет также измерить либо оценить вероятность распада молекулы при соударении со стенкой.

Эксперименты проводились на обычной струевой вакуумной установке. Реактором служила кварцевая цилиндрическая трубка 1 диаметром 16,3 мм (рис. 1). Время контакта изменялось путем подачи азотной кислоты в различные точки реактора с помощью системы вводов 4. Диаметр подводящих трубок 0,3 см, длина 3 см. Вводы 4 располагались в среднем через 1,8 см, что обеспечивало временное разрешение 0,4 мсек. Жидкая 100% азотная кислота находилась в пробирке при температуре 38° С. Инертный газ (He, Ar, N₂, CO₂) барботировался через жидкую HNO₃. Объемная подача паров HNO₃ регулировалась скоростью подачи инертного газа. Поток паров еще раз сильно разбавлялся инертном перед вводом 4. Для уменьшения обратной диффузии через ввод 5 подавался поток инертного газа, равный потоку газа из 4. Полное разбавление паров HNO₃ инертном составляло $2 \cdot 10^{-3}$. В качестве основного инертного газа использовался гелий. Система вводов 4 с помощью кранов переключалась на масляный манометр, что позволяло измерять давление в различных точках реактора с точностью не менее 0,1 тор. Перепад давлений на всей длине реактора (12 см) не более 0,1 тор при общем давлении 2–5 тор.

Постоянство температуры вдоль реактора достигалось с помощью неравномерной намотки нагревательной спирали печи и различной толщины покрытия теплоизолирующего слоя асбеста. Максимальное отклонение температуры в реакторе от средней не превосходит 7–8° С, а среднее отклонение на рабочем участке не более 3° С. Профиль температуры представлен на рис. 1 справа. Температура в любой точке реактора измерялась

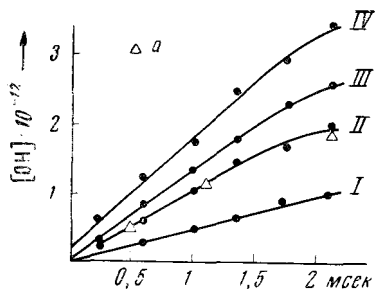


Рис. 2

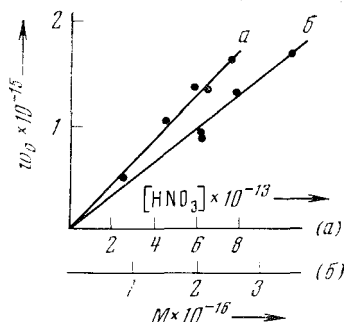


Рис. 3

Рис. 2. Кинетика нарастания концентрации радикалов OH (молек/см³) при различных концентрациях HNO_3 : I — 3; II — 4,5; III — 6,5; IV — 7,6 · 10^{13} см $^{-3}$ ($P = 2,86$ тор, $T = 1070^\circ \text{K}$)

Рис. 3. Зависимость скорости образования радикалов OH (молек/см³·сек) от $[\text{HNO}_3]$ (а) и от концентрации гелия (б)

При $t \gg D/v^2$ п D_1/v^2 решение (3) переходит в формулу (1). Полученный из (3) при $t \rightarrow 0$ отрезок на оси концентрации равен $4wD/v^2$ и определяется обратной диффузией HNO_3 .

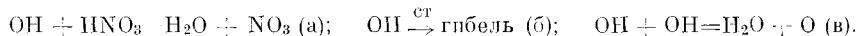
Измерение абсолютных концентраций радикалов OH проводилось по эталонному газу NO. При температурах опытов концентрация радикалов OH определялась по формуле (5)

$$(\text{OH}) = 1,34 \cdot 10^{-4} \frac{S_{\text{OH}}}{S_{\text{NO}}} (\text{NO}), \quad (4)$$

где (NO) и (OH) — концентрации в реакторе, S_{OH} — интегральная интенсивность поглощения шести линий спектра радикала OH ($J = 3/2$, $\Delta M_J = 1$, $\Delta M_I = 0$; $- \rightarrow +$), S_{NO} — интегральная интенсивность одной из крайних линий спектра NO.

Числовой множитель в (4) определялся из (5) для температуры резонатора 320°K . Точность измерения абсолютной концентрации по формуле (4) не менее 50–100% и определяется систематической ошибкой численного коэффициента в (4).

На пути от выхода из реактора до резонатора протекают реакции



Среднее время пролета порядка 2 мсек. Используя литературные (6) значения констант скоростей реакций (а) — (в), легко оценить концентрации HNO_3 и OH, при которых ошибка измерения не будет превосходить нескольких процентов: $(\text{HNO}_3) < 10^{14}$, $(\text{OH}) < 10^{13}$ см $^{-3}$.

Скорость распада измерялась в присутствии He, Ar, N_2 .

На рис. 2 представлена кинетика нарастания концентрации радикалов OH при различных исходных концентрациях HNO_3 и постоянных $P_{\text{He}} = 2,86$ тор, $T = 1070^\circ \text{K}$, $v = 45$ м/сек.

Для экспериментального доказательства отсутствия реакций (а) — (в) в зоне между реактором и резонатором спектрометра э.п.р. снималась кинетика образования радикалов OH при вдвое меньшей скорости потока и прочих равных параметрах (точки а на кривой II, рис. 2). При этом время пребывания между реактором и резонатором увеличивалось вдвое. Совпадение кинетических кривых указывает на то, что реакции (а) — (в) не успевают протекать на выходе из реактора. Скорость распада определялась как тангенс угла наклона прямых на рис. 2.

При скоростях распада, больших чем 10^{15} см $^{-3}$ ·сек $^{-1}$, на оси концентраций появляется отрезок, величина которого позволяет оценить порядок величины коэффициента диффузии HNO_3 в He. Для прямой IV рис. 2:

$w = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}$, $v = 45 \text{ м/сек}$. Отрезок на оси концентраций $(\text{OH})_0 = 2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Откуда $D_{\text{HNO}_3-\text{He}} = (\text{OH})_0 v^2 / 4w \simeq 600 \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ при $P = 2,86 \text{ тор}$, $T = 1070^\circ \text{ К}$.

На рис. 3а представлена зависимость скорости образования радикалов OH от парциальной концентрации HNO_3 . Видно, что скорость распада пропорциональна концентрации HNO_3 *.

Зависимость скорости распада от концентрации гелия при $(\text{HNO}_3) = 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и $T = 1070^\circ \text{ К}$ представлена на рис. 3б. Видно, что при давлениях 2–5 тор преобладает бимолекулярный распад в объеме. Скорость распада на стенке может быть измерена как отрезок на оси ординат, отсекаемый прямой. Величина отрезка мала и вряд ли больше $10^{14} \text{ см}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}$. Оцененная отсюда вероятность распада при ударе о стенку не превосходит 10^{-4} . Таким образом, при температурах $\sim 1000^\circ \text{ К}$ и давлениях ~ 2 –5 тор распад HNO_3 протекает в объеме по второму порядку. Обработка кинетических зависимостей дает значения констант скорости $(3,9; 8,08; 15,1; 28,2) \cdot 10^{16} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ при температурах 1013, 1070, 1130, 1170° К соответственно. На рис. 4 приведена зависимость константы скорости распада от температуры в аррениусовых координатах.

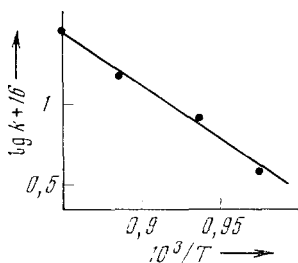


Рис. 4. Зависимость констант скорости распада HNO_3 от температуры в аррениусовых координатах

$\cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Отношение констант активации определялось по формуле

Константа скорости распада HNO_3 в интервале температур 1013– 1170° К описывается формулой:

$$k_{\text{He}} = 2,3 \cdot 10^{-9 \pm 0,3} \exp \cdot [- (32000 \pm 1800) / RT] \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Полученное значение константы скорости практически совпадает со значением $k_{\text{Ar}} = 2,67 \cdot 10^{-9 \pm 1} e^{-30600/RT} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$, найденным по измерениям в ударных волнах (7).

Сравнение эффективностей активации различных инертных газов (He , Ar , N_2) проводилось при температуре 1070° К и $(\text{HNO}_3) = 5,7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Отношение констант активации определялось по формуле

$$\frac{k_{\text{He}}}{k_{\text{Ar}}} = \frac{\Delta(\text{OH})_{\text{He}}}{\Delta(\text{OH})_{\text{Ar}}} \frac{P_{\text{Ar}}}{P_{\text{He}}}, \quad (5)$$

где $\Delta(\text{OH})$ — прирост концентрации OH при одном и том же приращении времени контакта, P — давление инерта. Полученное отношение эффективностей $k_{\text{He}} : k_{\text{Ar}} : k_{\text{N}_2} = 1 : 0,77 : 1,1$ и величина константы скорости не противоречат современным представлениям о скоростях распада в бимолекулярной области. Точность определения отношений не менее 10%.

Рис. 2–4, а также совпадение константы скорости распада с литературными значениями подтверждают правильность развитой методики изучения скорости распада. Область применимости методики лимитирована главным образом чувствительностью метода э.п.р. и протеканием реакции типа (а) — (в) на выходе из реактора.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Б. Налбандян, Усп. хим., **35**, в. 4, 587 (1966). ² А. А. Westenberg, Science, **164**, 381 (1969). ³ Ю. М. Гершензон, А. П. Дементьев, А. Б. Налбандян, ДАН, **180**, № 5, 1147 (1968). ⁴ II Всесоюз. симпозиум по горению и взрыву, Тез. докл., Ереван, 1969; А. А. Westenberg, N. de Haas, J. M. Roscoe, J. Phys. Chem., **74**, 3431 (1970). ⁵ А. А. Westenberg, J. Chem. Phys., **43**, 1544 (1965). ⁶ В. Н. Кондратьев, Константы скорости газозависимых реакций. Справочник, «Наука», 1970. ⁷ Н. Н. Harrison, H. S. Jonston, E. R. Hardurick, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2478 (1962).

* Концентрация HNO_3 в молек/см³.