Доклады Академии наук СССР 1973. Том 210, № 2

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, копцентрации 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 наров 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 нарамагнитного 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 па-

ров 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 мсск. Жидкая 100% азотная кислота находилась в пробирке при температуре 38° С. Инертный газ (He, Ar, N₂, CO₂) барботировался через жидкую HNO₃. Объемная подача паров НОО3 регулировалась скоростью подачи инертного газа. Поток паров еще раз сильно разбавлялся инсртом перед вводом 4. Для уменьшения обратной диффузии через ввол 5 подавался поток инертпого газа, равный потоку газа из 4. Полное разбавление паров НОО, ипертом составляло $2\cdot 10^{-3}$. В качестве основного инсртного газа использовался гелий. Система вводов 4 с помощью кранов переключалась на масляцый манометр, что нозволяло измерять давление в различных точках реактора с точностью не менее 0,1 тор. Перспад давлений на всей длипе 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 отклопение температуры в реакторе от средней не превосходит 7—8° С, а среднее отклопение на рабочем участке не более 3° С. Профиль температуры представлен на рис. 1 справа. Температура в любой точке реактора измерялась

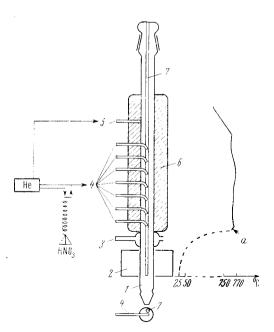


Рис. 1. Схема реактора

с помощью подвижной термопары, заключенной в кварпевый чехол 7. За начало отсчета времени принята точка начала резнрофиля панения пературы (a. phc. При vвеличении температуры зона постоянного профиля увеличи-(точка aсмещается випз). Для резкого паления температуры на выходе из реактора реакционная трубка охлажлалась потоком возпуха. который подавался в кварцевый чехол 3.

Скорость образования радикалов ОН на начальной стадии реакции в условиях низких давлений равна скорости процессов распада в объеме и на стенке:

$$HNO_3 + M = OH + NO_2(k);$$

 $HNO_3 + c\tau = OH - NO_2(k').$

Концентрация радикалов ОН на начальной стадии реакции липейно возрастает со временем контакта

$$\Delta (OH) = w\Delta t = [k(HNO_3)(M) + k'(HNO_3)]\Delta t.$$

Константы k и k' могут быть найдены из зависимости $\Delta(\mathrm{OH})$ / Δt от (M). Формула (1) справедлива по всей длине реактора, кроме переходных участков, включающих зону входа и выхода из реактора.

В переходных зонах протекают следующие физические и химические ироцессы: 1) прогрев газа во вводах; 2) установление профиля скорости потока при смещении; 3) диффузия HNO₃ и OH к степкам реактора; 4) обратная диффузия HNO₃ и OH; 5) распад HNO₃ на выходе из реактора. Все эти процессы должиы приводить к появлению отрезка на оси концентрации при нулевом времени контакта, если количество образовавшихся в переходных зонах радикалов ОН больше чувствительности метода. Величина отрезка возрастает по мере увеличения скорости зарождения радикалов. Одновременный учет факторов 1) — 5) вряд ли возможно провести аналитически. Раздельные оценки каждого из них показывают, что наиболее существенным при заданной температуре является вклад обратной диффузии.

Уравнения матернального баланса для радикала ОН до и после смешения имеют вид

$$D_{1} \frac{d^{2}(\text{OH})}{dx^{2}} - \frac{v}{2} \frac{d \text{ (OH)}}{dx} + w e^{xv/2D} = 0 \quad \text{при } x \leqslant 0;$$

$$D_{1} \frac{d^{2}(\text{OH})}{dx^{2}} - v \frac{d \text{ (OH)}}{dx} + w = 0 \quad \text{при } x \geqslant 0.$$
(2)

Здесь v — средняя скорость потока после смешения, D и D_1 — коэффициенты диффузии HNO $_3$ и OH. Зависимость концентрации радикалов ОН от времени коптакта (L — длина реактора) может быть получена из сшивки решений и их производных в точке x=0 с учетом выпоса радикалов на

выходе из реактора
$$\frac{d~(\mathrm{OH})}{dx}\Big|_{x=L}=0$$
 (OH) $=wt+4w\frac{D}{v^2}+w\frac{D}{v^2}(1-e^{-tv^2/D_t)}.$ (3)

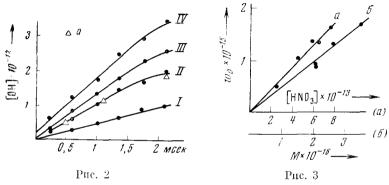


Рис. 2. Кинетика нарастания концентрации радикалов ОН (молек/см³) при различных концентрациях HNO₃: I-3; II-4.5; III-6.5; $IV-7.6 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$ (P=2.86 тор, $T=1070^{\circ}$ K)

Рис. 3. Зависимость скорости образования радикалов ОП (молек/см 3 -сек) от [HNO $_3$] (a) и от концентрации гелия (б)

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

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

(OH) =
$$1.34 \cdot 10^{-4} \frac{S_{\text{OH}}}{S_{\text{NO}}}$$
 (NO), (4)

где (NO) п (OH) — концентрации в реакторе, $S_{\rm OH}$ — интегральная интенсивность поглощения шести линий спектра радикала ОН ($J=^3/_2$, $\Delta M_J==1$, $\Delta M_J=0$; — \to +), $S_{\rm NO}$ — интегральная интенсивность одной из крайних линий спектра NO.

Числовой миожитель в (4) определялся из (5) для температуры резонатора 320° К. 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

OH
$$\stackrel{\cdot}{+}$$
 HNO₃ -H₂O $\stackrel{\cdot}{-}$ NO₃ (a); OH $\stackrel{\text{CT}}{\rightarrow}$ гибель (б); OH $\stackrel{\cdot}{+}$ ОН=H₂O $\stackrel{\cdot}{\cdot}_1$ - O (в).

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

Скорость распада измерянась в присутствии Не, Аг, N₂.

На рис. 2 представлена кинетика нарастания концентрации радикалов ОН при различных исходных концентрациях $\rm HNO_3$ и постоянных $P_{\rm He} = 2.86$ тор, $T = 1070^\circ$ K, v = 45 м/сек.

Для экспериментального доказательства отсутствия реакций (a) — (в) в зоне между реакторами и резонатором спектрометра э.п.р. снималась кинетика образования радикалов ОН при вдвое меньшей скорости потока и прочих равных нараметрах (точки a на кривой H, рис. 2). При этом время пребывания между реактором и резонатором увеличивалось вдвое. Совнадение кинетических кривых указывает на то, что реакции (a) — (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 HNO₃ в He. Для прямой IV рис. 2:

 $w=2\cdot 10^{15}~{\rm cm^{-3}\cdot cek^{-1}},~v=45~{\rm m/cek}.$ Отрезок на оси концентраций (ОН) $_0=2\cdot 10^{11}~{\rm cm^{-3}}.$ Откуда $D_{{\rm HNO_{3-He}}}={\rm (OH)_0}v^2/4w\simeq 600~{\rm cm^2\cdot cek^{-1}}$ при $P=2,86~{\rm top},~T=1070^{\circ}~{\rm K}.$

На рис. За представлена зависимость скорости образования радикалов ОН от парциальной концентрации HNO₃. Видно, что скорость распада про-

порциональна концентрации НОО3 *.

Зависимость скорости распада от концентрации гелия при (HNO₃) = $6 \cdot 10^{13}$ см⁻³ и $T = 1070^{\circ}$ К представлена на рис. Зб. 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} см⁻³·сек⁻¹. Оцененная отсюда вероятность распада при ударе о стенку не превосходит 10^{-4} . Таким образом, при температурах $\sim 1000^{\circ}$ К и давлениях $\sim 2-5$ тор распад HNO₃ протекает в объеме по второму порядку. Обработка кипетических зависимостей дает значения констант скорости (3,9; 8,08; 15.4; 28.2)· 10^{16} см³·сек⁻¹ при температурах 1013, 1070, 1130, 1170° К соответственно. На рис. 4 приведена зависимость константы скорости распада от температуры в арреннусовых коорди-

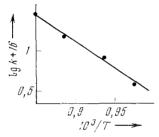


Рис. 4. Зависимость констант скорости распада HNO_3 от температуры в аррениусовых координатах

натах. Константа скорости распада HNO₃ в интерзале температур 1013—1170° К описывается

$$k_{\text{He}} = 2.3 \cdot 10^{-9 \pm 0.3} \, \text{exp} \cdot \left[-(32000 \pm 1800) / RT \right] \, \text{cm}^3 \cdot \text{cer}^{-1}.$$

Полученное значение константы скорости практически совпадает со значением $k_{\rm Ar} = 2.67 \cdot 10^{-9\pm1} e^{-30600/RT}$ см $^3 \cdot$ сек $^{-1}$, найденным по измерениям в ударных волиах (7).

Сравнение эффективностей активации различных ипертных газов (He, Ar, N_2) проводилось при температуре 1070° K и (HNO₃) = 5.7°

• 1013 см-3. Отношение констант активации определялось по формуле

:йогумдоф

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

где Δ (ОН) — прирост концентрации ОН при одном и том же приращении времени контакта, P — давление инерта. Полученное отношение эффективностей $k_{\rm He}:k_{\rm Ar}:k_{\rm Nz}=1:0,77:1,1$ 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

⁴ 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 И Всесоюзн. симпозиум по горению и взрыву, Тез. докл., Ереван, 1969; А. А. Westenberg, N. de Haas, J. М. Roscoe, J. Phys. Chem., **74**, 3431 (1970). ⁵ А. А. Westenberg, J. Chem. Phys., **43**, 1544 (1965). ⁶ В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций. Спрарочник, «Наука», 1970. ⁷ Н. Н. Иаггізоп, Н. S. Jonston, Е. R. Нагдигіск, J. Ам. Chem. Soc., **84**, 2478 (1962).

^{*} Концентрация HNO₃ в молек/см³.