

УДК 541.124.7

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. С. ЗАСЛОНКО, С. М. КОГАРКО, Е. В. МОЗЖУХИН

КИНЕТИКА ДИССОЦИАЦИИ АЗОТИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 26 X 1972)

Проявления энергетического фактора в кинетике химических реакций стали исследоваться особенно интенсивно после работы Н. Н. Семенова и А. Е. Шилва (1). Важнейшим стимулом для всестороннего изучения колебательной неравновесности стало развитие химических лазеров. В работах (2-4) показано, что реакция распада HN_3 представляет собой удобную модельную систему для исследования проявлений колебательной неравновесности. Цепной характер распада HN_3 обусловлен осуществлением энергетической обратной связи. В качестве «носителей цепи» выступают колебательно возбужденные продукты реакции (молекулы N_2^v), которые при столкновениях с исходными молекулами резонансно передают им свою колебательную энергию, увеличивая тем самым скорость распада.

В настоящей работе исследовалась зависимость скорости диссоциации молекул HN_3 от начальной температуры и давления в условиях сильно развитой колебательной неравновесности, возникающей вследствие образования возбужденных частиц во вторичных экзотермических стадиях распада. Эксперименты выполнялись в ударной трубе в отраженных ударных волнах. Методика измерений подробно описана в (3). Использовались смеси, содержащие 5,4% HN_3 в аргоне, диапазон температур 900–1300° К, полное давление составляло 0,5–3 атм. Текущая концентрация HN_3 измерялась спектрофотометрически по поглощению в области 2900 Å. Колебательная температура T_v антисимметричного колебания HN_3 измерялась по и.-к. излучению в области 4,7 м (3).

Распад HN_3 протекает с четко выраженным периодом индукции, вслед за которым следует быстрое расходование HN_3 . В течение периода индукции и особенно в стадии быстрого распада колебательная температура T_v превышает равновесную, соответствующую равномерному распределению энергии по степеням свободы.

Измеренные константы скорости расходования $K_d = \frac{1}{[\text{A}]} \frac{d[\text{A}]}{dt}$ (A — исходные молекулы HN_3), соответствующие по времени половине превращения HN_3 , представлены на рис. 1, где показаны результаты измерений в трех сериях опытов с тремя различными давлениями. Энергия активации K_d для опытов с $P_0 = 20$ мм рт.ст. равна 30 ккал/моль, для $P_0 = 50$ мм рт.ст. 15,8 ккал/моль, для $P_0 = 100$ мм рт.ст. — 8,3 ккал/моль. Колебательная температура на половине превращения в ~1,5 раза превышает равновесную температуру. Зависимость $\lg(K_d)_{0,5}$ от $1/T_v$ соответствует энергии активации ~20 ккал/моль. Абсолютные значения измеренных констант скорости примерно на три порядка превышают константы, соответствующие начальной температуре за ударной волной и более чем на порядок превышают значения, соответствующие максимальному равновесному разогреву при половине выгорания. При этом следует иметь в виду, что действительный поступательный разогрев значительно меньше верхней границы из-за того, что значительная доля теплоты реакции приходится на колебательное возбуждение реагентов и, кроме того, энерговыделение неполное, так как в системе имеются промежуточные продукты.

Значительное превышение измеренных констант над равновесными, а также зависимость констант от давления иллюстрируется на рис. 2, где ρ — плотность реагирующего газа, ρ_0 — плотность при нормальных условиях. Кривые 2, 3 и K_∞ соответствуют значениям константы скорости диссоциации HN_3 , рассчитанным по статистической теории ⁽⁵⁾, кривые 1', 2', 3' для наблюдаемых значений K_d при 1000, 1100 и 1200° К соответственно построены по точкам, полученным интерполированием на графике температурной зависимости констант (рис. 1).

Рассмотрение приведенных экспериментальных данных показывает, что диссоциация в неравновесных условиях протекает с особенностями, принципиально отличающимися от характера диссоциации в равновесных

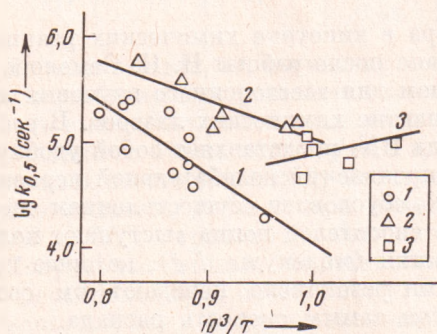


Рис. 1

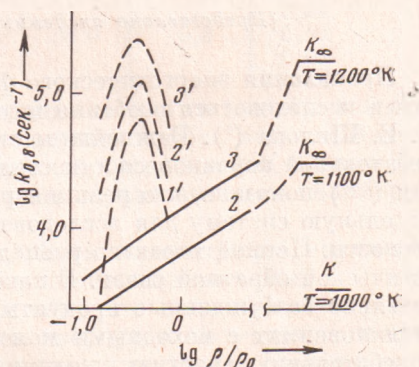


Рис. 2.

Рис. 1. Зависимость константы скорости диссоциации, соответствующей половине выгорания HN_3 , от поступательной температуры за ударной волной, 1 — начальное давление $P_0 = 20$ мм рт. ст.; $E = 30$ ккал/моль, 2 — $P_0 = 50$ мм рт. ст.; $E = 15,8$ ккал/моль, 3 — $P_0 = 100$ мм рт. ст. $E = -8,3$ ккал/моль

Рис. 2. Зависимость константы скорости диссоциации HN_3 от плотности ρ (ρ_0 — плотность при нормальных условиях)

условиях. Скорость диссоциации в общем случае зависит от запаса колебательной энергии в каждом типе колебаний многоатомной молекулы. В нашем случае ⁽⁴⁾ низкочастотные осцилляторы HN_3 практически находятся в равновесии с поступательным движением и между собой, другими словами, их колебательная температура равна T . И только антисимметричное колебание HN_3 находится в выделенном положении, поскольку именно это колебание резонансно накапливается при столкновении с колебательно возбужденными молекулами азота. Температура этого колебания измерялась экспериментально. Таким образом, в наших условиях скорость диссоциации зависит от двух температур T_0 и T .

С увеличением разницы между T_0 и T уменьшается эффективная энергия активации скорости диссоциации, а при наиболее сильной неравновесности эта энергия становится даже отрицательной. Насколько нам известно, явление аномальной температурной зависимости скорости диссоциации наблюдается впервые. Столь же сильно неравновесность сказывается на зависимости скорости диссоциации от плотности (рис. 2). В равновесных условиях в диапазоне плотностей $\rho/\rho_0 = 0,1 - 1$ реакция диссоциации должна протекать по второму порядку. Дополнительная колебательная накачка распадающихся молекул приводит к тому, что сначала эффективный порядок реакции становится больше, чем второй, затем проходит через нулевой и может оказаться даже отрицательным. Интересно отметить, что для температур 1000 и 1100° К наблюдаемые константы превышают уровень, соответствующий высокому давлению K_∞ . Уменьшение наблюдаемых значений констант после максимума связано с тем, что начиная с достаточно высокого давления скорость равновесной активации при

столкновениях уже достаточно велика и дополнительная накачка не в состоянии увеличить скорость распада, поскольку эта скорость при высоких давлениях лимитируется скоростью распада активированных молекул.

Поскольку скорость диссоциации зависит от заселенности достаточно высоких колебательных уровней, то для объяснения наблюдаемых явлений следует иметь в виду характер распределения по уровням ангармонического осциллятора в неравновесных условиях, согласно которому при условии $T_v > T$ заселенность высоких колебательных уровней может сильно превышать равновесную (⁶, ⁷). Специфика этого распределения (распределение Тринора) приводит к зависимости K_d от двух температур (колебательной T_v и поступательной T). Приблизительно эту зависимость можно выразить уравнением (⁷, ⁸)

$$K_d \approx F \exp \left(-\frac{D_{\min}}{T} \right) \exp \left\{ k\theta \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_v} \right) \right\}, \quad (1)$$

где F — слабо зависящая от температуры функция молекулярных параметров системы; $D_{\min}$ — энергия в °К, соответствующая минимальному уровню преддиссоциации; k — номер уровня ангармонического осциллятора вблизи границы преддиссоциации; θ — характеристическая температура перехода $1 \rightarrow 0$.

Из (1) можно видеть, что если $T_v > T$, то K_d больше равновесной константы при $T_v = T$. Кроме того, при дополнительном условии $k\theta > D_{\min}$ (которое в наших условиях выполняется) зависимость $\lg K_d$ от $1/T$ может стать отрицательной. Именно такая зависимость наблюдается экспериментально.

Сложная немонотонная зависимость K_d от давления обусловлена проявлением двух противоположных факторов: 1) возрастание K_d при увеличении плотности в диапазоне $\rho/\rho_0 = 0,1 - 0,5$ вследствие дополнительной накачки из-за неравновесности; 2) уменьшение разрыва между T_v и T при больших давлениях (в районе перехода на K_∞). Кроме того, расчеты показывают, что при большой степени неравновесности может сказываться «эффект насыщения» скорости диссоциации, т.е. начиная с некоторого предела K_d почти не изменяется с ростом T_v .

На примере протекания диссоциации HN_3 в неравновесных условиях можно видеть, что неравновесность позволяет получить совершенно новые возможности воздействия на скорость химических реакций. В частности, в условиях, при которых эффективный порядок скорости распада от давления превышает второй, реализуется сильная неравновесность при весьма большом давлении, что представляется перспективным с точки зрения создания химического лазера при высоком давлении.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Семенов, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, 6, 3 (1965). ² И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Мозжухин, Кинетика и катализ, 13, 29 (1972). ³ И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Мозжухин, Кинетика и катализ, 13, 329 (1972). ⁴ И. С. Заслонко, С. М. Когарко и др., ДАН, 202, 1121 (1972). ⁵ J. Kesk, J. Chem. Phys., 49, 3211 (1968). ⁶ С. Е. Треанор, I. W. Rich, R. G. Rehm, J. Chem. Phys., 48, 1798 (1968). ⁷ Н. М. Кузнецов, Теоретич. и эксп. хим., 7, 22 (1971). ⁸ Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов, Л. А. Шелепин, Препринт ФИАН, № 19, 1971.