

А. П. ГЕНИЧ, А. А. ЖИРНОВ, Г. Б. МАНЕЛИС

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АММИАКА ПРИ НИЗКИХ И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 7 V 1973)

Гомогенному распаду аммиака при высоких температурах уделялось мало внимания, главным образом потому, что при нормальных условиях преобладают гетерогенные реакции. Термическое разложение аммиака в ударных волнах изучалось лишь при низких давлениях (¹⁻³), где скорость реакции определяется процессом активации. Для того чтобы выяснить полную картину распада аммиака, необходимо знать скорость реакции в широком диапазоне давлений, вплоть до предельной скорости распада. Термический распад NH_3 может быть изучен в условиях, когда его определяет только мономолекулярная стадия. В этом случае реакция протекает с разрывом связи $\text{NH}_2\text{—H}$ с энергией диссоциации (⁴) $D \approx 101,5$ ккал/моль.

Использование ударных волн для нагрева газа позволяет полностью исключить влияние стенки, которое в статических условиях принципиально обойти нельзя, а чувствительная спектроскопическая методика позволяет следить в ходе процесса за концентрацией молекулы при очень низких концентрациях реагента в среде инертного газа, и исключить таким образом влияние вторичных процессов. Эксперименты при низком давлении выполнены в падающих ударных волнах. Диссоциация NH_3 , разбавленного аргоном, прослеживалась во времени по поглощению света при 2200 Å.

Ударные волны генерировались в ударной трубе с внутренним диаметром 76 мм. Длины камер высокого и низкого давлений были 1,5 и 4,5 м соответственно; перед опытом камеры разделялись диафрагмами из алюминия толщиной 0,5–2 мм. Камера низкого давления откачивалась до $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и имела скорость натекания $\sim 10^{-4}$ мм рт. ст. в минуту. Скорость ударной волны измерялась на двух базах с помощью пленочных датчиков сопротивления, изготовленных из золота. Точность измерения скорости распространения волны $\sim 1\%$. Измерительная секция, расположенная на расстоянии 4 м от диафрагмы, снабжена плоскими кварцевыми окнами. Источником ультрафиолетового излучения служила ксеноновая дуга. Поперечные размеры пучка света ограничивались щелями до размеров 1 мм по ширине и 10 мм по высоте. Использовался двойной монохроматор ДМР-4 с дисперсией в плоскости выходной щели около 9 Å/мм. Прошедший свет детектировался фотоумножителем. Временное разрешение системы 1–2 мксек.

Использовались химически чистые газы: аммиак (99,99%) и аргон (99,99%). Толкающий газ — гелий. Параметры газа за ударной волной вычислены из законов сохранения массы, импульса и энергии. Использовались стандартные термодинамические данные (⁵), предполагающие полную завершенность вращательной и колебательной релаксации и отсутствие химической реакции. Интервал температур в этой серии опытов $2300^\circ \leq T \leq 3100^\circ \text{K}$, концентрация аргона $1 \cdot 10^{-6} \leq [\text{Ar}] \leq 8 \cdot 10^{-6}$ мол/см³ (соответствующие давления от 0,3 до 2 атм).

Относительная концентрация NH_3 в Ar варьирует от 0,5 до 3%, что соответствует абсолютным концентрациям $3 \cdot 10^{-8} \leq [\text{NH}_3] \leq 1 \cdot 10^{-7}$ мол/см³.

При описанных условиях NH_3 распадается по закону первого порядка, при этом константа скорости первого порядка пропорциональна концентрации Ar в пределах экспериментальной точности (рис. 1, 1). Константа скорости k_0 в уравнении

$$d[\text{NH}_3]/dt = -k_0[\text{Ar}][\text{NH}_3]$$

может быть описана выражением

$$k_0 = 10^{15,76 \pm 0,80} \exp[-(77 \pm 5) \text{ ккал/моль}]/RT \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Эксперименты при высоких давлениях, вплоть до 300 атм, выполнены в отраженных ударных волнах. Диссоциация NH_3 прослеживалась по временному поведению инфракрасной эмиссии в области 3 м. Измерительная секция, снабженная окнами из CaF_2 , находилась на расстоянии 2 см от торца. Расчет параметров газа за отраженной волной производился по скоростям отраженной волны, измеренным у торца. В качестве толкающего газа использовался водород до давлений 200 атм.

Температурная область в опытах при высоких давлениях была $2200^\circ \leq T \leq 2600^\circ \text{ К}$, концентрация Ar изменялась между $4 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-3}$ мол/см³ (соответствующие давления $20 \leq P \leq 300$ атм). Относительная концентрация NH_3 изменялась между 0,1 и 1%.

Влияние вторичных процессов становится заметным лишь при температурах меньше 2200° К . В этих условиях на осциллограммах появляется

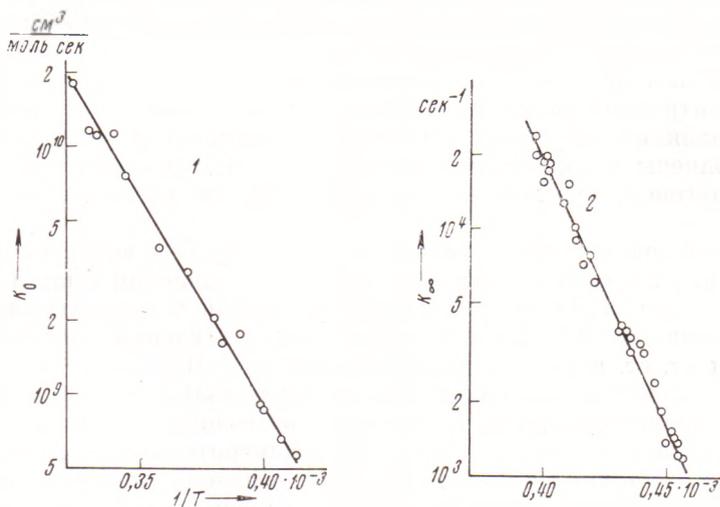


Рис. 1. Зависимость константы скорости второго порядка (1) константа скорости первого порядка (2) от температуры

индукционный период. За исключением таких случаев, константа скорости первого порядка не зависит от общего давления при $[\text{Ar}] \geq 10^{-3}$ мол/см³ в пределах ошибки эксперимента. Опыты с $6 \cdot 10^{-4} \leq [\text{Ar}] \leq 3 \cdot 10^{-3}$ мол/см³ дают (рис. 1, 2) константу скорости первого порядка

$$k_\infty = 10^{12,82 \pm 0,54} \exp[-(98 \pm 5) \text{ ккал/моль}]/RT \text{ сек}^{-1}.$$

Зависимость константы скорости первого порядка от давления показана на рис. 2. Пунктирные кривые соответствуют теоретическим зависимостям классической модели мономолекулярного распада Слейтора (6).

Однако не для всех колебаний аммиака выполнимо условие применимости классической теории $\hbar\omega_i/k \ll T$, и поэтому кривые построены для эффективного числа осцилляторов

$$S_{\text{эфф}} = -\frac{1}{T} \frac{\partial \ln Q_{\text{vib}}}{\partial (1/T)},$$

где Q_{vib} — колебательная статистическая сумма, рассчитанная для различных температур из колебательных частот молекулы.

Для описания предельного случая — константы скорости распада при низком давлении, неравновесные теории мономолекулярных реакций⁽⁶⁻⁸⁾ дают лучшее, по сравнению с механизмом сильных столкновений, согласие с экспериментом, особенно для небольших молекул.

Для константы скорости при низком давлении теория дает

$$k_0 \approx Z \frac{\rho_{\text{vib}}(E_0)}{Q_{\text{vib}}(T)} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) A(T),$$

где

$$A(T) = A_{\text{анг}} A_{\text{вр}} A_z \left(1 + \frac{\sqrt{2} RT}{\langle \Delta E^2 \rangle^{1/2}}\right)^{-2},$$

здесь Z — газокинетическое число столкновений, $\rho_{\text{vib}}(E_0)$ — плотность колебательных состояний при E_0 ; $Q_{\text{vib}}(T)$ — колебательная статсумма; $\langle \Delta E^2 \rangle$ — средний квадрат энергии, переданной при столкновении молекул вблизи E_0 ; $A_{\text{анг}} A_{\text{вр}} A_z$ — поправочный множитель для учета ангармоничности, вращения и отклонения числа столкновений от Z .

Приведенная формула содержит классический вариант НКRRM теории для механизма сильных столкновений как предельный случай при $\langle \Delta E^2 \rangle \gg (RT)^2$. Диффузионная теория⁽⁸⁾ применима для противоположного случая $\langle \Delta E^2 \rangle \ll (RT)^2$.

Вычисления Z с $\sigma \approx 4,1 \text{ \AA}$ дают $Z(2700^\circ \text{K}) = 3,8 \cdot 10^{14} \text{ см}^3/\text{мол} \cdot \text{сек}$. Значение $E_0 \approx 101 \text{ ккал/моль}$. Плотность колебательных состояний, вычисленная в полуклассическом приближении⁽⁸⁾, $\rho_{\text{vib}}(E_0) = 2 \cdot 10^4 \text{ (ккал/моль)}$, а $Q_{\text{vib}}(2700^\circ \text{K}) = 12,9$.

Если экспериментальная константа k_0 записана в приведенной выше форме, то $A(2700^\circ \text{K}) \approx 0,8 \text{ ккал/моль}$, что соответствует $\sim 0,15 RT$. Из $A(T)$ можно оценить верхнюю границу величины передаваемой при столкновении энергии, так как все множители входящие в $A(T)$ больше или равны единице.

Оценка дает для средней переданной энергии величину $\leq RT$. Это лишь раз указывает на неприменимость равновесных теорий к описанию распада в области низкого давления. Температурная зависимость предэкспоненциального множителя в k_0 дает для $A(T) \sim T^{-1,2}$, что удовлетворительно согласуется с теорией⁽⁷⁾, если принять $\langle \Delta E \rangle \sim T^{1/2}$. Кажущаяся энергия активации в этом случае может быть представлена

$$E_{a0} = E_0 + R \frac{\partial \ln Q_{\text{vib}}}{\partial (1/T)} - R \frac{\partial \ln Z}{\partial (1/T)} - R \frac{\partial \ln A(T)}{\partial (1/T)}$$

Для исследованного температурного интервала $E_{a0} \approx 82 \text{ ккал/моль}$ ($E_{\text{эсп}} = 77 \text{ ккал/моль}$).

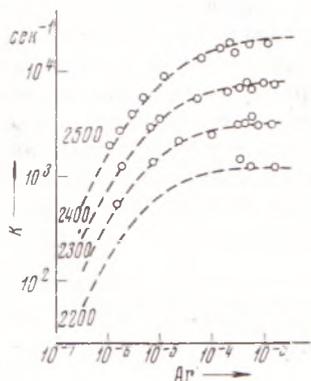


Рис. 2. Зависимость константы скорости первого порядка разложения NH_3 от давления

Обсуждения константы скорости распада NH_3 при высоком давлении можно было бы провести на основе теории переходного состояния. Однако применение ее к эксперименту затруднено из-за произвольности выбора структуры активированного комплекса.

Статистическая теория мономолекулярного распада Кека⁽⁹⁾ позволяет избежать эту трудность, так как она оперирует лишь с начальными и конечными состояниями системы, но положенная в основу теории модель сильных столкновений приводит, по-видимому, к завышенным величинам констант.

Филиал Института химической физики
Академии наук СССР
Черногловка Моск. обл.

Поступило
25 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. A. Jacobs, J. Phys. Chem., **67**, 665 (1963). ² K. W. Michel, H. G. Wagner, Tenth Symposium (Intern.) on Combustion, Combustion Institute, 1965, p. 353. ³ J. N. Bradley, R. N. Butlin, D. Lewis, Trans. Farad. Soc., **63**, 2962 (1967). ⁴ E. Meyer, H. A. Olschewski et al., Twelfth Symposium (Intern.) on Combustion, Combustion Institute, 1969, p. 345. ⁵ Термодинамические свойства индивидуальных веществ, под ред. В. П. Глушко. Изд. АН СССР, 1962. ⁶ J. Troe, H. G. Wagner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **71**, 937 (1967). ⁷ В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин, Усп. хим., **36**, 2007 (1967). ⁸ Е. Е. Никитин, Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах, М., 1970. ⁹ I. C. Keck, A. Kalelkar, J. Chem. Phys., **49**, 3211 (1968).