

А. А. ПАВЛОВ, А. С. РОЗЕНБЕРГ

ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННОГО NH_2 -РАДИКАЛА ПРИ РАСПАДЕ ПАРОВ HN_3 НИЖЕ ПРЕДЕЛА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 10 XII 1975)

Распад паров азотистоводородной кислоты ниже предела воспламенения сопровождается свечением в видимой области спектра, которое обусловлено переходом радикала NH_2^* из состояния 2A_1 в состояние 2B_1 ⁽¹⁾. Было отмечено, что возбуждение радикала происходит неравновесно, однако конкретный путь возбуждения остается неизвестным. В этих условиях любая информация о кинетическом поведении NH_2 (2A_1) (в дальнейшем — NH_2^*) при распаде HN_3 может служить расширению представлений о механизме реакции. В настоящей работе обсуждаются результаты кинетического исследования процесса разложения паров HN_3 и поведения NH_2^* радикала. Опыты проводились при $T=390^\circ\text{C}$ в кварцевом сосуде в статических условиях при давлениях HN_3 до 100 тор как для паров чистой HN_3 , так и ее смесей с аргоном. За текущими концентрациями HN_3 и NH_2^* следили одновременно по поглощению у.-ф. света при $\lambda \approx 230$ нм (для HN_3) и интенсивности I возникающего свечения в области $\lambda < 570$ нм (для NH_2^*).

При впуске паров HN_3 в предварительно вакуумированный (10^{-3} тор) и нагретый до нужной температуры сосуд интенсивность свечения без видимого периода индукции достигает своего максимального значения (I_0), а затем со временем падает (I_t) (рис. 1А). Характерные зависимости I от текущей концентрации азотистоводородной кислоты, $[\text{HN}_3]_t$, при ее различных начальных концентрациях, $[\text{HN}_3]_0$, и постоянной температуре приведены на рис. 1Б. Видно, что связь между I_0 и $[\text{HN}_3]_0$ удовлетворительно представляется линейной зависимостью

$$I_0 = \alpha [\text{HN}_3]_0, \quad (\text{I})$$

в то время как $I_t = f([\text{HN}_3]_t)$ при $t > 0$ существенно нелинейны. Из этого же рисунка следует, что любой постоянной $[\text{HN}_3]_t$ соответствует множество величин I_t , причем последние тем меньше, чем больше абсолютное количество распавшейся к моменту времени t азотистоводородной кислоты, $\Delta[\text{HN}_3]_t = [\text{HN}_3]_0 - [\text{HN}_3]_t$. Объяснение этому, по-видимому, следует искать в появлении продуктов реакции, которые накапливаются в пропорциональном величине $\Delta[\text{HN}_3]_t$ количестве.

Изменение концентрации NH_2^* в общем виде можно представить уравнением

$$\frac{d[\text{NH}_2^*]}{dt} = W - \left(\sum_i k_i M_i + k_f + k_d \right) [\text{NH}_2^*], \quad (\text{II})$$

где W — скорость образования NH_2^* ; k_i — константа скорости дезактивации NH_2^* в процессе столкновения NH_2^* с любым компонентом M_i реакционной смеси; k_f и k_d — константы скорости излучательной и безызлучательной дезактивации NH_2^* .

При переходе ($^2A_1 \rightarrow ^2B_1$) NH_2 для времени жизни NH_2^* $\tau_0 = (k_f + k_d)^{-1}$ следует ожидать величины порядка 10^{-6} – 10^{-8} сек. ⁽²⁾, что позволяет считать $d[\text{NH}_2^*]/dt = 0$ на протяжении всего процесса распада HN_3 . По-

этому из уравнения (II) легко найти скорость излучательной дезактивации NH_2^* :

$$k_f[\text{NH}_2^*] = \frac{k_f W}{\tau_0^{-1} + \sum_i k_i M_i}. \quad (\text{III})$$

Левая часть полученного уравнения оказывается с точностью до постоянного множителя β равной измеряемой в опыте величине I .

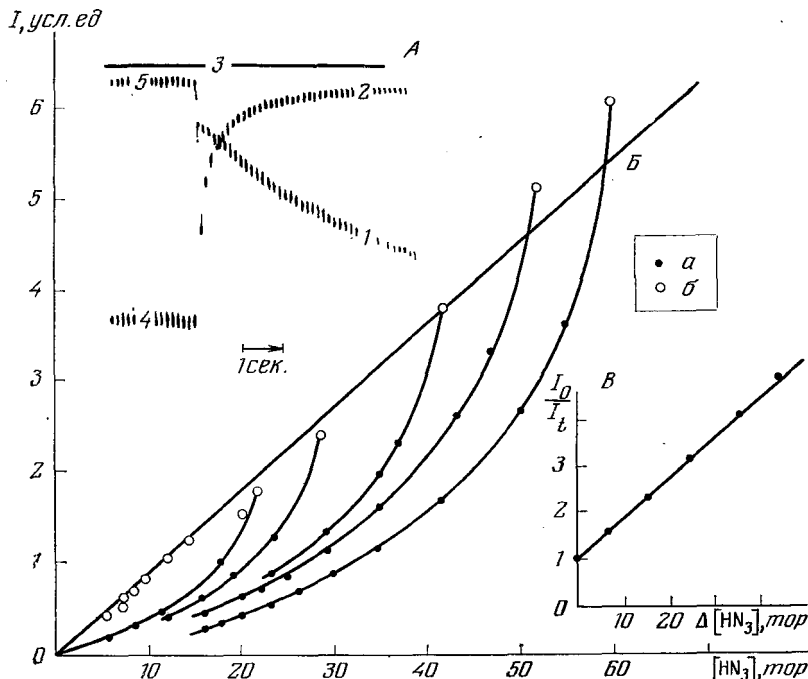


Рис. 1. А: 1 — кинетическая кривая распада HN_3 (пропускание); 2 — кинетическая кривая NH_2^* (I , сигнал фотоумножителя, регистрирующего излучение (${}^2\text{A}_1 \rightarrow {}^2\text{B}_1$) NH_2); 3, 4, 5 — линии 0, 100% пропускания и уровень $I=0$ соответственно. Б — зависимость интенсивности излучения NH_2 от текущей концентрации HN_3 (а) при ее различных начальных давлениях (б). В — выполнение уравнения (VII). $T=390^\circ$

В начале реакции, когда из всех M_i практически присутствует только HN_3 , уравнение (III) сводится к уравнению

$$I_0 = \frac{\beta k_f W_0}{\tau_0^{-1} + k_{\text{HN}_3} [\text{HN}_3]_0}, \quad (\text{IV})$$

а при наличии конечных продуктов распада HN_3 преобразуется в

$$I_t = \frac{\beta k_f W_t}{\tau_0^{-1} + k_{\text{HN}_3} [\text{HN}_3]_t + k_{\text{пр}} \Delta [\text{HN}_3]_t}. \quad (\text{V})$$

В (V) $k_{\text{пр}} = \sum_i n_i k_i$, причем n_i учитывает стехиометрию образования конечных продуктов реакции*.

Сравнение уравнений (IV) и (V) показывает, что возникающие при распаде HN_3 продукты могут уменьшать I от I_0 до I_t как за счет тушения

* В (IV) и далее не учитываются процессы гибели NH_2^* при его взаимодействии с промежуточными продуктами распада HN_3 , вероятность встречи с которыми мала из-за малости их концентраций. Напомним, что в результате распада образуются в основном N_2 и NH_3 (3).

флуоресценции радикала, так и за счет уменьшения скорости образования NH_2^* . Если основную роль играет первый процесс, а скорость $\dot{W}$ зависит только от $[\text{HN}_3]$, то из (IV) и (V) можно получить уравнение

$$\frac{I_0}{I_t} = 1 + \frac{k_{\text{пр}} \Delta[\text{HN}_3]_t}{\tau_0^{-1} + k_{\text{HN}_3} [\text{HN}_3]_t}, \quad (\text{VI})$$

так как при совместном рассмотрении (IV) и (V) величина $[\text{HN}_3]_0$ из (IV) имеет смысл $[\text{HN}_3]_t$ для (V). При соблюдении условия $\tau_0^{-1} \gg k_{\text{HN}_3} [\text{HN}_3]_t$ зависимость (VI) переходит в уравнение типа Штерна — Фольмера ⁽⁴⁾:

$$I_0/I_t = 1 + \tau_0 k_{\text{пр}} \Delta[\text{HN}_3]_t. \quad (\text{VII})$$

Уравнение (VII) хорошо выполняется на опыте (рис. 1В), что может служить оправданием сделанным допущениям.

При проведении опытов со смесями HN_3 с аргоном оказалось, что добавка аргона к парам азотистоводородной кислоты при прочих равных условиях ведет к снижению величины I . Если считать, что атомы Ar способны тушить флуоресценцию NH_2^* ⁽⁵⁾, то при сохранении неравенства $\tau_0^{-1} \gg k_{\text{HN}_3} [\text{HN}_3]$ можно получить, что

$$\left(\frac{I_0}{I_t} \right)_{\text{Ar}} = 1 + \frac{k_{\text{пр}} \Delta[\text{HN}_3]_t}{\tau_0^{-1} + k_{\text{Ar}} [\text{Ar}]}. \quad (\text{VIII})$$

В смесях постоянного состава ($[\text{Ar}] = \gamma[\text{HN}_3]_0$, $\gamma = \text{const}$) для $(I_0)_{\text{Ar}}$ должно выполняться нелинейное соотношение

$$(I_0)_{\text{Ar}} = \frac{\beta \alpha [\text{HN}_3]_0}{1 + \tau_0 k_{\text{Ar}} \gamma [\text{HN}_3]_0}. \quad (\text{IX})$$

В смеси HN_3 — Ar с постоянной и достаточно большой абсолютной концентрацией Ar , когда $k_{\text{Ar}} [\text{Ar}] \gg k_{\text{пр}} \Delta[\text{HN}_3]_t$ на всем протяжении распада, зависимости вида $(I_t)_{\text{Ar}} = f([\text{HN}_3]_t)$ должны приближаться к линейным:

$$(I_t)_{\text{Ar}} = \frac{\beta \alpha [\text{HN}_3]_0}{1 + \tau_0 k_{\text{Ar}} [\text{Ar}]}. \quad (\text{X})$$

Уравнения (VIII) — (X) находятся в количественном согласии с экспериментом, что для (IX) и (X) видно из рис. 2.

Таким образом, вид зависимостей $I = f([\text{HN}_3])$ как для чистой HN_3 , так и для ее смесей с Ar можно связать с наличием процессов тушения флуоресценции NH_2^* -радикала. При этом, однако, оказывается, что взаимодействие NH_2^* с HN_3 не должно вести к уменьшению флуоресценции ($\tau_0^{-1} \gg k_{\text{HN}_3} [\text{HN}_3]$ — условие выполнения уравнения (VII) — (X)), в то время как тушение инертным аргоном заметно. Последнее приводит к некоторому затруднению, так как, рассматривая только столкновения между NH_2^* и Ar или HN_3 , трудно предполагать, что гибель NH_2^* более вероятна в случае его взаимодействия с Ar . Скорее всего следует ожидать обратного, так как при встрече NH_2^* с HN_3 возможна химическая реакция, в которой аминный радикал как частица исчезает вообще.

Однако подобный химический акт не всегда должен рассматриваться как тушающий. Рассмотрим, например, схему термического распада HN_3 , которая в неполном виде была предложена ранее ⁽¹⁾:

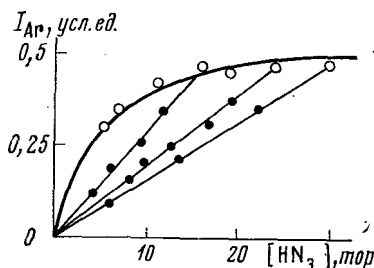
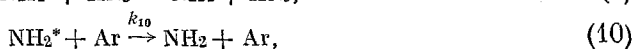
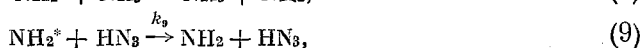
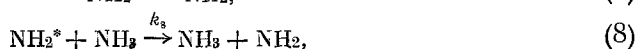
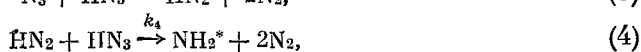


Рис. 2. Зависимость интенсивности излучения NH_2 от концентрации HN_3 в смеси HN_3 — Ar при соотношении компонентов 1:6 при $T = 390^\circ \text{C}$. Сплошные линии — расчет по (IX) и (X), точки — эксперимент



Общеизвестно, что реакционная способность молекулы в основном и электронно-возбужденном состояниях сильно отлична, так что, возможно, $k_5 \gg k_2$. Если благодаря этому в квазистационарных условиях величина $k_5[\text{NH}_2^*]$ будет больше произведения $k_2[\text{NH}_2]$, то из предлагаемой схемы распада для измеряемой величины I легко получить уравнение

$$I = k_6 \beta [\text{NH}_2^*] = \frac{\beta k_6 k_0 [\text{HN}_3]_i}{\tau_0^{-1} + k_{10} [\text{Ar}] + (k_8/3 + 4k_{11}/3) \Delta [\text{HN}_3]_i + k_9 [\text{HN}_3]_i}, \quad (\text{XI})$$

в которое константа k_5 не входит. Следовательно, химический акт (5) не может в данном случае рассматриваться как тушающий флуоресценцию процесс.

Более того, в рамках рассматриваемой схемы именно большая скорость стадии (5) способна гарантировать отсутствие тушения и по физическому механизму. Действительно, если (5) идет практически при каждом соударении NH_2^* с HN_3 , то $k_9 = 0$. Аналогичная по смыслу k_9 константа k_{10} с величиной k_5 не связана, поэтому неравенство $k_9[\text{HN}_3] \ll k_{10}[\text{Ar}]$ вполне возможно, что позволяет из (XI) получить (VIII), которое в отсутствие Ar принимает вид (VII).

Таким образом, предлагаемый набор процессов (0) — (12) способен правильно отразить опытные данные по исследованию кинетики флуоресценции NH_2 -радикала при распаде паров HN_3 ниже предела ее воспламенения и поэтому должен рассматриваться как один из возможных.

Предпринятая нами попытка получить объяснение полученным данным на основе гипотезы об определяющем влиянии продуктов реакции на W встретила больше затруднений. В частности, необходимо найти такой механизм действия продуктов (и аргона), который обеспечивал бы независимость скорости генерирования NH_2^* от относительного содержания продукта реакции в смеси.

В заключение авторы приносят искреннюю благодарность Н. А. Садовскому за помощь в проведении эксперимента.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Павлов, А. С. Розенберг, ДАН, т. 227, № 2 (1976). ² Р. К. Chosh, E. J. Bair, J. Chem. Phys., v. 45, 4738 (1966). ³ R. Meyer, H. Schumacher, Zs. phys. Chem., B. 170A, 33 (1934). ⁴ O. Stern, M. Volmer, Phys., Zs., B. 20, 183 (1919). ⁵ В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин, Кинетика и механизм газофазных реакций, М., 1974.