

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПАДА NCl_3 В УСЛОВИЯХ РАЗРЕЖЕННОГО ПЛАМЕНИ

*В. В. Азатян, Р. Р. Бородулин, Е. А. Маркевич,
Н. М. Рубцов*

(Москва)

В работах [1, 2] получено стационарное разреженное пламя NCl_3 . В этом практически изотермическом пламени при комнатной температуре методом ЭПР обнаружен атомарный хлор в концентрациях, на много превышающих его термодинамически равновесную концентрацию. По спектру излучения был также идентифицирован электронно-возбужденный молекулярный хлор, осуществляющий переход ${}^3\Pi_{0u}^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$. Все это непосредственно показывает, что распад NCl_3 есть разветвлено-цепной процесс. В [3] измерена константа скорости разветвления цепей и показано, что атомарный хлор не участвует в стадии разветвления. Обнаружено также, что в процессе распада NCl_3 существенную роль играет положительное взаимодействие цепей [4].

Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению механизма и закономерностей распада NCl_3 . Опыты проводились в статических и струевых условиях при комнатной температуре. Кинетика реакции в статических условиях контролировалась регистрацией изменения концентрации NCl_3 (методом УФ-поглощения), хемилюминесценции, температуры и давления смеси. При изучении реакции в струевых условиях регистрировались спектр ЭПР атомарного хлора, температура газа и интегральная интенсивность хемилюминесценции пламени.

Методика эксперимента

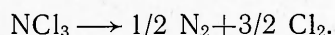
Самовоспламенение NCl_3 в статических условиях изучалось на вакуумной установке, позволяющей регистрировать быстропротекающие процессы. Методика проведения эксперимента в основном описана в [1, 3, 4]. Для одновременной регистрации давления, хемилюминесценции и текущей концентрации NCl_3 по ходу процесса воспламенения использовался стеклянный сосуд шарообразной формы диаметром 7 см с окнами из оптически прозрачного кварца. В другой серии опытов одновременно с регистрацией давления и хемилюминесценции регистрировалась также и температура. В этих опытах использовались стеклянные сосуды шарообразной формы диаметром 7 и 14 см, которые имели отростки со шлифами для введения датчика температуры. Датчик — это термометр сопротивления из волластоновой нити диаметром 3 мкм с постоянной времени менее 1 мс [4].

Давление в реакционном сосуде измерялось датчиком давления специальной конструкции, подробно описанным в [5, 6], с чувствительностью $1 \cdot 10^{-4}$ торр. Постоянная времени датчика в опытах не превышала $1 \cdot 10^{-2}$ с. Интенсивность хемилюминесценции, возникавшей в процессе воспламенения NCl_3 , регистрировалась через световод с помощью ФЭУ-62 (область чувствительности 400—1100 нм). В различных сериях опытов сосуды предварительно обрабатывались H_3PO_4 , NaCl , KF и MgO [3].

Текущая концентрация NCl_3 по ходу воспламенения измерялась методом УФ-поглощения на длине волны 248 нм [7]. Источником УФ-излучения служила ртутно-гелиевая лампа ДРГС-12 с линейчатым спектром. Поглощение УФ-излучения в реакционном сосуде регистрировалось приборами ДМР-4 и ФЭУ-39 (область чувствительности 160—

600 нм). В тех опытах, где одновременно измерялись хемилюминесценция и поглощение УФ-излучения, для регистрации хемилюминесценции применялся интерференционный светофильтр (область пропускания 760 ± 7 нм). Это позволяло исключить перекрывание световых потоков от лампы и хемилюминесценции, так как при этом каждый датчик работал на своей длине волны.

Коэффициент экстинкции NCl_3 определялся по предварительно измеренной концентрации NCl_3 . Для проведения этих измерений осуществлялся полный распад NCl_3 в замкнутом объеме, и конечное увеличение давления смеси отождествлялось с начальной концентрацией треххлористого азота, согласно реакции



Специальными опытами было показано, что в интервале используемых концентраций применим закон Ламберта — Бэра. Коэффициент экстинкции (ϵ) NCl_3 , определенный с использованием этого закона и измеренных концентраций NCl_3 оказался равным 760 ± 120 л/(моль·см) для длины волны 248 нм, и находится в хорошем согласии с данными работы [7]. Следует отметить, что метод УФ-поглощения для измерения текущей концентрации NCl_3 вблизи предела воспламенения имеет ограниченное применение, так как при используемых энергиях УФ-излучения ($\lambda = 248$ нм) происходит частичная диссоциация NCl_3 , что приводит к увеличению скорости зарождения, сокращению периода индукции и снижению первого предела воспламенения. Это несколько искажает процесс. Однако, как и следовало ожидать, при достаточно больших превышениях над первым пределом воспламенения процесс распада NCl_3 при наличии УФ-излучения и без него протекает практически одинаково (за исключением сокращения периода индукции).

Рабочая смесь NCl_3 с гелием, приготовленная по описанной ранее методике [1—3], вводилась через перепускной объем в реакционный сосуд. Концентрация NCl_3 в смеси не превышала 7%. Сигналы с датчиков после соответствующих преобразований и усиления подавали на шлейфовый осциллограф Н-700.

Опыты по изучению процесса распада NCl_3 в струевых условиях проводились на вакуумной установке с использованием спектрометра ЭПР-20 [2, 8]. Наряду с сигналом ЭПР атомарного хлора регистрировались также интегральная интенсивность хемилюминесценции и температура. Через специальное отверстие в резонаторе выделившийся по ходу реакции свет поступал в ФЭУ-62. Внутри реакционного сосуда в центре резонатора помещался спай хромель-алюмелевой термопары диаметром 25 мкм.

Время реакции определялось как промежуток времени от входа газа в реакционную трубку до момента достижения центра резонатора. Оно варьировалось перемещением реакционного сосуда вдоль оси резонатора спектрометра. При этом для учета возможного изменения добротности резонатора, вызванного перемещением сосуда, использовался в качестве репера эталонный парамагнитный образец ДФПГ. Оказалось, что изменением добротности резонатора можно пренебречь.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1, а, б представлены результаты опытов, проведенных в статических условиях. Обращает внимание очень малый саморазогрев смеси при тепловом эффекте брутто-реакции распада NCl_3 ~ 60 ккал/моль. Саморазогрев очень мал также и в стационарном пламени NCl_3 (в струе): $\Delta T_{\max} = 2,5^\circ$ при содержании NCl_3 10% и при дав-

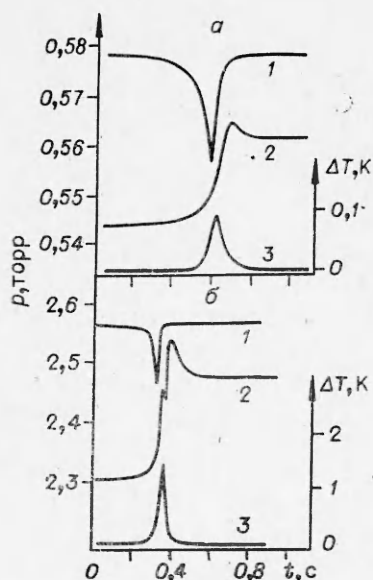


Рис. 1. Изменение хемилюминесценции (1), давления (2) и температуры (3) при воспламенении NCl_3 ; $T = 298 \text{ K}$.
 а) $p = 0,544 \text{ торр}$, $[\text{NCl}_3] = 3,35\%$; б) $p = 2,30 \text{ торр}$, $[\text{NCl}_3] = 5,1\%$.

мум (см. рис. 1). Объяснить этот максимум саморазогревом смеси нельзя, поскольку, как видно из показаний датчика температуры, приведенных на этом рисунке, к моменту достижения максимума давления смесь уже успевает практически остыть. Кроме того, непосредственно зарегистрированный максимальный саморазогрев, даже если бы он по времени совпадал со временем достижения максимума давления, не может обеспечить такое увеличение давления. Расчеты показали, что рост давления газа, обусловленный повышением температуры в 15 с лишним раз меньше наблюдаемого максимума на кривой давления (см. рис. 1, а). Точно так же нельзя объяснить саморазогревом наличие максимума на кривой $p(t)$ на рис. 1, б.

Из сказанного следует, что максимумы на кинетических кривых давления обусловлены тем, что число частиц газовой смеси в промежуточных стадиях реакции больше, чем к концу реакции, когда образуются только N_2 и Cl_2 . Очевидно, что образование двухатомных молекул, приводящее к уменьшению числа частиц, есть итог рекомбинации атомов. Поэтому в данном случае промежуточным продуктом, который может обуславливать также увеличение числа частиц, является атомарный хлор. Приписывая наблюдаемые максимумы на кривых $p(t)$ влиянию атомарного хлора, из величин этих максимумов получаем концентрации, равные $1 \cdot 10^{14}$ и $2 \cdot 10^{15}$ атом/см³ соответственно опытам, приведенным на рис. 1, а, б. Эти величины находятся в согласии с данными ЭПР. Как было сказано выше, измеренная в работе [2] концентрация атомов хлора в стационарном пламени достигает десятков процентов от исходного количества NCl_3 . Это означает, что в условиях опытов рис. 1, а, б концентрация этих частиц должна быть близка к 10^{14} и 10^{15} атом/см³ соответственно, что находится в хорошем согласии с величинами, полученными из кривых $p(t)$.

При больших начальных давлениях на кривой $p(t)$ до наступления максимума наблюдается небольшой всплеск, возникающий одновременно с максимумом саморазогрева (см. рис. 1, б). Максимальное откло-

ления смеси, превышающих первый предел воспламенения в десятки раз [3].

Практически полное отсутствие саморазогрева следует объяснить в первую очередь значительными энергозатратами на образование активных центров и энергоотводом в результате гетерогенной рекомбинации этих частиц. Действительно, например, содержание атомов хлора, измеренное методом ЭПР [2], достигает 50% от исходного количества NCl_3 . Причем в исследуемом интервале давлений ($p < 10$ торр) обрыв цепей протекает практически гетерогенно. Таким образом, существенная часть энтальпии экзотермической реакции затрачивается на образование активных центров, которые при гетерогенном обрыве цепей отдают энергию рекомбинации стенкам реакционного сосуда. Немалую роль играет также и то, что вследствие невысоких давлений теплопроводность и теплоотвод из реакционной смеси велики.

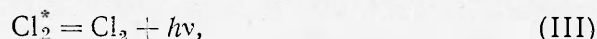
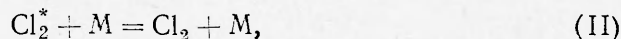
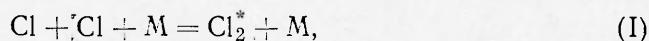
При начальных давлениях, заметно превышающих первый предел воспламенения, кинетическая кривая изменения давления смеси проходит через макси-

нение от «нормального» хода кривой в этой области близко к 0,01 торр. Такой рост давления дает увеличение температуры 1,2°, что практически совпадает с измеренной величиной, равной 1,5°. Вследствие относительно низкого начального давления в опыте рис. 1, а саморазогрев настолько мал, что чувствительности датчика давления в этом опыте недостаточно для обнаружения всплеска на кривой $p(t)$.

Поскольку максимум на кривой $p(t)$ представляет собой «манометрически» измеряемую концентрацию активных центров, то по спаду этого пика можно определить скорость расходования частиц. Активные центры расходуются в основном в результате гетерогенной рекомбинации и частично — в реакции с остатком NCl_3 . Поэтому падение давления после максимума должно протекать по первому порядку, что и наблюдается в эксперименте. Константа скорости, например, в случае рис. 1, б близка к 23 с^{-1} и характеризует кинетику гибели атомарного хлора на поверхности.

Смещение максимумов концентраций активных центров и температур во времени наблюдается также в струевых условиях, так же, как в статических. Эти измерения показали, что максимумы свечения и температуры достигаются в одном и том же месте по ходу струи.

Смещение максимума интенсивности хемилюминесценции по отношению к максимуму концентрации атомарного хлора (рис. 2), а также к максимальной скорости реакции (см. рис. 1) не позволяет объяснить образование Cl_2^* только квадратичной рекомбинацией атомарного хлора. Действительно, если бы возбужденная молекула хлора ($^3\Pi_{0u}^+$) образовывалась только по схеме



то для интенсивности хемилюминесценции перехода $^3\Pi_{0u}^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ должно выполняться соотношение:

$$I \sim [\text{Cl}_2^*] = \frac{k_1 [\text{M}] [\text{Cl}]^2}{k_2 [\text{M}] + k_3}, \quad (1)$$

получаемое из условия стационарности концентрации Cl_2^* . В этом выражении $[\text{Cl}]$ и $[\text{Cl}_2^*]$ — концентрации атомарного и возбужденного

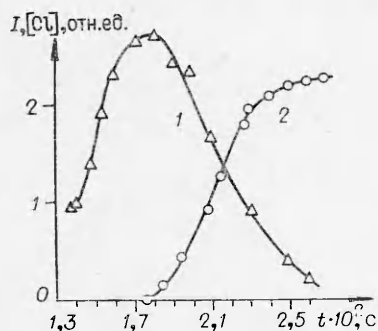


Рис. 2. Кинетические кривые изменения хемилюминесценции (1) и концентрации атомарного хлора (2) по ходу струи (вдоль пламени); $p=0,8$ торр, $[\text{NCl}_3]=3,5\%$, $T=-298$ К, поверхность промыта фосфорной кислотой.

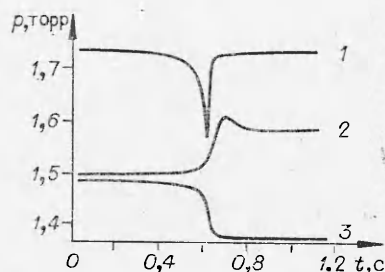


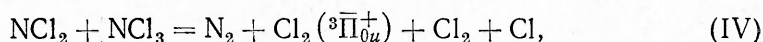
Рис. 3. Изменение хемилюминесценции (1), давления (2) и текущей концентрации NCl_3 (3) по ходу воспламенения NCl_3 ; $T=298$ К, $p=1,50$ торр, $[\text{NCl}_3]=5,3\%$.

молекулярного хлора; $[M]$ — суммарная концентрация газа; k_1 , k_2 и k_3 — константы скорости гомогенной рекомбинации, ударной и излучательной дезактивации соответственно.

Расчет показывает, что в условиях рис. 2 тушением атомарным хлором возбужденного состояния ($^3\Pi_{0u}^-$) можно пренебречь [9, 10]. Поскольку при использованных скоростях струи (2—7 м/с) значение $[M]$ практически постоянно, из (2) следует, что максимум интенсивности хемилюминесценции должен совпадать с максимумом концентрации атомарного хлора. Как видно из рис. 2, это не так, и значит, только стадии (I)—(III) не могут объяснить наблюдаемое смещение.

На рис. 3 приведены зависимости давления, хемилюминесценции и текущей концентрации NCl_3 от времени в процессе распада в статических условиях. Видно, что наблюдается смещение кривых во времени: максимальная скорость расходования NCl_3 несколько опережает максимальную скорость увеличения давления и практически совпадает с моментом достижения максимума интенсивности хемилюминесценции. К моменту практически полного расходования NCl_3 интенсивность хемилюминесценции падает до нуля.

Наблюдаемое явление можно объяснить, считая, что электронно-возбужденный молекулярный хлор в заметной мере образуется по реакции



которая экзотермична (34 ккал/моль). Возможно, что реакция (IV) протекает через промежуточное образование N_2Cl_4 и Cl . Очевидно, что в обоих случаях реакция (IV) протекает без нарушения мультиплетности спина.

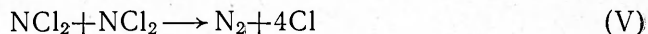
Как показано в работе [3], взаимодействие NCl_2 с NCl_3 приводит к разветвлению цепей. Реализация разветвления может происходить при участии возбужденных молекул Cl_2^* , например, в результате их распада или передачи энергии молекулам NCl_3 при столкновениях, вызывая распад последних. В этом случае разветвление цепей реализуется при участии возбужденных частиц. Возбужденный хлор может также дезактивироваться излучением или при столкновениях с другими частицами газа в соответствии с реакциями (II) и (III). В этом случае по аналогии с выводом формулы (1) получаем

$$I \sim [\text{Cl}_2^*] = [\text{NCl}_2] \frac{k_4 [\text{NCl}_3]}{k_2 [M] + k_3}. \quad (2)$$

Поскольку по ходу реакции концентрация NCl_3 падает, значение I_{max} должно достигаться несколько раньше, чем $[\text{NCl}_2]_{\text{max}}$, что и наблюдается экспериментально (см. рис. 3).

Таким образом, сопоставление времен достижения максимумов интенсивности свечения и концентрации активных центров указывает на то, что Cl_2^* образуется не только в стадии (I), но и в (IV).

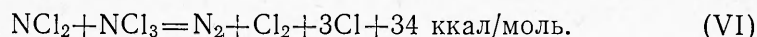
В работе [4] обнаружено положительное взаимодействие цепей в процессе распада NCl_3 , осуществляющееся в результате реакции между радикалами NCl_2 . Однако протекание реакции



в один акт представляется маловероятным ввиду сильного увеличения числа частиц. Образование промежуточных энергетически богатых соединений, в частности возбужденных состояний, более возможно. Следует отметить, что в отличие от обычно рассматриваемых реакций положительного взаимодействия, в которых малоактивный радикал заме-

няется более активным [11], в данном случае мы имеем увеличение активных центров, т. е. непосредственное квадратичное разветвление.

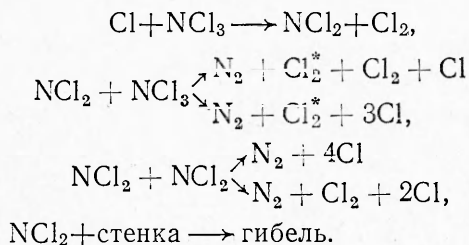
Размножение атомов хлора в стадии линейного разветвления возможно также без промежуточного образования Cl_2^* , например, в реакции



Однако вероятнее всего и эта реакция протекает ступенчато через стадии образования промежуточного комплекса или возбужденного состояния.

Не исключено, что часть молекулярного хлора в основном электронном состоянии образуется колебательно возбужденной. Это может происходить, например, в экзотермических реакциях (IV) и (VI), а также при переходе ${}^3\Pi_{0g}^- \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$. Частота колебаний молекулы хлора на нижнем колебательном уровне равна 565 см^{-1} [12], а частоты колебаний связи N—Cl в молекуле NCl_3 равны 538 см^{-1} (симметричное растяжение связи) и 643 см^{-1} (антисимметричное) [13]. Поэтому возможен квазирезонансный обмен колебательной энергией между Cl_2 и NCl_3 , поскольку дефект энергии мал (меньше величины kT , в наших условиях равной $\sim 190 \text{ см}^{-1}$).

Таким образом, наблюдаемые кинетические закономерности процесса распада NCl_3 как в струевых, так и в статических условиях находятся в согласии со следующими возможными основными стадиями процесса:



Полученные данные впервые указывают на то, что в нестационарном режиме разветвленно-цепного процесса электронно-возбужденные молекулы могут образовываться также в результате реакции активного центра с исходной молекулой.

Авторы выражают благодарность А. М. Чайкину, любезно предоставившему датчик для скоростного измерения температуры.

Поступила в редакцию
6/VIII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Азатян, Р. Р. Бородулин, Е. А. Маркевич. Кинетика и катализ, 1974, **15**, 1610.
2. Р. Р. Бородулин, Е. А. Маркевич и др. Кинетика и катализ, 1976, **17**, 834.
3. В. В. Азатян, Р. Р. Бородулин и др. Докл. АН СССР, 1975, **224**, 1096.
4. В. В. Азатян, Р. Р. Бородулин и др. Изв. АН СССР, сер. химич., 1976, 1459.
5. Е. Н. Александров, В. В. Азатян. Докл. АН СССР, 1973, **210**, 1358.
6. Е. Н. Александров. Канд. дис. М., ИХФ АН СССР, 1975.
7. Т. С. Слагк, М. А. Слупе. Trans. Far. Soc., 1969, **65**, 2994.
8. В. В. Азатян, С. Б. Филипов. Докл. АН СССР, 1969, **184**, 625.
9. М. А. Слупе, D. H. Stedman. Trans. Far. Soc., 1968, **64**, 2698.
10. М. А. Слупе, D. H. Stedman. Trans. Far. Soc., 1968, **64**, 1816.
11. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
12. К. С. Краснов, В. С. Тимошинин и др. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л., «Химия», 1968.
13. G. Nagajapan. Z. für Naturforsch, 1971, **26**, 1800.