

AN EMPIRIC EQUATION OF TWO-PHASE SYSTEM'S CONDITION

V. P. PETROSSIAN and S. P. POGHOSSIAN

An empiric equation of real molecular two-phase (liquid and gas) system's condition has been suggested. The equation shall be useful for study of some thermal properties of gases.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шпильрайн Э. Э., Кассельман П. М.—Основы теории теплофизических свойств вещества, М., Энергия, 1977.
2. Рид Р., Шервуд Т.—Свойства газов и жидкостей, Л. О., Химия, 1971.
3. Варгафтик Н. Е.—Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, М., Наука, 1972.

Армянский химический журнал, т. 42, № 7, стр. 426—435 (1989 г.)

УДК 541.126

РЕАКЦИЯ АТОМАРНОГО АЗОТА С МЕТАНОМ

В. Я. БАСЕВИЧ, В. И. ВЕДЕНЕЕВ и Е. А. АЛЕКСАНДРОВ

Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 10 XII 1987

Реакция $N + CH_4$ изучена в струевых и статических условиях опытов методом ЭПР и резонансной флуоресцентной спектроскопии. Определены энергия активации и предэкспоненциальный множитель константы скорости этой реакции:

$$K = 10^{-10,79 \pm 0,07} \exp(-37384 \pm 868 \text{ Дж/моль}/RT) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}.$$

Предложен механизм этой реакции с внедрением N по CH связи. Обоснование: общепринятый в таких реакциях канал с образованием $NH + CH_3$ эндотермичен на 20 ккал/моль, что значительно превышает наблюдаемую энергию активации.

Рис. 4, библ. ссылок 13.

Интерес к реакциям атомов азота связан с их вероятным участием в кинетическом механизме системы $H-C-N-O$, важном для экологии и горения. Слабая зависимость степени конверсии азота топлива в окись азота при горении от структуры азотсодержащего соединения может объясняться образованием в ходе реакции небольших фрагментов молекулы топлива, радикалов и атомов азота. Расчет, проведенный на основе экспериментальных данных [1], полученных в струевых условиях при низком давлении на кислородном атомарном пламени метиламина в аргоне, показал, что действующие концентрации атомов азота имеют величину $\sim 10^{-4}\%$ (10^{11} см^{-3}), причем атомы N не были обнаружены вследствие недостатка чувствительности радиоспектрометра. Однако в аналогичных условиях при исследовании реакции $N + NH_3$ атомы азота были зарегистрированы в концентрации $2 \cdot 10^{-4}\%$, что указывает на вероятность участия их в кинетическом механизме реакции системы $H-N-O$ и соот-

ответственно Н—С—N—О. В связи с этим целесообразно провести новое количественное исследование реакций атомов азота, в частности с металлом, в более широком диапазоне температур.

Реакция атомов азота с метаном изучалась в ряде работ [2—5]. Однако их результаты противоречивы, что можно объяснить прежде всего сложностью реакции. Кроме того, в опытах для получения атомов азота, как правило, используется разряд, в котором наряду с атомами N в основном состоянии образуется много возбужденных частиц («активный азот») [3]. В настоящей работе приняты меры, сводящие к минимуму влияние всех активных частиц, кроме атомов азота.

Экспериментальная часть

Реакцию атомарного азота с CH_4 изучали на струевой и статической установках (рис. 1). Начальные концентрации атомов создавали пропусканием молекул азота (10% — 100%, разбавление аргоном) через высокочастотный (ВЧ) или сверхвысокочастотный (СВЧ) разряд. Реагенты поступали в реакторы отдельно, быстро нагревались и смешивались. При работе на струевой установке газ для анализа за реактором (ниже по потоку) отсасывался через пробоотборник, охлаждаемый водой при комнатной температуре; CH_4 , H_2 и C_2H_6

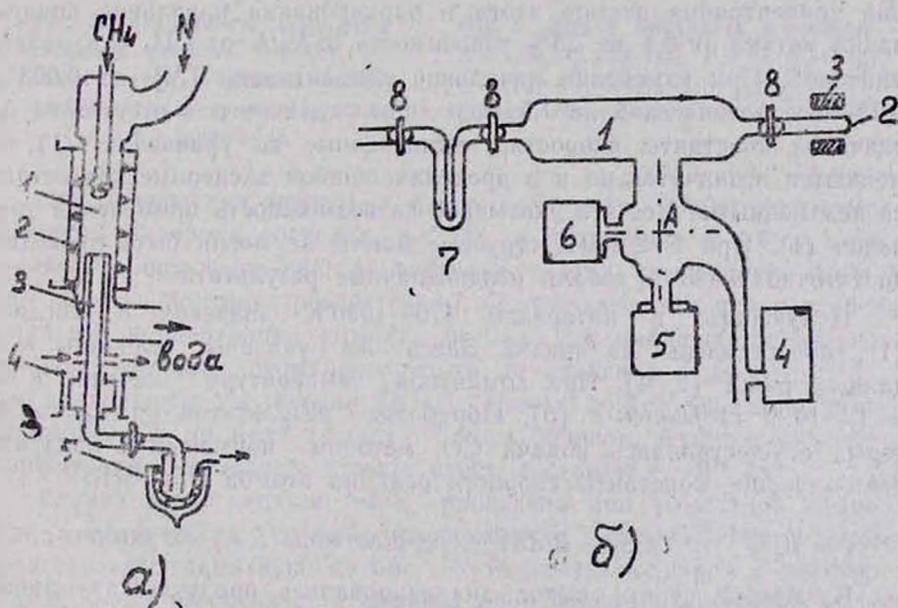


Рис. 1а. Схема струевой установки: 1 — реактор, 2 — электроподогрев, 3 — газоотборник, 4 — резонатор ЭПР-спектрометра, 5 — ловушка с жидким азотом; 1б — Схема статической установки (описание см. в тексте),

анализировались на хроматографе; HCN осаждался в ловушке с жидким N_2 и его концентрация определялась титрованием. Концентрации атомов Н и N оценивали для струевых опытов методом ЭПР. В статических опытах концентрации этих атомов в относительных единицах определяли методом резонансной флуоресцентной спектроскопии (РФС).

В первой серии струевых опытов по убыли атомарного азота при его контакте с CH_4 определяли константу скорости реакции при $T > 470\text{K}$. При этом опыты проводили как с чистым метаном, так и с одновременной подачей в реактор окиси углерода—СО (до 2%), являющейся дезактиватором колебательно-возбужденного состояния $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^-)$ [6, 7], основного компонента активного азота, который в условиях проведения опытов в принципе может привести к искажению измеряемой константы. Последнюю оценивали с помощью приближенного выражения, соответствующего предположению о бимолекулярной реакции между N и CH_4 :

$$K = (\ln [N]_0 / [N]) / V[\text{CH}_4] \tau, \quad (1)$$

где $[N]_0$ и $[N]$ — начальная и текущая концентрации атомов азота; $[\text{CH}_4]$ — средняя концентрация метана в ходе реакции, расход которого относительно мал; τ — время реакции; $V = 2$ — стехиометрический коэффициент, учитывающий расходование атомарного азота во вторичных процессах.

Оказалось, что в интервале 470—1020 K при температуре выше 550 K подача СО практически не изменяет величину измеряемой константы скорости реакции; в области температур ниже 550 K она понижается, а при 470 K значение K уменьшается в 5 раз. При постоянной концентрации атомов азота и варьировании начальной концентрации метана от 0,4 до 7,5% зависимость $\ln N_0/N$ от CH_4 оказывается линейной. При изменении начальной концентрации $[N]_0$ от 0,003 до 0,2% и давления от 2 до 7,5 торр (при наличии и в отсутствие Ar) значения константы скорости, вычисленные по уравнению (1), изменяются незначительно и в пределах ошибок экспериментов остаются неизменными. Все это указывает на возможность применения уравнения (1). При $T < 470\text{K}$ струевые опыты не могли быть проведены достаточно точно и давали неоднозначные результаты.

Полученные в интервале 470—1020 K значения K , согласно (1), представлены на рис. 2. Здесь же указаны величины K по данным работ [2, 4]. При комнатной температуре значение $K = 1,5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{с}$ [5]. Обработка результатов опытов, в которых осуществлялась подача СО, методом наименьших квадратов дает значение константы скорости реакции атомов N с CH_4 :

$$K = 10^{-10,79 \pm 0,07} \exp(-37384 \pm 868 \text{ Дж/моль}/RT) \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{с}.$$

Во второй серии опытов анализировались продукты атомарного пламени $\text{N} + \text{CH}_4$, в частности при температуре 1020 K (рис. 3). Концентрация аммиака, определяемая в конденсате реактивом Несслера, составляла $\leq 10^{-3}$.

Для выяснения возможности образования и обнаружения в заметных концентрациях атомов азота при реакции в системе $\text{H}-\text{NH}_3$ мы провели модельную реакцию взаимодействия атомарного водорода с аммиаком. Вместо азота в разряд подавался молекулярный водород, а вместо метана в качестве реагента подавали аммиак. Последний вводили вместе с аргоном, пропускавшимся через барботер;

содержащий водный раствор аммиака. Вследствие этого в струе присутствовали в небольших количествах пары воды ($< 0,1$ об.%) и воздух ($< 0,2$ об.%).

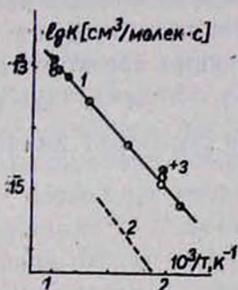


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции $N + CH_4$ от температуры: 1—данные настоящей работы, 2—данные [2], точка 3—данные [4].

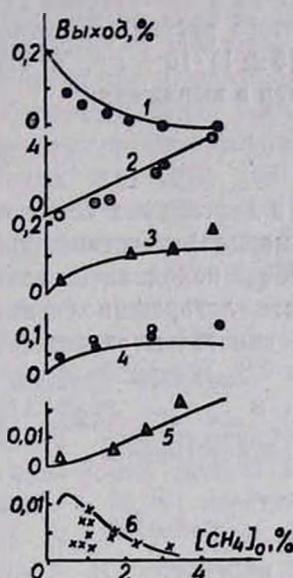


Рис. 3. Выход продуктов в реакции $N + CH_4$ ($\tau = 3,5$ мс): 1—N, 2— CH_4 , 3— H_2 , 4—HCN, 5— C_2H_2 , 6—H (точки—эксперимент, линии—расчет).

При проведении опытов в струе начальная концентрация молекулярного водорода составила $\sim 25\%$, а атомарного $\sim 1,9\%$, аммиака— $0-6\%$, остальное—аргон; давление 4 торр, температура 1020 К. При времени контакта реагентов 1,7 мс показано, что при увеличении начальной концентрации аммиака от 0 до 2% наблюдается возрастание концентрации атомарного азота до значения $(1,5-3) \cdot 10^{-4}\%$, а при дальнейшем увеличении $[NH_3]_0$ вплоть до 6%—спад концентрации атомов N до нуля (фона). Таким образом, в точке максимума концентрация свободных атомов азота достигает $\sim 10^{11} \text{ см}^{-3}$.

Вторая серия опытов была проведена при комнатной температуре в статических условиях на установке, основные части которой представлены схематично на рис. 16. Реагенты подавали в реактор 1; атомы N—из отростка 2, в котором производили разрушение молекулы N_2 с помощью СВЧ-резонатора 3; молекулы CH_4 —из перепускного объема 7, имеющего выход в реактор и вакуумную установку через тефлоновые бесшмазочные вентили 8. Давление в реакторе измеряли манометром-вакуумметром «Сапфир-4». Резонансную флуоресценцию атомов N и H регистрировали с помощью счетчика фотонов 5 в точке А. Для возбуждения флуоресценции использовали лампы 6, описанные в [11, 12]. Более подробно методику можно изучить по работам [12, 13].

Измерение константы скорости изучаемой реакции в статических условиях проводили в реакторе, стенки которого предварительно промыли HF и обработали атомами из разряда, тем самым понизив вероятность гибели атомов до $\sim 10^{-6}$. Определили время жизни атомов N в реакторе в присутствии CH_4 и в его отсутствие (рис. 4). Согласно данным этого рисунка, константа гетерогенной гибели (K_r) оказалась равной $(5 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, и ею можно было пренебречь, поскольку второй член в выражении

$$K_r + K[\text{CH}_4] = K_{\text{эфф}} \quad (11)$$

оказался в десятки раз больше первого члена. Здесь $K_{\text{эфф}}$ — эффективная (суммарная) константа гибели атомов в присутствии метана. Величину $K_{\text{эфф}}$ находили из тангенса угла наклона прямых на графике зависимости логарифма сигнала флуоресценции атомов от времени. Величина константы скорости изучаемой реакции при комнатной температуре оказалась равной $(2,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{молек}^{-1}$ и $(3 \pm 2) \cdot 10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{молек}^{-1}$ при опытах в реакторах диаметром 20 и 7 см, соответственно.

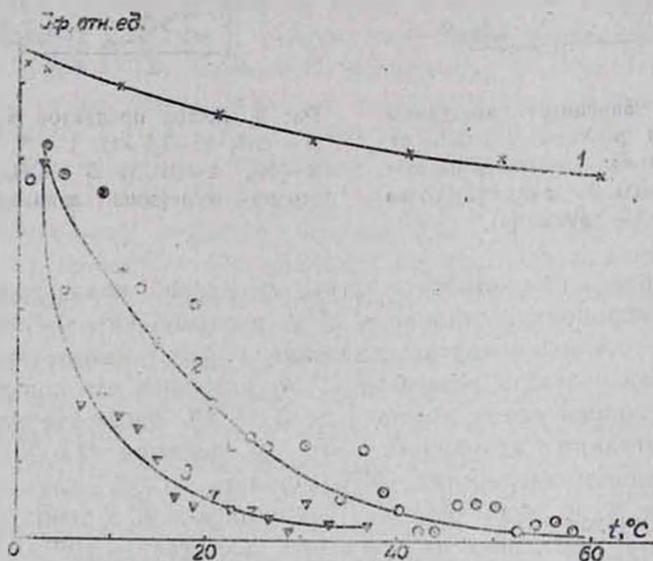


Рис. 4. Зависимость сигнала флуоресценции атомов N от времени:
1 — $P_{\text{CH}_4} = 0$, 2 — $P_{\text{CH}_4} = 0,44 \text{ торр}$, 3 — $P_{\text{CH}_4} = 1,5 \text{ торр}$.

Специальной серией опытов выяснили, что очистка реагентов от примесей достаточно эффективна, чтобы наблюдаемое уменьшение $[N]$ в присутствии метана можно было с уверенностью относить к реакции N с метаном, а не с примесями [11].

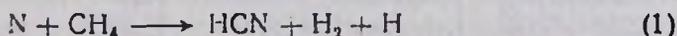
Обсуждение результатов

Опыты в статических условиях, выполненные при комнатной температуре, хорошо коррелируют с опытами в струе, выполненными при более высоких температурах. Так, экстраполяция прямой на рис. 2 в область комнатной температуры приводит к величине $K = 1,7 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \text{ молек}^{-1}$, мало отличающейся от измеренной. Важно, что в статических условиях удалось обеспечить время контакта реагентов (секунды и десятки секунд), значительно превосходящее время релаксации возбужденных метастабильных состояний азота. Опыты проводили таким образом, чтобы до впуска метана в реактор прошло не меньше минуты после выключения разряда, производящего атомы из N_2 . Такая процедура опытов позволила в статических условиях избежать вмешательства в изучаемый процесс возбужденных метастабильных состояний азота [6, 7], как это, вероятно, было в работе [5].

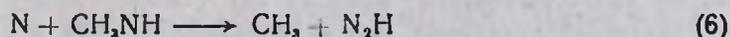
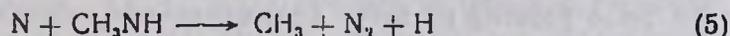
Вариация диаметра реактора позволила убедиться, что изучаемый процесс в основном протекает в газовой фазе.

Предварительно проведенные проверки справедливости выражения (1) позволяют отнести наблюдаемую убыль атомов к процессу взаимодействия N с метаном. Измеренные в [6, 7] константы скорости гашения окисью углерода состояния $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ более чем на порядок превосходят полученные значения K . На основании данных по константе дезактивации возбужденное состояние молекулярного азота $\text{N}_2(B^3\Pi_g)$, которое в принципе может внести вклад в реакцию [3], в условиях экспериментов также гасится молекулярным азотом в основном состоянии [6, 7]. То же относится к другим возбужденным частицам.

Механизм и скорость реакции $\text{N} + \text{CH}_4$, а также продукты этой реакции изучались в работах [2—5]. Идентификация первичных элементарных актов взаимодействия N с CH_4 довольно сложна. Авторы работы [3] считают, что основным при взаимодействии азота с метаном является процесс



При низких температурах предполагается вероятным участие возбужденных молекул азота. Однако реакция (1) требует трудного согласования и нарушает принцип наименьшего движения [8]. Кроме (1), возможны следующие процессы:



Реакция (2) является эндотермичной (по данным [9], связь NH оценивается в 83 ккал/моль, однако ошибка этого определения достаточно велика и требует уточнения). По-видимому, эта реакция

наиболее вероятно при более высоких температурах—в процессах горения. Из-за отсутствия спинового, орбитального и других запретов она должна иметь большой предэкспонент, больший, чем полученный в настоящих экспериментах. Реакция (3) может немедленно следовать за реакцией (2). Процесс (4) затруднен вследствие запрета по спину: однако все реакции (4)—(6) экзотермичны и, по-видимому, могут конкурировать с (1). Реакция (4), по-видимому, протекает без участия третьей частицы, т. к. в пределах точности экспериментов не обнаружено зависимости процесса от давления.

Оценка газокинетической частоты столкновений атома N с CH₄ позволяет заключить, что стерический множитель константы скорости реакции ~ 0,04. Поскольку измеренная величина K относится к интервалу 470—1020 K, в котором заметен вклад деформационных колебаний переходного комплекса в сечение реакции, полученную величину предэкспоненциального множителя A не следует считать слишком высокой. Отношение чисел симметрии реагентов и комплекса также благоприятствует большой величине A.

Можно предположить, что в области $T < 550$ K при взаимодействии активного азота с CH₄ идут близкие процессы с участием колебательно-возбужденных молекул азота:



а также реакции образующегося метила с атомами азота.

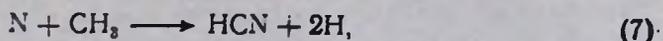
Сделаны оценочные расчеты выхода продуктов в реакции N с CH₄ в условиях проведенных экспериментов. В основу расчетов вместе с (1)—(6) был положен без изменения механизм окисления в системе H—C—N—O, рассмотренный ранее на примере реакции атомов O с метиламином [1] (в отсутствие кислорода реакции с его участием выпадают).

С помощью стандартной программы была решена система j нестационарных уравнений кинетики при постоянной температуре $dn_j/dt = \sum W_{ij}$ (n_j — концентрация; $\sum W_{ij}$ — сумма скоростей процессов, в которых вещество появляется и расходуется; $j = N, CH_4, CH_3NH, NH_3, NH_2, NH, HCN, CN, N_2, C_2H_6, CH_3, CH_2, CH, H, H_2$). Полученные решения сравнивались с результатами экспериментов.

Если в качестве первичного акта использовать реакцию (1), то получается избыточное количество атомарного и молекулярного водорода во всем диапазоне изменения начальных концентраций метана [CH₄]₀, а также завышенное количество диатомного водорода при малых подачах метана. Расчеты с применением (2) и (3) в принципе давали бы удовлетворительные результаты по всем продуктам, однако такие расчеты не могут быть оправданы из-за большого превышения эндотермичности реакции (2) (18 ккал/моль) над наблюдаемой энергией активации (9,3 ккал/моль). Поэтому в дальнейших расчетах константа скорости первичного акта относилась к процессам (4) и (5). Реакция (6) с дальнейшим быстрым актом распада ча-

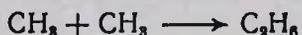
стицы $N_2H \rightarrow N_2 + H$ по существу описывается принятым процессом (5).

В расчетах оптимизировались значения констант скоростей процесса (5) и процесса



предлагавшегося в [2, 3] в качестве альтернативного по отношению к процессу $N + CH_3 \rightarrow HCN + H_2$ (2.29 по [1]). В зависимости от соотношения скоростей процессов (5), (7) и (2.29) находятся получаемые расчетные значения концентраций атомарного водорода H , цианистого водорода HCN , этана C_2H_6 . После многочисленных расчетов различных вариантов было найдено, что процесс (7) не может одновременно удовлетворять опытным значениям концентраций H и HCN ; при удовлетворительном значении одной из них значения другой оказывались неприемлемыми (или $[HCN]$ слишком малой, или $[H]$ слишком большой). Оптимальными оказались значения $K_5 = 10^{-10}$ см³/молек.·с. С этими значениями констант и измеренной величиной константы K для процесса $N + CH_4$, отнесенной к каналу (4), были проведены расчеты, результаты которых представлены на рис. 3 сплошными линиями. Как видно, удается получить более или менее удовлетворительное согласие между расчетом и экспериментом.

Совсем простая схема, состоящая из пяти процессов



дает кинетические кривые, отличающиеся от расчетов по полной схеме не более, чем на 33%.

Далее была проведена оценка вкладов некоторых элементарных процессов по величине интегралов скорости реакции за время реакции τ . Пользуясь значениями интегралов, можно проследить за тем, как расходуется или появляется то или иное вещество. Так, может быть определена величина B в формуле (1). При варьировании $[CH_4]_0$ от 0,5 до 7,5% средняя величина коэффициента $B \cong 2$ [именно это значение использовалось при расчетах K по (1)]. В первичной реакции (4) расходуется около половины от начального количества атомов азота.

Таким образом, константа K определена с точностью до коэффициента B . Эту неопределенность можно было бы избежать только при малых $[N]_0$, меньших, чем это позволяет регистрация N с помощью метода ЭПР.

При введении в систему кислорода механизм усложняется вследствие появления новых частиц ($j = O_2, O, HNO, NO, NO_2, NO_3, CH_3O, H_2CO, HCO, CO, CO_2, OH, HO_2, H_2O, H_2O_2$) и их реакций.



Если использовать максимальную оценку возможного содержания кислорода (примесь в баллонных газах; верхняя граница концентрации O_2 на установке оценена радиоспектрометром), то расчетом можно установить, что реакции с участием кислорода и его соединений существенно не изменяют результатов опытов. То же самое следует из опытов, проведенных с небольшими добавками кислорода.

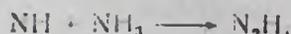
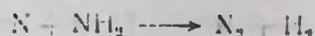
Таким образом, наблюдаемые в эксперименте концентрации продуктов реакции атомов с метаном находят более или менее удовлетворительное количественное объяснение. Несомненно, обсуждаемый механизм для системы $H-C-N-O$ следует рассматривать как приближение, нуждающееся в дальнейшей проверке и уточнении на широком экспериментальном материале.

Обнаруживаемые масс-спектрометрически в реакции $N + CH_4$ радикалы CH_2N и CH_3N [10] (кроме фигурирующих в схеме CH_3 и CH_2) могут образовываться при последовательном взаимодействии CH_3NH с атомами H и давать в результате HCN . Вопрос реализации этого пути реакции надлежит еще уточнить. Отметим, что только последовательность реакций



с максимальным значением констант скоростей $K = 10^{-10}$ $см^3/молек.с$ не обеспечивает наблюдаемого количества HCN .

Сделаны оценочные расчеты выхода атомов азота в реакции атомарного водорода с аммиаком. Для описания данного конкретного опыта достаточно простой схемы, состоящей из следующих процессов:



Константы скоростей первых двух процессов в прямом и обратном направлении численно соответствуют [1]; предэкспонент константы скорости третьего процесса равен $2 \cdot 10^{-11}$ $см^3/молек.с$. Последние три процесса введены с константами скоростей, вычисленными с помощью эмпирических оценок энергии активации, соответственно равными 8,2; 0 и 0 $ккал/моль$, и предэкспонентов 10^{-11} , 10^{-10} и 10^{-11} $см^3/молек.с$. Получено удовлетворительное соответствие между расчетными значениями концентрации атомов N и экспериментальными как по абсолютной величине, так и по характеру зависимости концентрации от начального количества аммиака. Таким образом, найденное значение концентрации свободных атомов азота можно объяснить теоретически. Заметим, что учет небольших начальных концентраций паров воды и кислорода существенных изменений в расчет не вносит.

Поскольку при горении азотсодержащих соединений при подходящих условиях обнаруживаются атомарный водород, аммиак и его

радикалы, есть все основания сделать вывод о возможном участии атомов азота в образовании промежуточных продуктов в зоне реакции пламени.

Авторы выражают признательность С. Я. Уманскому за обсуждение работы и советы, М. Г. Нейгауз—за предоставление стандартной кинетической программы и помощь при проведении расчетов на ЭВМ.

ԱՏՈՄԱՐ ԱՉՈՏԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ՄԵԹԱՆԻ ՀԵՏ

Վ. Յա. ԲԱՍԵՎԻՉ, Վ. Ի. ՎԵԴԵՆԵՅԵՎ և Ե. Ն. ԱԼԵՔՍԱՆԴՐՈՎ

էՊՏ և ռեզոնանսային ֆլյուորեսցենտային սպեկտրոսկոպիայի մեթոդներով ուսումնասիրված է $N + CH_4$ ռեակցիան փորձերի շիթային և ստատիկ պայմաններում: Որոշված են այդ ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան և առաջնային կոնստանտի նախաէքսպոնենցիալ բազմապատկիչը: Առաջարկված է այդ ռեակցիայի մեխանիզմը N-ի ներդրմամբ CH կապի միջոցով:

REACTION OF ATOMIC NITROGEN WITH METHANE

V. Ya. BASEVICH, V. I. VEDENEYEV and E. N. ALEXANDROV

$N + CH_4$ reaction in jet and static regimes has been investigated by ESR method and fluorescence resonance spectroscopy. Activation energy and preexponential coefficient of rate's constant of the reaction have been determined:

$$K = 10^{-10.79 \pm 0.07} \cdot \exp(-37384 \pm 868 J/mol/RT) \text{ cm}^3/\text{molec} \cdot \text{sec}.$$

The mechanism of the reaction assuming the insertion of N to C—H bond has been put forward.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Басевич В. Я., Козарко С. М. — Хим. физика, 1983, т. 2, № 1, с. 113.
2. Blades H., Winkler C. A. — Canad. J. Chem., 1951, v. 29, p. 1022.
3. Wright A. N., Winkler C. A. — Active Nitrogen. N. Y. L.: Acad. Press, 1963.
4. Herron Y. T., Hule R. E. J. — J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 2538.
5. Miyake S., Takahashi S. — Mem. Defence Acad. Moth. Phys. Chem. Eng., 1966, v. 6, p. 411.
6. Young R. A., Blaco G., Slonger T. G. — J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 303.
7. Callear A. B., Wood P. M. — Trans Faraday Soc., 1971, v. 67, p. 272.
8. Пирсон Р. — Правила симметрии в химических реакциях М., Мир, 1979, с. 582.
9. Гурвич Л. В., Ведц И. В., Медведев В. А. — Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., Наука, 1978, т. 1, кн. 2, с. 326.
10. Takahashi S. — Mem. Defence Acad. Japan, 1979, v. 19, p. 97.
11. Александров Е. Н. — Резонансно-флюоресцентная спектроскопия разреженных пламен, Автореферат дисс. на соискание уч. ст. доктора хим. наук, М., ИХФ АН СССР, 1986.
12. Александров Е. Н., Быховский М. Я. — ЖПС, 1987, т. 46, с. 20.
13. Козлов С. Н. — Применение метода резонансной флюоресценции для изучения реакций в газовой фазе, Автореферат дисс. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук, М., ИХФ АН СССР, 1980.