

Thermal Decomposition of Nitromethane in the Wide Range of Temperatures and Pressures

P.A. Vlasov^{1,2}, N.M. Kuznetsov¹, Yu.P. Petrov¹, S.V. Stovbun^{1,3}, S.V. Turetskii¹

¹*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334, Russia*

²*National Research Nuclear University «MEPHI», Moscow, 115409, Russia*

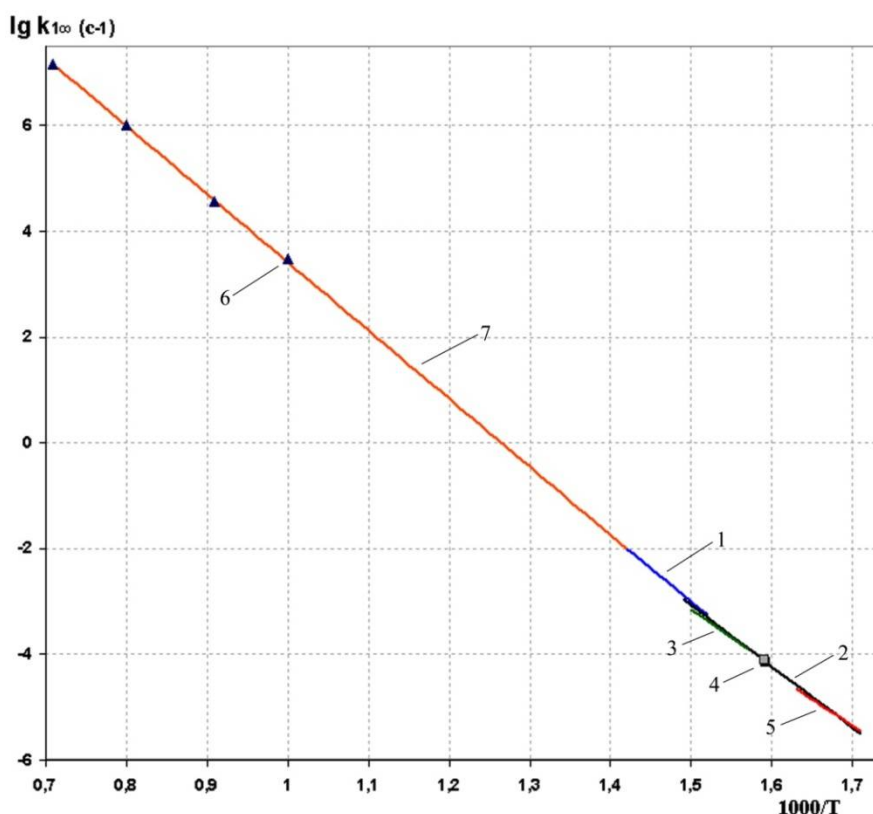
³*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russia*

stwill@mail.ru

Abstract

The thermal decomposition of nitromethane (NM) was investigated experimentally and theoretically in the shock tube and in static reactors (according to the initial experimental literature data) in the wide ranges of temperatures and pressures ($T \sim 580 \div 1400^\circ\text{K}$, $p \sim 0.06 \div 40$ bar). All the results on the NM decomposition have been analyzed and its rate constants have been corrected. The recent theoretical and experimental works has quantitatively confirmed our data on the values of the rate constants of the NM decomposition by the C-N bond in the conditions studied by us.

Keywords: nitromethane, thermal decomposition, shock tube, decomposition rate constants, experimental studies, direct measurements, absorption-spectroscopic technique



An unified temperature dependence of $k_{1\infty}$ (line 7), determined in a wide temperature range (580 ÷ 1400°K) on the basis of shock wave experiments on the NM thermal decomposition and low-temperature data on pyrolysis of NM in static reactors: $k_{1\infty} = (1.8 \pm 0.7) \times 10^{16} \exp[(-58.5 \pm 2)/RT]$, s^{-1}

УДК 541.127

Термический распад нитрометана в широких диапазонах давлений и температур

П.А. Власов^{1,2}, Н.М. Кузнецов¹, Ю.П. Петров¹, С.В. Стовбун^{1,3},
С.В. Турецкий¹

¹ Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, 119334

² Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, 115409

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991

stwill@mail.ru

Аннотация

В широких диапазонах температур и давлений ($T \sim 580 \div 1400^\circ\text{K}$) ($p \sim 0.06 \div 40$ атм) экспериментально и расчетно-теоретически в ударной трубе и в статических реакторах (по первичным экспериментальным литературным данным) изучен термический распад нитрометана (НМ). Проанализированы и обобщены все результаты по распаду НМ, откорректированы его константы скорости. Новейшие теоретические и экспериментальные работы количественно подтвердили наши данные по величинам констант скорости распада НМ по связи С-Н в исследованных нами условиях.

Ключевые слова: нитрометан, термический распад, ударная труба, константы скорости распада, экспериментальные исследования, прямые измерения, абсорбционно-спектрокопическая методика

1. Введение

Реакции термического распада умеренно сложных молекул, в частности, С-нитросоединений, играют важную роль в протекании многих физико-химических процессов при различных температурах и давлениях. В связи с этим определение кинетических характеристик и механизмов этих реакций представляет большой практический и теоретический интерес. В настоящей работе исследуется и анализируется термический распад нитрометана, простейшего алифатического нитросодержащего энергетического соединения, в широких диапазонах давлений и температур.

Изучение пиролиза НМ при низких температурах и определение констант скорости распада НМ началось в 1930-х годах в статических реакторах [1–8]. С 1960-х годов термический распад НМ и его кинетика исследуются при высоких температурах в ударных трубах [9–23]. Традиционно первичная стадия распада НМ записывается как



с константой скорости распада k_1 . В [1, 4] начальной стадией распада утверждалась реакция



а в работе [8] — реакция



Как первичная стадия распада рассматривается и изомеризация НМ в метилнитрит (CH_3ONO) с образованием в качестве продуктов $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$. Так трактуется распад НМ не только в ранних [8, 11], но и в новых [24–27] работах.

Сохраняются неопределенности в величинах k_1 НМ и в их зависимостях от T и p . Наблюдаемые значения k_1 для верхнего предела реакции по давлению ($k_{1\infty}^{\text{obs}}$) различаются

между собой при низких $T \sim 580 \div 700^\circ\text{K}$ на ~ 10 ккал/моль по энергии активации и почти на два порядка по абсолютной величине. При $T = 1250^\circ\text{K}$ — практически такие же различия (рис. 1, 2).

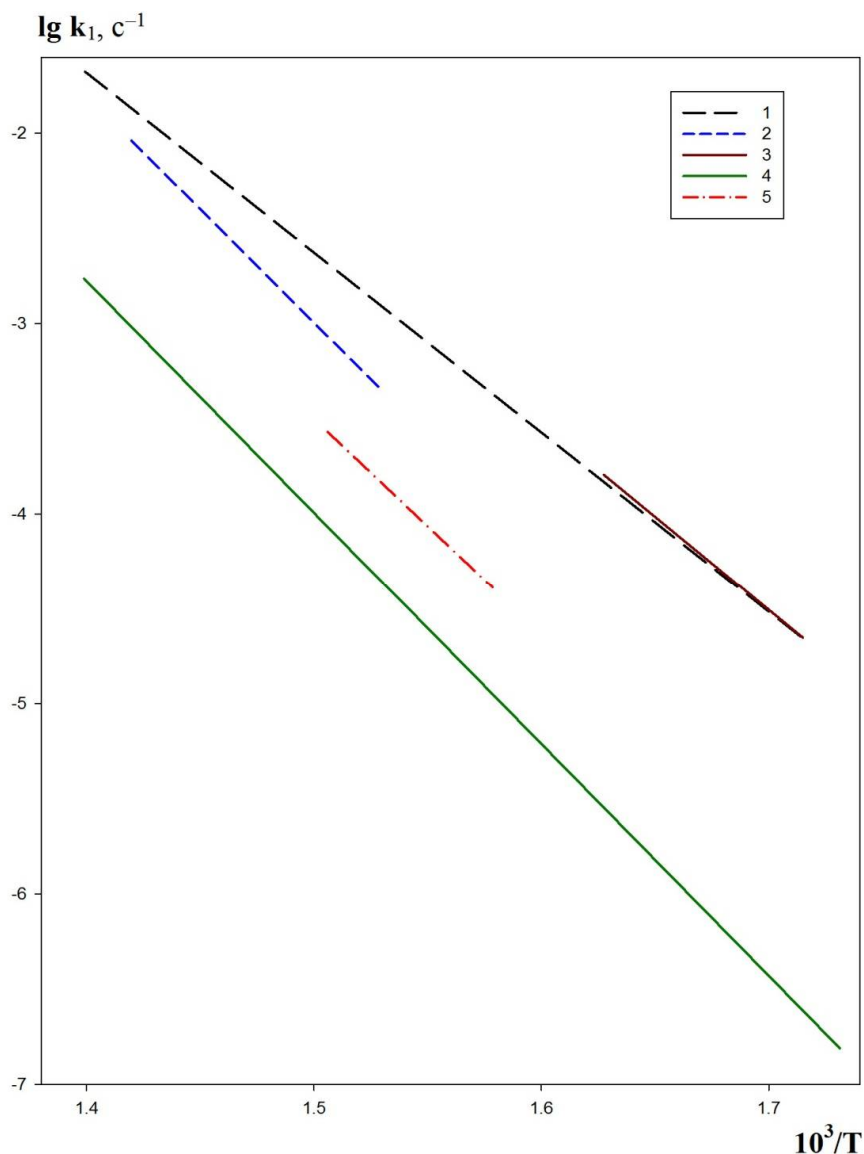


Рис. 1. Температурные зависимости k_1 и $k_{1\infty}$ в низкотемпературном пиролизе НМ.
 1 — k_1^{obs} из [2]; 2 — $k_{1\infty}^{\text{obs}}$ из [3]; 3 — $k_{1\infty}^{\text{obs}}$ из [5]; 4 — k_1^{obs} из [6]; 5 — $k_{1\infty}^{\text{obs}}$ из [7]

В настоящей работе делается попытка на количественном уровне устранить указанные выше несоответствия, проанализировать и обобщить наши собственные и все известные литературные экспериментальные данные по низко- и высокотемпературному распаду НМ и на этой основе определить в максимально широком температурном интервале единую аррениусовскую зависимость константы скорости элементарной реакции диссоциации НМ, в частности, величины $k_{1\infty}$ на верхнем пределе по давлению. Исследуется также распад НМ за ударными волнами в атмосфере различных газов-разбавителей для определения их влияния на величину k_{10} на нижнем пределе по давлению. Изучение этих проблем имеет большое значение для теории и практики мономолекулярного распада.

Интерес к термическому распаду НМ ныне испытывает исключительный подъем. Если с 2000 г. по 2008 г. в ведущих мировых научных журналах было опубликовано лишь 7 работ по этой теме, то за последние 8 лет — более 30 работ. Поэтому очевидна актуальность настоящей работы, посвященной исследованию распада НМ в широком температурном диапазоне при низких и высоких давлениях в специально подобранных с целью минимизации

влияния вторичных реакций экспериментальных условиях и с расчетно-теоретическим анализом данных по распаду НМ.

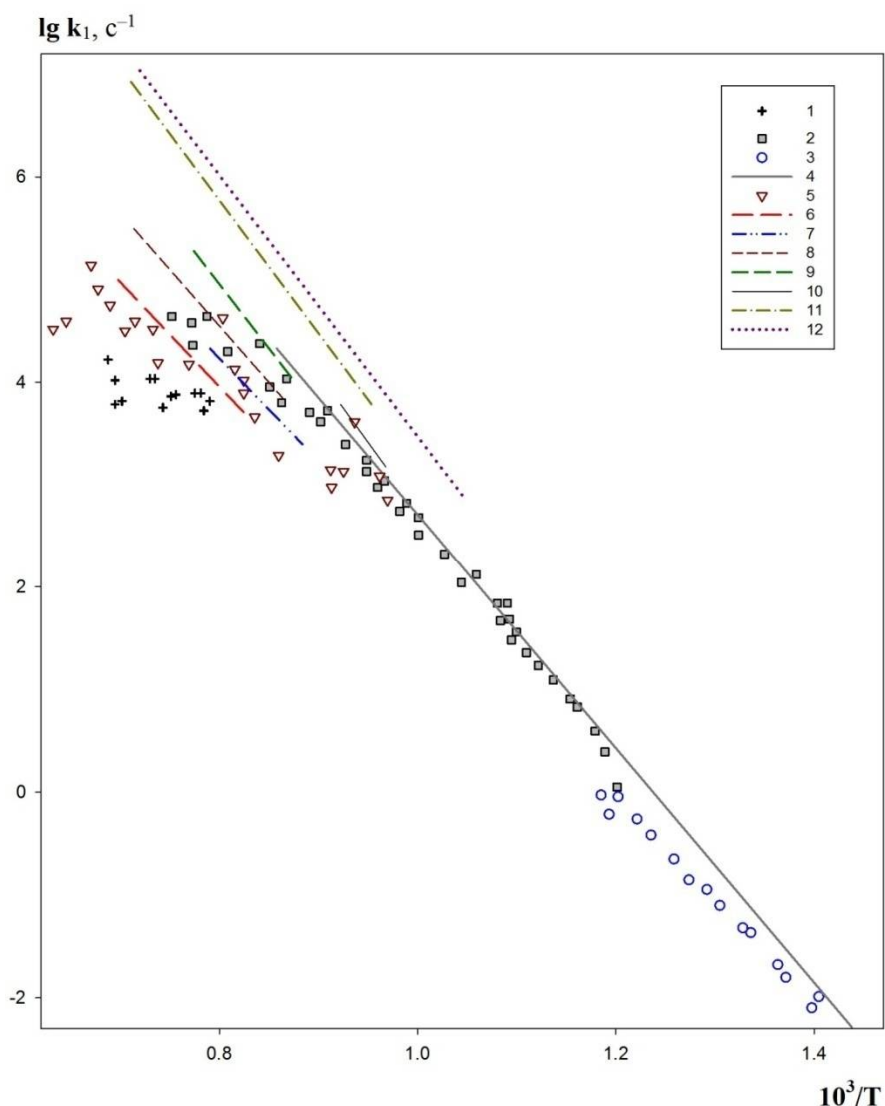


Рис. 2. Температурные зависимости k_1 и $k_{1\infty}$ в высокотемпературном распаде НМ. 1 — k_1^{obs} из [9]; 2 — $k_{1\infty}^{\text{obs}}$ из [10] (ударная труба); 3 — $k_{1\infty}^{\text{obs}}$ из [10] (установка адиабатич. сжатия); 4 — $k_{1\infty}$ из [10]; 5 — k_1^{obs} из [12]; 6–10 — k_1^{obs} с относительными плотностями в опытах 0.112, 0.224, 1.12, 2.24, 6.73 из [13]; 11 — $k_{1\infty}$ из [20]; 12 — $k_{1\infty}$ из [13, 22]

2. Эксперимент и расчеты

Термический распад НМ экспериментально и расчетно-теоретически исследовался нами в ударных волнах в самых широких по литературным данным диапазонах по температуре $990 \div 1430^\circ\text{K}$ и по давлению $0.28 \div 36$ атм. Опыты проводились при исходных концентрациях НМ в смесях с Ar от 30 до 5000 ppm по регистрации абсорбции НМ в области $\lambda = 230$ нм и по поглощению NO_2 в области $\lambda = 405$ нм. Для проведения экспериментов при высоких давлениях вплоть до 50 атм и более была создана специальная ударная труба из нержавеющей стали с внутренним диаметром 3 дм и длиной в ~ 5 м [17–23].

Измерения высокотемпературного распада НМ проводились по абсорбционной методике с использованием мощной импульсной ксеноновой лампы ДКСШ–1000. Световой поток, поступавший от лампы, фокусировался на щели секции наблюдения ударной трубы и далее направлялся на вход монохроматора ДМР–4. Приемником излучения служил ФЭУ–39А, сигнал с которого поступал на входы осциллографов и ПЭВМ. Чувствительность методики

регистрации НМ $\approx 10^{15}$ част/см³ при разрешении электронно-оптического тракта $\approx 1 \div 2$ мкс. Скорости падающей волны измерялись с временным разрешением ~ 1 мкс на трех базах с помощью пьезодатчиков. Точность измерения скоростей падающих волн составляла $\sim 0.5\%$.

Константы скорости первичной стадии распада НМ определялись за фронтом ударной волны по начальным участкам кривых расщедования НМ

$$k_1^{\text{obs}} = \frac{d \ln \ln(I_0/I)}{dt} \quad (\text{I})$$

Здесь I_0 и I – интенсивности полного и текущего пропускания излучения на длине волны 230 нм, где измерялось поглощение НМ в наблюдательной секции ударной трубы. Одновременно с измерением кинетики расщедования НМ сразу за фронтом ударной волны определялись десятичные коэффициенты экстинкции НМ (e_{10}^{HM}).

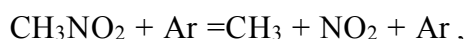
Для минимизации влияния вторичных реакций на кинетику распада и определение констант скорости элементарной стадии распада НМ (1) в опытах использовались сильно разбавленные инертным газом смеси, содержащие $30 \div 5000$ ppm НМ.

Нами также впервые, на основе первичных экспериментальных литературных данных, полученных в ходе опытов в статических реакторах, выполнена экспериментально-теоретическая интерпретация пиролиза НМ при низких температурах $\sim 580 \div 700^\circ\text{K}$ и давлениях $p \sim 0.06 \div 40$ атм. Исследования проводились по методикам, описанным в [17–23, 32, 34–36]; соответствующие количественные данные приведены в указанных работах.

Проводилось численное моделирование всех наших экспериментальных кривых расщедования НМ и NO₂ от начальных до глубоких и конечных стадий распада НМ в ударных волнах в исследованных нами диапазонах температур и давлений. Использовались критерии чувствительности диссоциации НМ к вкладу в нее каждой элементарной реакции. Наиболее важными из таких критериев были скорости элементарных стадий процесса распада НМ (R_i), влияющих на изменение концентраций НМ и NO₂ [17]. Например, для i -й бимолекулярной реакции записывалось

$$R_i = k_{\text{imp}} x_m x_p \quad (\text{II})$$

По начальным стадиям расщедования НМ были определены наблюдаемые константы скорости (k_1^{obs}) его распада. Экспериментально и путем численного моделирования с использованием схемы из 84 реакций [21] (табл. 1) показано, что определенные нами k_1^{obs} соответствуют свободным от влияния вторичных реакций константам скорости k_1 первичной стадии распада НМ (см. формулу (1)):



и что все высокотемпературные k_1 принадлежат к промежуточной по давлению области распада. Наш анализ показал, что к той же области относятся практически все значения k_1 и при низких температурах. В связи с изложенным, в настоящей работе для определения значений $k_{1\infty}$ и k_{10} на верхнем и нижнем пределах по давлению в распадае НМ при высоких и низких температурах применялся теоретический метод обработки экспериментально выявленных k_1 . Он основан на использовании модифицированного интеграла Касселя [28], включающего учет сильных и слабых соударений.

Суть метода определения величин k_{10} и $k_{1\infty}$, предложенного в [28], – теоретическое построение переходных безразмерных редуцированных кривых $k_1/k_{1\infty}$, сопоставление этих кривых с экспериментально измеренными переходными кривыми и вычисление отсюда значений k_{10} и $k_{1\infty}$. Пример построения такой переходной кривой для k_1 распада НМ при $T = 1100^\circ\text{K}$ приведен на рис. 3.

Таблица 1

Кинетическая схема распада НМ, используемая в настоящей работе

Реакция	A	N	E _a	Источник	Примечания
1. CH ₃ NO ₂ +Ar=CH ₃ +NO ₂ +Ar	2.5E ¹⁷	0	47.5	наст. работа	Варьировалась
2. CH ₃ +NO ₂ =CH ₃ O+NO	1.3 E ¹³	0	0	[13]	
3. CH ₃ O+Ar=CH ₂ O+H+Ar	4.00 E ⁴⁰	-7.5	22.6	[15]	
4. NO ₂ +H=NO+OH	2.90 E ¹⁴	0	0.8	[14], [15]	
5. CH ₃ O+NO=CH ₂ O+HNO	3.20 E ¹²	0	0	[14], [15]	
6. H+NO+Ar=HNO+Ar	5.40 E ¹⁵	0	-0.6	[14]	
7. CH ₃ O+NO ₂ =CH ₂ O+HNO ₂	4.00 E ¹¹	0	0	[14], [15]	
8. HNO ₂ +Ar=NO+OH+Ar	3.00 E ¹⁸	0	46.7	[21]	
9. CH ₃ +NO=CH ₃ NO	4.00 E ¹²	0	0	[36]	
10. CH ₃ O+NO=CH ₃ ONO	6.30 E ¹³	0	0	[15]	
11. CH ₃ O+H=CH ₂ O+H ₂	1.00 E ¹⁴	0	0	[21]	
12. CH ₃ O+H=CH ₃ +OH	9.09 E ¹⁷	0	15.2	[21]	
13. CH ₃ +OH=CH ₂ O+H ₂	8.00 E ¹²	0	0	[14]	
14. CH ₃ O+OH=CH ₂ O+H ₂ O	3.20 E ¹³	0	0	[14]	
15. H ₂ +OH=H ₂ O+H	5.20 E ¹³	0	6.5	[14]	
16. CH ₃ O+CH ₃ O=CH ₃ OH+CH ₂ O	1.10 E ¹³	0	0	[21]	
17. CH ₃ NO ₂ +CH ₃ =H ₂ CNO ₂ +CH ₄	5.50 E ⁻¹	4	8.3	[16]	Варьировалась
18. CH ₃ NO ₂ +NO ₂ =H ₂ CNO ₂ +HNO ₂	3.07 E ¹²	0	18.3	[21]	
19. CH ₃ NO ₂ +H=H ₂ CNO ₂ +H ₂	4.00 E ⁰⁶	2.2	2.5	наст. работа	Варьировалась
20. CH ₃ NO ₂ +OH=H ₂ CNO ₂ +H ₂ O	2.50 E ⁰⁶	2.0	-1.5	наст. работа	Варьировалась
21. H ₂ CNO ₂ =CH ₂ O+NO	1.00 E ¹³	0	36.0	[14]	
22. CH ₂ O+H=HCO+H ₂	2.50 E ⁰⁹	1.3	2.6	[14]	
23. CH ₂ O+OH=HCO+H ₂ O	6.90 E ⁰⁴	2.6	-1.9	[14]	
24. CH ₂ O+NO=HCO+HNO	2.86 E ¹⁴	0	42.0	[21]	
25. CH ₂ O+H ₂ CNO ₂ =HCO+CH ₃ NO ₂	2.50 E ¹³	0	10.0	[21]	
26. HCO+NO ₂ =HNO ₂ +CO	1.00 E ¹⁴	0	0	[14]	
27. HCO+NO ₂ =H+CO ₂ +NO	1.00 E ¹⁴	0	0	[21]	
28. HCO+NO ₂ =OH+CO+NO	1.00 E ¹⁴	0	0	[21]	
29. HCO+Ar=H+CO+Ar	1.00 E ¹⁵	0	14.7	[14], [21]	
30. HCO+NO=HNO+CO	2.00 E ¹¹	0.5	2.0	[21]	
31. CO+OH=CO ₂ +H	1.50 E ⁰⁷	1.3	-0.8	[14]	
32. CO+O+Ar=CO ₂ +Ar	2.80 E ¹³	0	-4.5	[21]	
33. CH ₃ +CH ₃ =C ₂ H ₆	2.50 E ¹²	0	0	[21]	
34. CH ₃ +CH ₃ =C ₂ H ₅ +H	8.00 E ¹⁴	0	26.6	[21]	
35. CH ₃ +CH ₃ =C ₂ H ₄ +H ₂	1.00 E ¹⁶	0	32.0	[21]	
36. C ₂ H ₆ +CH ₃ =C ₂ H ₅ +CH ₄	5.50 E ¹⁴	0	21.5	[14]	
37. C ₂ H ₆ +OH=C ₂ H ₅ +H ₂ O	6.30 E ¹³	0	3.6	[14]	
38. C ₂ H ₆ +H=C ₂ H ₅ +H ₂	1.30 E ¹⁴	0	9.4	[21]	
39. C ₂ H ₅ +Ar=C ₂ H ₄ +H+Ar	4.70 E ¹⁴	0	26.6	[14]	
40. C ₂ H ₅ +OH=C ₂ H ₄ +H ₂ O	2.00 E ¹³	0	0	[21]	
41. C ₂ H ₄ +OH=CH ₂ O+CH ₃	5.00 E ¹²	0	0	[14]	
42. CH ₄ +OH=CH ₃ +H ₂ O	3.20 E ¹³	0	5.0	[14]	

Примечание: Константы скорости записываются в форме $k = AT^n \exp(-E/RT)$, см³/моль·с. Энергия активации E здесь и далее по тексту приводится в ккал/моль.

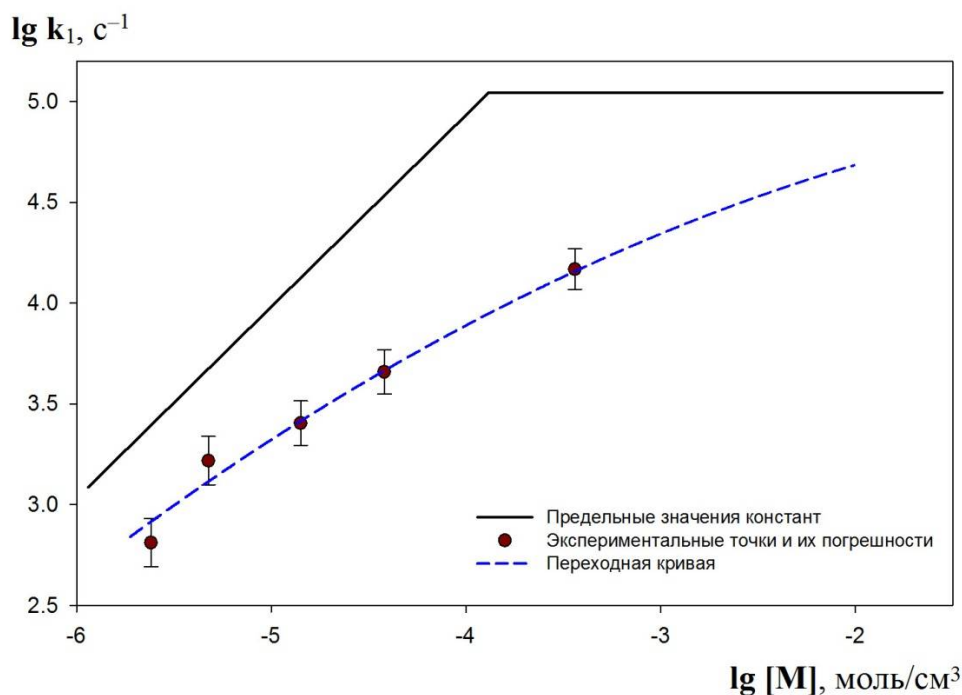


Рис. 3. Переходная по давлению кривая для k_1 распада НМ при $T=1100$ К. Точки на переходной кривой – эксперимент (настоящая работа); переходная кривая и предельные значения $k_{1\infty}$ и k_{10} получены с помощью аппроксимации модифицированным интегралом Касселя

На рис. 4 представлена типичная регистрация распада НМ за ударными волнами, на рис. 5 – зависимость от времени скоростей наиболее значимых реакций, вносящих вклад в изменение концентрации НМ в рамках расчета по схеме [21] для опыта, представленного на рис. 4.

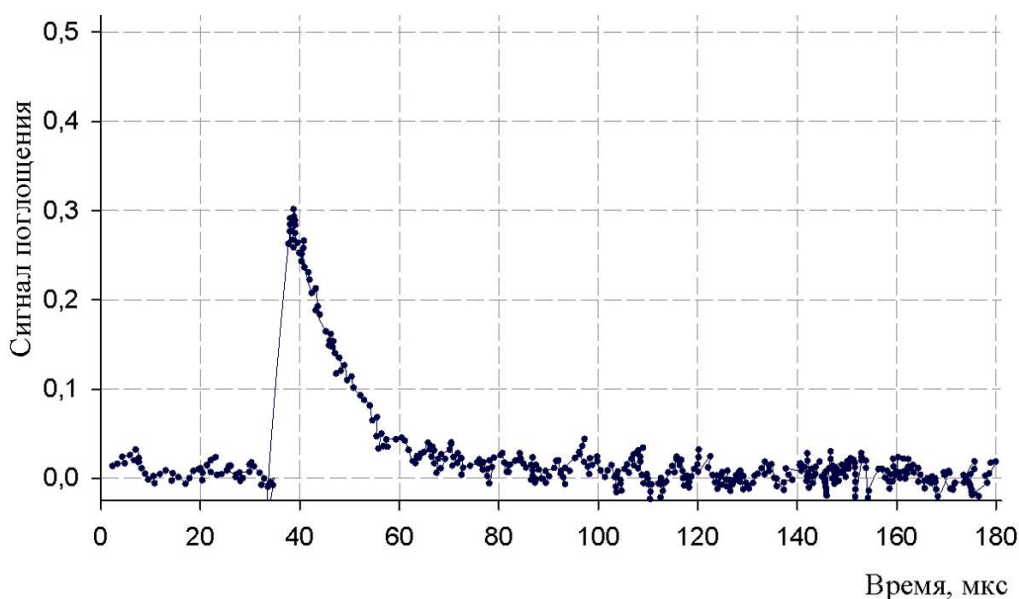
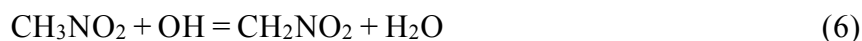
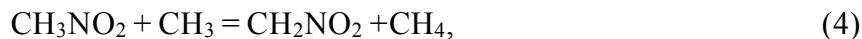


Рис. 4. Регистрация распада НМ в падающей ударной волне. $\lambda = 230$ нм, $T = 1363$ К, $p \sim 0.28$ атм, 5000 ppm НМ в Ar

Видно, что на протяжении всего процесса распада НМ доминирующей является скорость реакции (1) — R_1 . На ее фоне заметны лишь скорости вторичных реакций (5), (6), но и они составляют к моменту определения k_1^{obs} всего лишь доли % от R_1 , поэтому никак не влияют на первичный этап диссоциации НМ. Проведенный нами обзорный анализ схем распада НМ и констант скорости его важнейших вторичных реакций для $T \sim 300 \div 2000^\circ\text{K}$ показал, что в наших условиях вторичные реакции (5), (6) играют существенную роль только на последующих этапах распада НМ, и лишь при $T \sim 1000^\circ\text{K}$ и ниже. Вклад реакции (4) на всех стадиях высокотемпературного распада НМ пренебрежимо мал (в схеме [21], использовавшейся в настоящей работе, реакции (4), (5), (6) обозначены, соответственно, (17), (19), (20)).

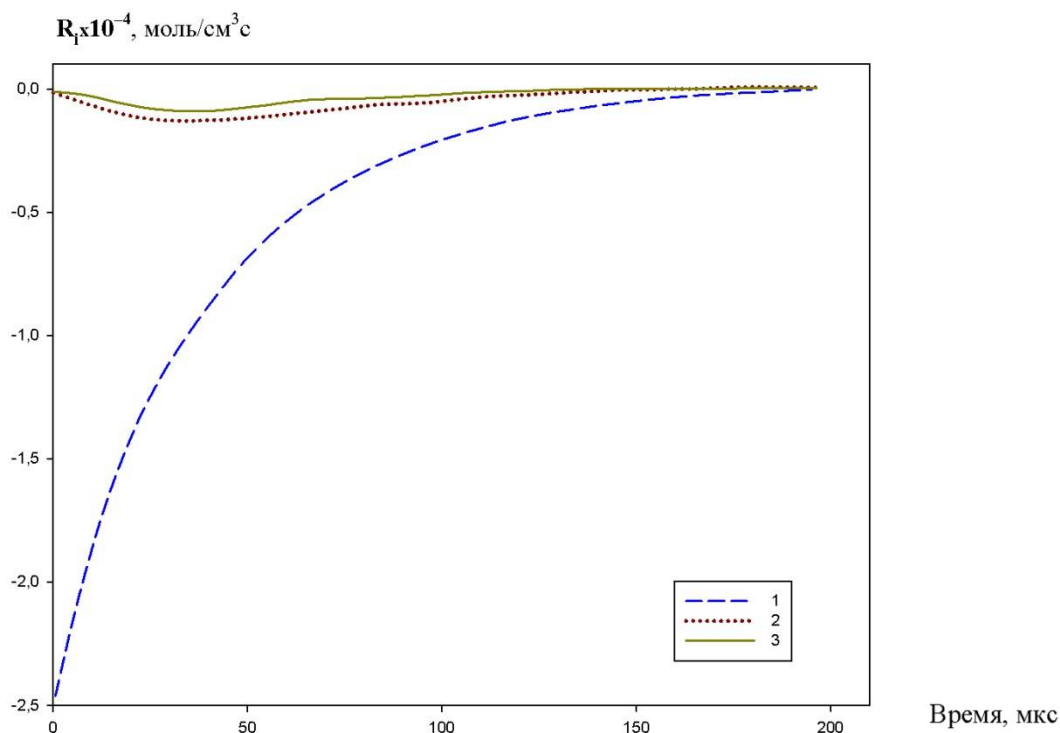


Рис. 5. Наиболее значимые скорости реакций, участвующих в изменении концентрации НМ. Расчет для представленного на рис. 4 опыта с температурой $T = 1363^\circ\text{K}$ выполнен по схеме [21]. 1, 2, 3 — скорости реакций (1), (5), (6), соответственно

На рис. 6 представлена совокупность температурных зависимостей констант k_1 скорости элементарной реакции диссоциации НМ, определенных нами в пяти сериях опытов с фиксированными плотностями исследуемого газа за ударными волнами. Впервые определены аррениусовские зависимости значений k_1 в этих сериях опытов с давлениями, равными $\sim 0.28; 0.5; 1.5; 4.0$ и 36 атм.

$$k_{0.28} = (6.6 \pm 2.5) \times 10^{11} \exp\left(-\frac{46.2 \pm 2}{RT}\right), \text{ c}^{-1};$$

$$k_{0.5} = (8.7 \pm 2.5) \times 10^{11} \exp\left(-\frac{45.1 \pm 2.2}{RT}\right), \text{ c}^{-1};$$

$$k_{1.5} = (3.8 \pm 2) \times 10^{12} \exp\left(-\frac{47.5 \pm 2.2}{RT}\right), \text{ c}^{-1};$$

$$k_{4.0} = (2.5 \pm 1.5) \times 10^{13} \exp\left(-\frac{50.9 \pm 2}{RT}\right), \text{ c}^{-1}; \quad k_{36} = (2.6 \pm 1.5) \times 10^{14} \exp\left(-\frac{52.8 \pm 2}{RT}\right), \text{ c}^{-1}$$

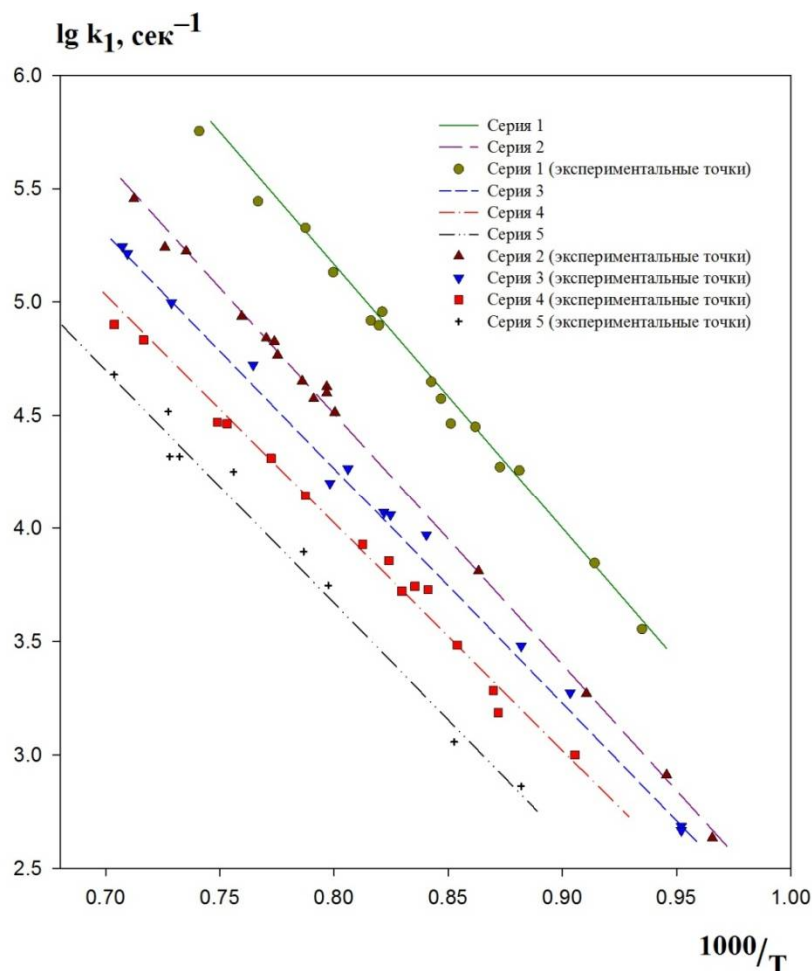


Рис. 6. Аррениусовские зависимости элементарных констант скорости k_1 распада НМ в переходной по давлению области для 36, 4, 1.5, 0.5 и 0.28 атм (соответствуют сериям экспериментов 1–5)

С использованием модифицированного интеграла Касселя определены значения $k_{1\infty}$ и k_{10} в распаде НМ при $T \sim 990 \div 1430^\circ$

$$k_{1\infty} = (1.8 \pm 0.7) \times 10^{16} \exp\left(-\frac{58.5 \pm 2}{RT}\right), \text{ с}^{-1}, \quad (\text{III})$$

$$k_{10(\text{Ar})} = (1.2 \pm 0.3) \times 10^{17} \exp\left(-\frac{41.8 \pm 0.5}{RT}\right), \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с} \quad (\text{IV})$$

Исключительно важным качеством этих экспериментально-теоретических выражений является их применимость в широком температурном интервале (шириной около 500°K) в ударно-волновых экспериментах и возможность дальнейшей экстраполяции полученных ими зависимостей, прежде всего выражения (I), в сторону низких температур.

Для $T \sim 580 \div 700^\circ\text{K}$ путем проведения теоретических интерпретаций собственных и литературных экспериментальных данных нами впервые установлены значения $k_{1\infty}$, откорректировавшие значения ряда констант скорости распада НМ в области низких температур на порядок по абсолютной величине (рис. 7)

$$k_{1\infty} = 6.92 \times 10^{14} \exp(-54.3/RT), \text{ с}^{-1} \quad \text{для работы [7], } T = 633 \div 663^\circ\text{K};$$

$$k_{1\infty} = 1.26 \times 10^{15} \exp(-55.2/RT), \text{ с}^{-1} \quad \text{для работы [6], } T = 638 \div 667^\circ\text{K};$$

$$k_{1\infty} = 5.0 \times 10^{14} \exp(-53.6/RT), \text{ с}^{-1} \quad \text{для работы [3], } T = 653 \div 703^\circ\text{K};$$

$$k_{1\infty} = 7.9 \times 10^{-5}, \text{ c}^{-1} \text{ для работы [4], } T = 628^\circ\text{K};$$

$$k_{1\infty} = 1.7 \times 10^{13} \exp(-49.2/RT), \text{ c}^{-1} \text{ для работы [5], } T = 585 \div 713^\circ\text{K}$$

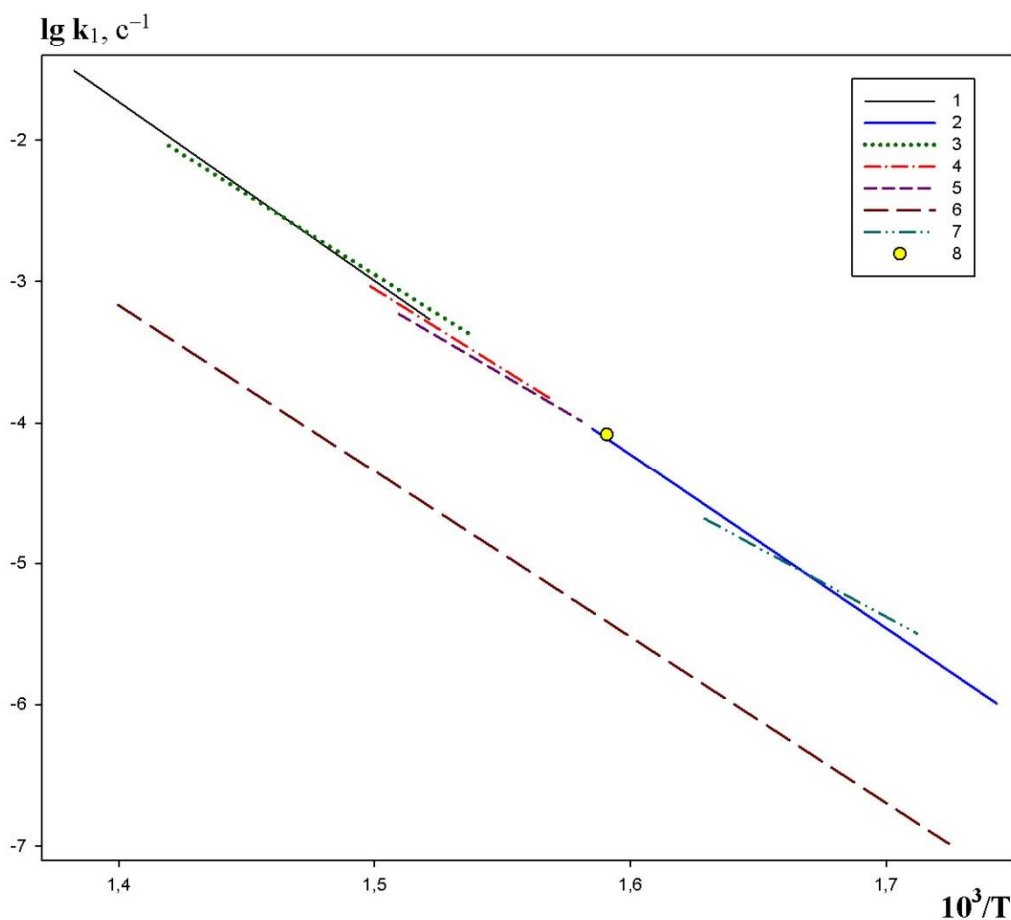


Рис. 7. Экспериментально-теоретически проинтерпретированные значения k_1 и $k_{1\infty}$ в низкотемпературном пиролизе НМ. 1, 2 — экстраполяция в низкие температуры высокотемпературных ($T \sim 1000 \div 1400$ К) значений $k_{1\infty}$ из [13, 22] и настоящей работы; 3 — $k_{1\infty}$ из [3]; 4 — $k_{1\infty}$ из [6]; 5 — $k_{1\infty}$ из [7]; 6 — k_1^{obs} из [6]; 7 — $k_{1\infty}$ из [5]; 8 — $k_{1\infty}$ из [4]

Впервые установлено выражение для константы скорости элементарной реакции распада НМ в промежуточной по давлению области с $\rho/\rho_0 = 0.03$

$$k_1 = 6.3 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{55.2}{RT}\right), \text{ c}^{-1} \text{ для работы [6], } T = 578 \div 713^\circ\text{K}$$

Установлено совпадение интерпретированных нами значений $k_{1\infty}$, определенных в низкотемпературной области, с экстраполяцией в сторону низких температур значений $k_{1\infty}$, полученных в наших высокотемпературных ($T \sim 1000 \div 1400^\circ\text{K}$) экспериментах и в результате теоретической интерпретации литературных данных. Определено единое для двух существенно разных интервалов температур и совершенно разных методик исследования аррениусовское выражение для константы скорости элементарной реакции распада НМ по связи С-Н в соответствии с реакцией (1) на верхнем пределе по давлению при $T \sim 580 \div 1400^\circ\text{K}$ и в диапазоне значений $k_{1\infty}$, перекрывающем более 12 порядков (см. рис. 8)

$$k_{1\infty} = (1.8 \pm 0.7) \times 10^{16} \exp\left(-\frac{58.5 \pm 2}{RT}\right), \text{ c}^{-1} \quad (\text{III})$$

Прямой распад НМ наблюдается при высоких, средних и низких температурах в ударных трубах и в статических реакторах. Какого-либо вклада в продукты реакции или в константу скорости распада от канала изначальной изомеризации не обнаружено.

В исследовании распада НМ за ударными волнами в атмосфере Ar, He, N₂, CO₂, CF₄ установлено, что константы скорости распада в области низких давлений для данных разбавителей находятся в соотношении

$$k_{10(\text{Ar})} : k_{10(\text{He})} : k_{10(\text{N}_2)} : k_{10(\text{CO}_2)} : k_{10(\text{CF}_4)} = 1 : (2 \pm 0.5) : (2 \pm 0.5) : (3 \pm 1) : (4 \pm 1)$$

Коэффициент 2 типичен для инертных газов в качестве разбавителей. По нашим сведениям, подобных данных нет при высоких температурах не только для распада НМ, но и других молекул умеренной сложности. Для всех исследованных газов-разбавителей (вплоть до пятиатомного CF₄) предел сильных столкновений не достигается, т.е., коэффициент эффективности соударений $\beta_c \ll 1$. Это указывает на то, что при высоких температурах для умеренно сложных молекул реализуется модель слабых соударений. В наших опытах величина β_c понижается с ростом T , в Ar она составляет ~ 0.06 при $T = 1000^\circ\text{K}$ и ~ 0.03 при $T = 1400^\circ\text{K}$. Такое же поведение β_c наблюдалось для трехатомных молекул в [29].

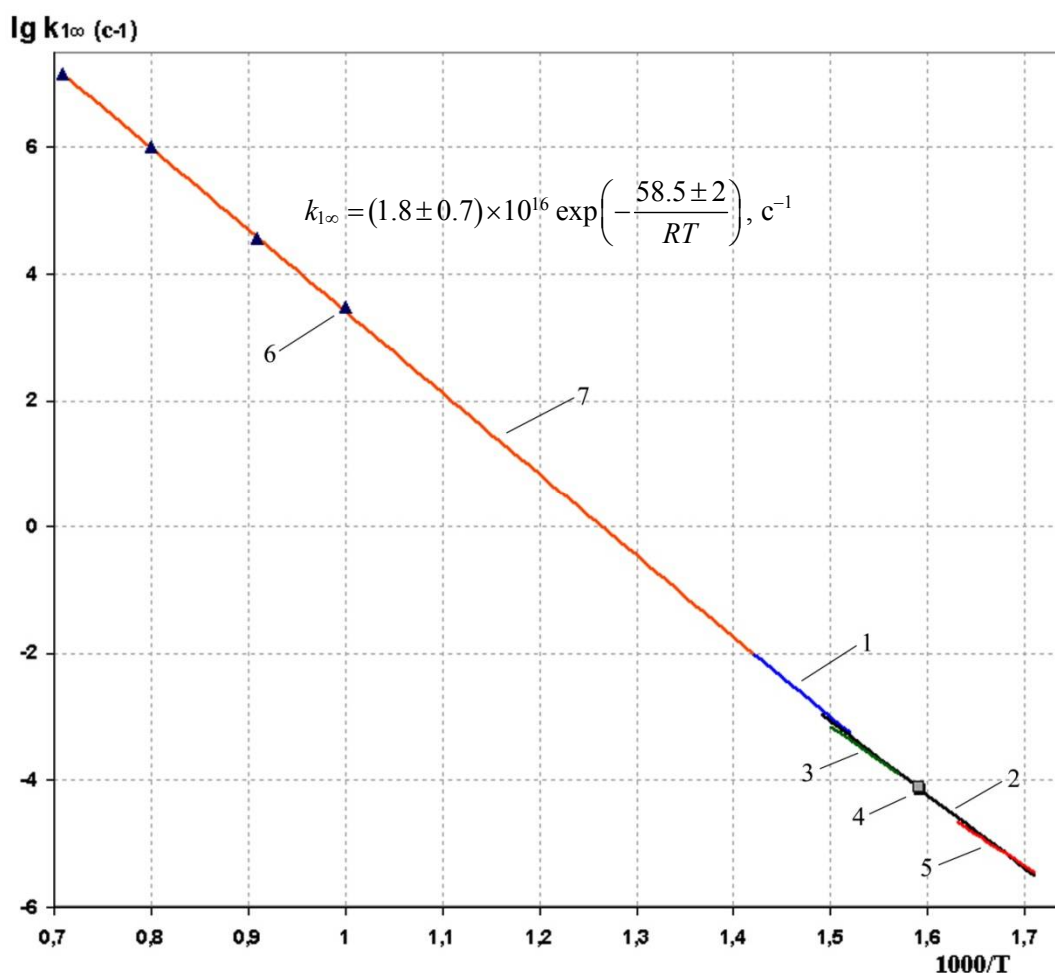


Рис. 8. Результаты теоретической интерпретации экспериментальных данных по $k_{1\infty}$ распада НМ, выполненной в настоящей работе для $T = 580 \div 1400$ К.

1 — $k_{1\infty}$ из [3]; 2 — $k_{1\infty}$ из [6]; 3 — $k_{1\infty}$ из [7]; 4 — $k_{1\infty}$ из [4]; 5 — $k_{1\infty}$ из [5], 6 — $k_{1\infty}$ из настоящей работы в ударных волнах; 7 — единая температурная зависимость $k_{1\infty}$, определенная на основе ударно-волновых экспериментов по распаду НМ и низкотемпературных данных по пиролизу НМ в статических реакторах: $k_{1\infty} = (1.8 \pm 0.7) \times 10^{16} \exp\left(-\frac{58.5 \pm 2}{RT}\right), \text{с}^{-1}$

3. Обсуждение результатов

В настоящей работе экспериментально исследованы и теоретически проинтерпретированы наибольшие по литературным данным интервалы по температуре и давлению в термическом распаде НМ за ударными волнами. Вместе с тем, как видно из рис. 3, даже при относительно невысокой для ударных труб температуре $T \sim 1100^\circ\text{K}$ и достаточно высоком давлении в опытах ~ 36 атм, величина $k_{1\infty}$ экспериментально не достигается и для ее достижения будет недостаточно и на порядок более высокого давления. Это тем более верно для опытов при $T \sim 1400^\circ\text{K}$. Там для прямого достижения $k_{1\infty}$ необходимо $p > 1000$ атм.

Тем более ценны определенные нами экспериментально значения констант k_1 высокотемпературного термического распада НМ, охватывающие обширный диапазон по T и p . Только с их помощью возможно обоснованное сопоставление эксперимента с теоретическими переходными кривыми и вычисление отсюда надежных величин $k_{1\infty}$ и k_{10} для T в интервале $1000 \div 1400^\circ\text{K}$. Столь же ценны значения $k_{1\infty}$ для низкотемпературного пиролиза НМ при $T \sim 580 \div 700^\circ\text{K}$, полученные нами по той же методике сопоставления экспериментальных переходных кривых с теорией.

Зная величины $k_{1\infty}$, $k_{10(\text{Ag})}$ и k_1 для переходной по давлению области в широком диапазоне по T и p , сопоставим их с литературными данными. Ранее авторы представляли экспериментально определенные ими высокотемпературные значения k_1 распада НМ как величины $k_{1\infty}$. Это не так, и измеренные ими k_1 не принадлежат к верхнему пределу по давлению. Так, например, при $T \sim 1250^\circ\text{K}$ измерения $k_{1\infty}^{\text{obs}}$ распада НМ из [9] на два порядка ниже значений $k_{1\infty}$ из настоящей работы. Измерения [9] относятся не к области $k_{1\infty}$, а к промежуточной по давлению зоне распада. Значения k_1 из [9] со средней относительной плотностью в опытах $\rho/\rho_0 = 0.09$ в 3–4 раза ниже переходной зависимости k_1 с относительной плотностью $\rho/\rho_0 = 0.056$ из [22] и настоящей работы. С учетом двойной разницы плотностей в опытах, различие между значениями k_1 в [9] и [22] достигает 8 раз.

Причиной несоответствий в работе [9] может быть применяемая в ней времяпролетная массспектрометрическая методика. Примером не очень корректной работы с использованием этой методики является статья [30]. Данные работы [12] не претендуют на значения $k_{1\infty}$ и находятся в переходной по давлению области распада со средней относительной плотностью $\rho/\rho_0 = 0.3 \div 0.4$. Они неплохо коррелируют с данными [13, 22] и с настоящей работой.

Данные по k_{10} в распаде НМ немногочисленны. Примером таких исследований является работа [21]. При изменении давления (с 1.9 до 9 атм) для опытов, тяготеющих к верхнему пределу по давлению, дана линейная зависимость k_1 от p , как будто это область нижнего предела. Значения k_{10} из [21] при $T = 1000^\circ\text{K}$ в 16 раз ниже величин k_{10} из [13, 22] и из настоящей работы, при $T = 900^\circ\text{K}$ — эти значения ниже в 25 раз. Наши экспериментально-теоретические значения k_{10} в Ag, полученные с использованием модифицированного интеграла Касселя, при $T = 1000 \div 1400^\circ\text{K}$ хорошо совпадают со значениями k_{10} в Ag из [13, 20, 26]. Одновременно они хорошо согласуются с на порядок более высокой величиной k_{10}^{sc} (strongcollision) распада НМ из [31]. Теоретические величины k_{10}^{sc} при высоких температурах для различных реакций распада всегда в 10 и более раз выше истинных значений k_{10} .

Прокомментируем некоторые новые работы по термическому распаду НМ с теоретическим и экспериментальным определением его констант скорости. В [26] процитированы и проанализированы наши работы [17, 19, 20, 32]. На рисунок статьи [26] впрямую нанесен наш эксперимент и показано полное соответствие этого эксперимента по определению k_1 распада НМ с теоретическим расчетом величин k_1 , сделанным в [26]. Теоретически рассчитанная в [26] температурная зависимость $k_{1\infty}$ термического распада НМ на верхнем пределе по давлению соответствует его диссоциации по прямому каналу распада с разрывом связи C–N с выходом исключительно продуктов $\text{CH}_3 + \text{NO}_2$ и хорошо совпадает с величиной $k_{1\infty}$, определенной в наших работах [15–23, 32].

В работе [33] экспериментально (в ударных волнах) и теоретически исследовался термический распад НМ. Работа расширила содержание статьи [26] и количественно подтверди-

ла наши результаты и выводы по аррениусовским зависимостям констант скорости распада НМ в широких диапазонах T и p . В [33] процитированы наши работы по распаду НМ [17, 19, 20, 32], в рисунки статьи [33] внесены наши результаты по величинам k_1 и с ними согласованы теоретические расчеты этих констант скорости в [33].

В [33] был проведен эксперимент по определению вклада реакции изомеризации в термический распад НМ за ударными волнами. Моделирование показало, что этот эксперимент прекрасно описывается в рамках известных кинетических схем как с учетом изомеризации, так и полностью без ее учета. Это подтверждает наши выводы [17–20, 22, 23, 32, 34–36] о том, что вклад реакции изомеризации в кинетику термического распада НМ с количественной точки зрения весьма незначителен.

В [33] были теоретически рассчитаны температурные зависимости k_1 термического распада НМ и константы скорости его изомеризации (k_x). Наши подсчеты с использованием этих данных показали, что отношение k_x к сумме ($k_x + k_1$) составляет в наших опытах для $T = 1400^\circ\text{K}$ и $p = 30$ атм 4%, для $p = 0.3$ атм 13%. Для $T = 600^\circ\text{K}$ и $p = 30$ атм указанное отношение равно 10%.

То есть, во всех изученных нами диапазонах по температуре и давлению вклад реакции изомеризации в термический распад НМ весьма невелик и находится в пределах точности экспериментов наших работ [17–23, 32, 34–36], а также экспериментов статьи [33], которая составляет $\sim 30\%$.

Полученные в [33] путем экспериментальных и теоретических исследований значения k_1 распада НМ полностью совпали с нашими результатами по определению k_1 в широких диапазонах давлений и температур в ударных волнах и в статических реакторах.

4. Заключение

В настоящей работе проанализированы и обобщены все имеющиеся результаты по исследованию высокотемпературного распада, низкотемпературного пиролиза НМ и определению констант скорости элементарной реакции его диссоциации. На количественном уровне устранены несоответствия в экспериментально определенных значениях констант скорости распада НМ в широких диапазонах давлений и температур. Установлены новые значения k_1 и $k_{1\infty}$, откорректировавшие прежние значения констант скорости распада НМ на величины вплоть до порядка.

Определено единое аррениусовское выражение для константы скорости распада НМ по связи С-N на верхнем пределе по давлению при $T \sim 580 \div 1400^\circ\text{K}$ и в диапазоне значений $k_{1\infty}$, перекрывающем более 12 порядков.

$$k_{1\infty} = (1.8 \pm 0.7) \times 10^{16} \exp\left(-\frac{58.5 \pm 2}{RT}\right), \text{ с}^{-1} \quad (\text{III})$$

Новейшие теоретические и экспериментальные работы [26, 33] количественно подтвердили наши данные по величинам констант скорости распада НМ по связи С-N в исследованных нами условиях.

Литература

1. Frejacques M.C.//ComptesRendusAcademie des Sciences. 1950. 231.P.1061.
2. Cottrell T.L., Graham T.E., Reid T.J.//Trans. FaradaySoc. 1951. V. 47. P. 584.
3. Mueller J.//J.Amer.Chem.Soc. 1955. V. 77. P. 3459.
4. Makovsky A., Gruenwald T.B.//Trans.Faraday Soc. 1959. V. 55. P. 952.
5. Grawforth C.G., Waddington D.J.//J.Chem.Soc.Faraday Trans. 1969. V. 65. P. 1334.
6. Дубихин В.В., Назин Г.М., Манелис Г.Б.//Изв.АН СССР. Сер. хим. 1971. № 6. С.1339.
7. Hillenbrand K.J., Kilpatrick M.L.//J.Chem.Phys. 1953. V.21. № 3. P.525.
8. Bradley J.N.// Trans.Faraday Soc. 1961. V. 57. P. 1750.

9. Борисов А.А., Когарко С.М., Скачков Г.И.//Кин. и кат. 1966. Т.7. вып.4. С. 589.
10. Борисов А.А., Заслонко И.С., Когарко С.М.//Физ.гор. и взрыва. 1968. Т. 3. С. 387.
11. Заслонко И.С., Когарко С.М., Мозжухин Е.В., Петров Ю.П.//Кин.и кат. 1972. Т.13. вып.5. С. 1113.
12. Glanzer K., Troe J.//Helv.Chim.Acta.1972.V.55.S.2884.
13. Hsu D.S.Y., Lin M.C.//J. Energetic. Materials. 1985. V.3. P.95.
14. Zhang Y.X., Bauer S.H.//J.Phys.Chem. 1997. V.101. P.8717.
15. Glarborg T., Bendtsen A.B., Miller J.A.//Int.J.Chem.Kinetics. 1999. V. 31. P. 591.
16. Петров Ю.П., Карасевич Ю.К., Турецкий С.В.//Хим.физ.2009. Т.29. № 8. С.38.
17. Kuznetsov N.M., Petrov Yu.P., Turetskii S.V.//Proc. 23-rd Int.Colloq.on Dynam.of Expl.and React.Syst., 23-rd ICDERS, 2011.USA.
18. Кузнецов Н.М., Петров Ю.П., Турецкий С.В.//Кин. и кат. 2012. Т.53. №1. С.3.
19. Заслонко И.С., Петров Ю.П., Смирнов В.Н.//Кин. и кат. 1997. т.38. №3. С.353.
20. Seljeskog M.//Doct. thesis. Norweg. University of Science and Technology. 2002.
21. Petrov Yu.P., Turetskii S.V., Bulgakov A.V.//33-rd Sympos. (Int.) on Combust. Pittsburg The Cobust.Inst. 2010. China. Beijing. W1P005.
22. Петров Ю.П., Турецкий С.В., Булгаков А.В.//2-й Минский междун.коллоквиум физ. ударн.волн, горен. и детонац. 2011.Минск. тез. докл. НАН Беларуси.С. 64.
23. Dewar M.J.S., Ritchie J.P., Alster J.//J.Org.Chem.1985.V.50.P.1031.
24. Wodtke A.M., Hints A.E.J., Lee Y.T.//J.Chem.Phys.1986.V.84. № 2.P.1044.
25. Zhu R.S., Raghunath P., Lin M.C.//J.Phys.Chem.A. 2013. V. 117. P.7308.
26. Zhu R.S., Lin M.C.//Chem.Phys.Letters. 2009. V.478. P.11.
27. Troe J.//Berichte Bunsenges. Phys. Chem. 1974. B. 78. S. 478.
28. Endo H., Glanzer K., Troe J.//J.Phys.Chem. 1979. V. 83. P. 2083.
29. Clark T.C., Izod T.P., DiValentin M.A., Dove J.E.//J.Chem.Phys.1970. V. 53. P. 2982.
30. Troe J.//J.Chem.Phys. 1977. V.66. № 11. P. 4758.
31. Кузнецов Н.М., Петров Ю.П., Турецкий С.В.//Кин. и кат. 2013. Т. 54. № 2. С. 139.
32. Annesley C.J., Randazzo J.B., Klippenstein S.J., Harding L.B., Jasper A.W., Georgievskii Yu., Ruscic B., Tranter R.S.//J.Phys.Chem. A. 2015. V. 119. P. 7872.
33. Petrov Yu.P., Karasevitch Yu.K., Turetskii S.V.//6-th Mediter.Combust. Sympos. 2009. Book of Abstracts. P. 46
34. Kuznetsov N.M., Petrov Yu.P., Turetskii S.V.//Combust.Inst.- Can.Sect.Spring Techn. Meet. 2011. Univer. Manitoba, Book of Abstracts. P. 75.
35. Vlasov P.A., Kuznetsov N.M., Petrov Yu.P., Turetskii S.V.//Proc.24-th Int. Colloq. on Dynam.of Expl.and React.Syst. 2013. Taiwan. P.23.

Статья поступила в редакцию 1 сентября 2017 г