

Аннотационный отчет по гранту ФПМУ ОИВТ РАН за 2014/2015 г

Исследование кинетики диссоциации CF_3H за ударными волнами методом молекулярно-резонансной абсорбционной спектроскопии

Яценко П.И.

Проект предусматривал проведение целой серии экспериментов по исследованию кинетики распада трифторметана за отраженной ударной волной с последующей обработкой и анализом полученных данных, а также сравнение этих данных с результатами, полученными в других экспериментальных работах и при помощи моделирования в пакете программ «Chemkin». Помимо этого планировалась модернизация системы смешения высоковакуумной ударной трубы «НЕФРИТ» для улучшения качеств составляемых смесей, а также выявление наилучших режимов работы проточной кварцевой микроволновой лампы.

Задачи, поставленные в проекте, были выполнены полностью.

В результате работы по данному проекту проведено более 80 результативных экспериментов по измерению поглощения излучения от микроволновой лампы радикалом CF_2 при пиролизе CF_3H за отраженными ударными волнами в диапазоне температур $1180 \leq T_5 \leq 2780$ К и давлениях $P_5 = 1.5-16$ бар. Начальная концентрация CF_3H в аргоне составляла от 38 до 27000 ppm.

1. По экспериментальным данным была получена калибровочная зависимость отношения концентрации CF_2 к интенсивности поглощения излучения для измерения абсолютной величины концентрации продуктов реакции $\text{CF}_3\text{H} + \text{M} = \text{CF}_2 + \text{HF} + \text{M}$ (рис.1). Полученные данные хорошо описываются модифицированным законом Ламберта-Бэра:

$$A/100 = 1 - \exp(-\sigma l [\text{CF}_2]^{0.8}),$$

где $l = 10.8$ см - оптическая длина и $\sigma = 7.28 \cdot 10^{-15}$ см^{1.4} – сечение поглощения.

2. Определена константа равновесия реакции $\text{CF}_3\text{H} + \text{M} = \text{CF}_2 + \text{HF} + \text{M}$. По ее данным найден нижний предел температуры полной диссоциации трифторметана, равный 1700 К. По наклону зависимости

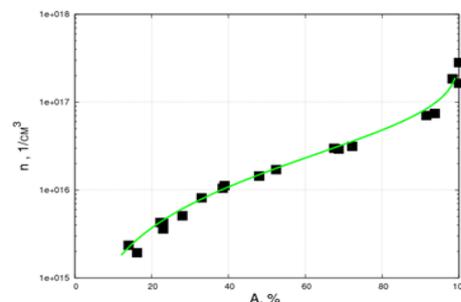


Рис.1. Калибровочная зависимость интенсивности поглощения от концентрации CF_2 .

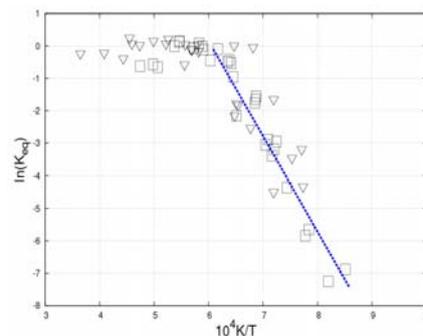


Рис. 2 - Зависимость константы равновесия реакции (1) от обратной температуры.

константы равновесия определен тепловой эффект в исследуемой реакции, который составил $Q=244\pm 8$ кДж/моль (рис.2).

3. По результатам экспериментов также получена аррениусовская зависимость константы скорости диссоциации реакции $CF_3H+M=CF_2+HF+M$. По ее наклону определена энергия активации. Обнаружена зависимость значений энергии активации от величины давления. При высоком давлении (16 бар) величина энергии активации составила 216.3 ± 11 Дж/моль и предэкспоненциальный множитель $\ln A = 24.93$ (c^{-1}), а при низком (1.5 бар) - 147.2 ± 9.6 Дж/моль и предэкспоненциальный множитель $\ln A = 19.10$ (c^{-1}).

4. С помощью теории РРKM, сопоставив полученные данные константы скорости диссоциации с расчетами, выполненными в работе [1], объяснены причины зависимости энергии активации от давления. Для всех экспериментальных точек наблюдается хорошее согласие с теорией, что подтверждает правильность рассуждений о факторах влияния на энергию активации в данной работе.

5. Для наилучшего описания экспериментальных данных при низких и высоких давлениях была проведена обработка методом наименьших квадратов всех результатов измерений константы скорости диссоциации CF_3H в зависимости от концентрации буферного

газа по формуле:

$$\ln(k_d / [Ar]^\alpha) = f(1/T),$$

Наилучшее соответствие данных удалось получить при $\alpha=0.4$ (рис.3). Таким образом, обобщенная энергия активация (красная сплошная линия), определенная по всем экспериментальным данным, составляет величину 190.2 ± 8.3 кДж/моль. Данный подход позволяет упростить использование полученных результатов, не внося заметных погрешностей в различные кинетические расчеты.

Полученные в этой работе данные обобщают и уточняют предшествующие результаты других авторов. Более того эксперименты проведены в значительно более широком температурном диапазоне, чем во всех ранее известных работах. Впервые удалось выделить зависимость энергии активации от давления, которая хорошо подтверждается теорией РРKM, но до настоящего момента пренебрегалась в экспериментальных исследованиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cobos C.J., Croce A.E., Luther K., and Troe H.-J. Experimental and Modelling Study of the Unimolecular Thermal Decomposition of CHF_3 // Z. Phys. Chem. 2011. V. 225. P. 1019–1028

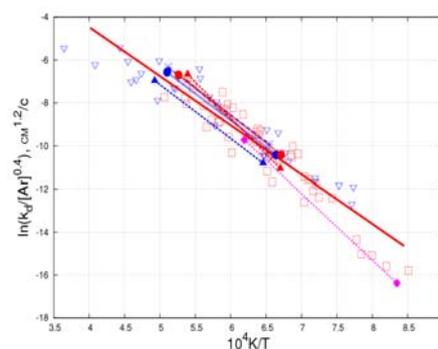


Рис. 3 Зависимость k_d реакции (1), отнесенная к общей концентрации $[Ar]$.

Список трудов П.И. Яценко по теме данного проекта за 2014-2015г.

Публикации в рецензируемых журналах:

1. А. В. Дракон, А.В. Емельянов, А.В. Еремин, П.И. Яценко. Исследование диссоциации трифторметана в широком диапазоне температур и давлений с использованием метода молекулярно-резонансной абсорбционной спектроскопии // ТВТ (принята к печати).

Публикации в материалах научных мероприятий:

1. Drakon A.V., Emelianov A.V., Eremin A.V., Yatsenko P.I. The study of kinetics CF₂ radical formation at the pyrolysis of CF₃H behind shock waves.// Book of abstracts XXX International conference Interaction of intense energy fluxes with matter, march 1-6, 2015, Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia, P.126-127.
2. Drakon A.V., Emelianov A.V., Eremin A.V., Yatsenko P.I. Molecular resonance absorption spectroscopy of CF₂ radicals at the pyrolysis of CF₃H behind shock waves. // Book of abstracts 7 th European Combustion Meeting, 30th March – 3rd April, 2015, Budapest, Hungary, P1-07., P.14

Сведения о личном участии претендента в научных мероприятиях по теме данного проекта.

В качестве докладчика (стендовый):

1. XXX International conference Interaction of intense energy fluxes with matter, Эльбрус.
2. Студенческая научная весна-2015, Москва, МГТУ им. Баумана.