

Механизм термического распада азотной кислоты

Кравченко И.В., Дышловой В.И., Забирко Е.В.

*Технологический институт Восточнoукраинского
национального университета, Северодонецк*

Проведенными термодинамическими и кинетическими исследованиями подтверждено, что жидкофазное (в замкнутом объеме) и газофазное разложение азотной кислоты до температуры около 840 К проходит примерно по одному реакционному механизму. Показано, что выше указанной температуры в механизме участвуют и фотохимические реакции облучения длиной волны видимого спектра с образованием второго возбужденного состояния молекулы триоксида азота и третьего возбужденного состояния молекулы диоксида азота.

Ключевые слова: азотная кислота, реакционный механизм, триоксид азота, диоксид азота.

Проведеними термодинамічними й кінетичними дослідженнями підтверджено, що рідинoфазне (у замкненому об'ємі) та газофазне розкладання нітратної кислоти до температури близько 840 К проходить приблизно за одним реакційним механізмом. Показано, що вище зазначеної температури у механізмі беруть участь й фотохімічні реакції опромінення довжиною хвилі денного світла з утворенням другого збудженого стану молекули триоксида азоту та третього збудженого стану молекули диоксида азоту.

Ключові слова: нітратна кислота, реакційний механізм, триоксид азоту, диоксид азоту.

Известные технические методы связывания атмосферного азота с целью получения нитрозного газа для производства азотной кислоты обладают существенными недостатками (высокие температуры, большой расход энергии, использование дорогостоящего сырья), исключить которые возможно при установлении реакционного механизма процесса газофазного распада азотной кислоты при умеренных температурах.

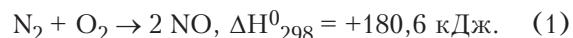
В статье анализируются известные варианты предполагаемых и доказанных механизмов, проводятся расчеты термодинамических и кинетических характеристик простых реакций, на основании которых авторы приходят к заключению, что в механизме имеют место фотохимические реакции с образованием возбужденных молекул диоксида и триоксида азота.

Цель работы — поиск новых более эффективных и экономичных методов фиксации атмосферного азота для разработки ресурсосберегающей технологии производства азотной кислоты без использования природного газа и аммиака при пониженных температурах.

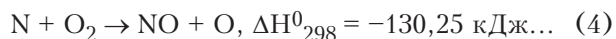
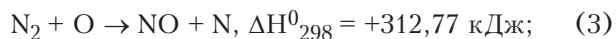
Природный (биологический) метод связывания азота проходит медленно и не обеспечивает растущую потребность сельского хозяйства в минеральных удобрениях. В техническом методе связывания азота для производства аммиака используют природный газ, запасы которого не возобновляются, что делает этот метод малоперспективным. Это обуславливает поиск новых эффективных и конкурентоспособных ме-

тодов фиксации молекулярного азота, например, в виде NO, на что направлена настоящая работа.

Одним из известных способов связывания азота в виде NO является термический метод окисления атмосферного азота кислородом воздуха в электрической дуге или плазме. Эндотермическую реакцию азота с кислородом проводят при высоких температурах (3273–4273 К):



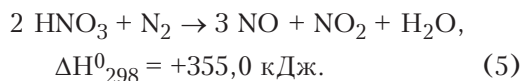
Реакционный цепной механизм процесса (1) при повышенных температурах включает элементарные стадии взаимодействия реагентов в основном электронном состоянии [1]:



Кроме большого расхода электроэнергии, к числу негативных сторон данного метода относится низкая концентрация NO в выходящих газах (около 1,5–2 % (об.)) из-за невозможности сохранения равновесного газового состава реакции при переходе к умеренным температурам. В данном случае умеренными температурами считают температуры ниже 1800 К, при которых скорость разложения NO незначительна [1]. При успешной разработке метода окисления молекулярного азота в условиях умеренных темпе-

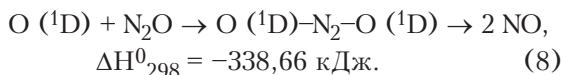
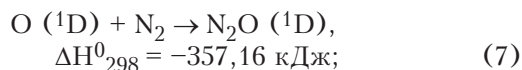
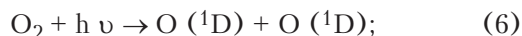
ратур многие вышеперечисленные недостатки были бы практически исключены.

Одним из способов превращения молекулярного азота в его оксиды при умеренных температурах является метод окисления воздуха парами азотной кислоты, который предложено описывать brutto-реакцией [2]:



В этом методе нагретый воздух и пары азотной кислоты смешиваются в заданном соотношении, а затем при 1023 К поступают на катализатор. Нагретый воздух получают при сжигании в нем водорода, азото-водородной смеси или аммиака. Существенный расход реагентов, полученных из природного газа, является недостатком этого метода. Совершенствование способа окисления молекулярного азота до его оксидов при умеренных температурах будет зависеть от наличия сведений о механизме элементарных стадий газофазного процесса распада азотной кислоты.

В условиях стратосферы протекают процессы образования оксида азота (II) с участием возбужденного атома кислорода $\text{O} (^1\text{D})$ через образование оксида азота (I) основного электронного состояния (N_2O). В структуре N_2O основного состояния содержится возбужденный атом кислорода $\text{O} (^1\text{D})$ [3]:



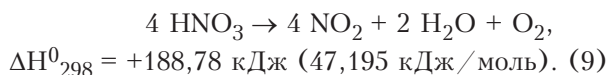
Реакции (7), (8) с участием возбужденных атомов кислорода управляются иной симметрией. По (7), молекула азота $\text{N}_2 (X^1\Sigma_g^+)$ основного электронного состояния присоединяет атом кислорода $\text{O} (^1\text{D})$ возбужденного состояния с образованием молекулы оксида азота (I) основного состояния.

Обычно получение атомов и молекул возбужденных состояний термическим путем затруднено запретом по спине, а обратный переход их в основное состояние проходит самопроизвольно с выделением тепловой или лучевой энергии.

В реакции (8) молекула оксида азота (I) основного состояния присоединяет атом кислорода возбужденного состояния с образованием переходного состояния смешанных частиц, переходящего в две молекулы оксида азота (II) основного состояния.

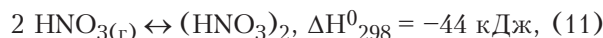
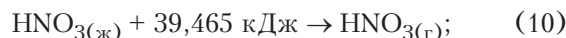
Из правила сохранения вида симметрии для уравнений реакций (3), (7), (8) следует, что реакции между атомами кислорода $\text{O} (^3\text{P})$ и молекулами азота $\text{N}_2 (X^1\Sigma_g^+)$ основных состояний с образованием N_2O и NO при умеренных температурах невозможны. Поэтому, вероятно, элементарные реакции (7), (8), протекающие с участием $\text{O} (^1\text{D})$, в которых симметрия не нарушается, лежат в основе окисления молекулярного азота парами азотной кислоты при умеренной температуре [2]. Каким образом происходит образование атома $\text{O} (^1\text{D})$ из молекулы азотной кислоты, в литературе не описано.

Азотная кислота неустойчива и даже при комнатной температуре разлагается [4]:



И хотя brutto-реакция (9) термического разложения азотной кислоты в жидкой и газовой фазах одна и та же, указано, что энергия активации 134–155 кДж/моль отвечает жидкофазному разложению в закрытом объеме и степень разложения 100 % отвечает температуре 529 К. Не ясно, можно ли эти сведения относить к процессу газофазного распада при атмосферном давлении. Вероятно, авторы предполагают, что в пределах температур 529–1023 К реакционный механизм газофазного распада может несколько отличаться от механизма жидкофазного термического разложения азотной кислоты из-за различия в силе межмолекулярного взаимодействия и температуры.

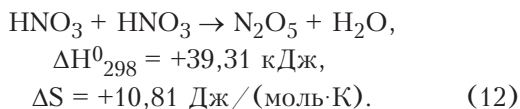
Азотная кислота — легкоподвижная полярная жидкость ($\mu = 2,16$), ее теплота парообразования $\Delta \text{H}_{\text{исп},298}^0 = 39,465 \text{ кДж/моль}$ близка к значению для воды. Из-за наличия в молекулярной структуре гидроксильной группы, где атом кислорода имеет неподеленную пару электронов, азотная кислота способна образовывать водородные связи. Поэтому в жидкости и парах до определенной температуры азотная кислота так же, как и вода, может ассоциировать с образованием димерных молекул кислота — кислота:



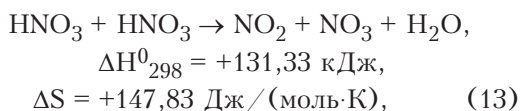
где прочность одной водородной связи можно принять равной 22 кДж [5]. При разбавлении азотной кислоты водой в парах будут образовываться не только димеры кислота — кислота, но и смешанные кислота — вода.

При парообразовании азотной кислоты изменение энтропии составляет 110,1 Дж/(моль·К) [6], энергия Гиббса образования димера для 1023 К — $\Delta \text{G}_{(11)} = +68,6 \text{ кДж/моль}$. Предельная расчетная

температура существования димера при атмосферном давлении составляет только 400 К. Поскольку теоретически азотная кислота образуется из молекул N_2O_5 и H_2O , то из-за невозможности димеризации HNO_3 при $T > 400$ К первой промежуточной реакцией разложения должна быть эндотермическая бимолекулярная реакция обмена:

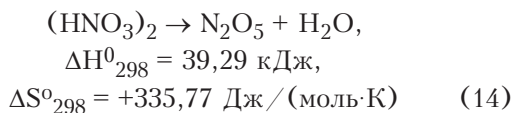


Протекание реакции образования N_2O_5 (12) сомнительно, так как она имеет при 1023 К положительную энергию Гиббса ($\Delta G = +17,1$ кДж). Поэтому еще в процессе реакции образующийся N_2O_5 сразу же разлагается, и реакция (12) переходит в такую реакцию:

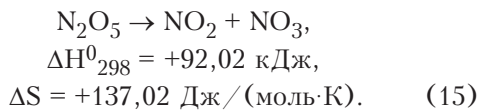


которая при 1023 К имеет отрицательную энергию Гиббса ($\Delta G = -24,7$ кДж), то есть идет самопроизвольно.

Для жидкофазного процесса в замкнутом объеме

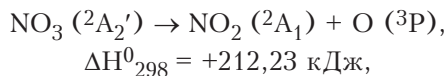


энергия Гиббса отрицательна, для стандартных условий $\Delta G^0_{298} = -60,82$ кДж. Образовавшийся азотный ангидрид далее разлагается по реакции [7]:



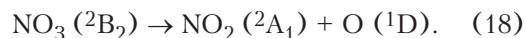
Следовательно, в системе образуется очень сильный окисляющий агент — триоксид азота, основное электронное состояние которого NO_3 ($^2A_2'$) представляет плоскую симметричную структуру D_{3h} с равными углами 120° ONO и равными длинами связи между атомами $N-O$ (0,1223 нм) [8].

Молекула NO_3 основного состояния при диссоциации образует в основных состояниях молекулу NO_2 (2A_1) и атом O (3P) [9], а окислить N_2 до N_2O , в соответствии с правилами симметрии, не может из-за отсутствия атомов $O(^1D)$:



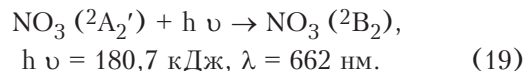
$$\Delta S = +148,4 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К}). \quad (16)$$

Исследуя фотодиссоциацию молекулы NO_3 , авторы работы [9] экспериментально обнаружили, что второе метастабильное возбужденное состояние NO_3 (2B_2), спектр поглощения которого 15110 см^{-1} (длина волны $\lambda = 662$ нм видимого света) диссоциирует с образованием молекулы NO_2 основного состояния и атома $O(^1D)$, то есть может окислить молекулярный азот до N_2O :



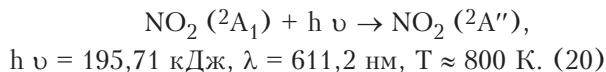
Молекула NO_3 (2B_1) первого возбужденного состояния со спектром поглощения 7005 см^{-1} , как и молекула NO_3 ($^2A_2'$) основного состояния, при диссоциации образуют молекулу NO_2 (2A_2) основного состояния и атом O (3P).

Для того, чтобы реакция (18) осуществилась, в термическом газофазном процессе разложения должен произойти переход NO_3 ($^2A_2'$) основного состояния в NO_3 (2B_2) второго возбужденного состояния:



В рассматриваемом способе окисления молекулярного азота парами азотной кислоты до оксида азота (II) [2] можно видеть, что в замкнутом объеме процесса имеются условия для фотохимической реакции (19). Во-первых, от пламени горения водорода или аммиака при температурах $1273-723$ К должен излучаться свет широкого спектра, в том числе видимого (662 нм). Во-вторых, нагретые тела в зависимости от температуры излучают, кроме видимых световых волн, также УФ и ИК невидимых волны. Согласно тепловому излучению абсолютно черного тела, длине волны 0,662 мкм соответствует температура ~ 840 К [10], которая находится в пределах температур процесса. Таким образом, энергия фотона 180,7 кДж с длиной волны видимого света 662 нм для реакции (19) может поступить, по крайней мере, от двух источников: от пламени горения водородсодержащего газа и теплового излучения нагретых тел.

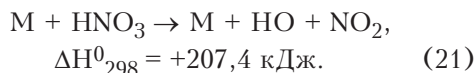
Практически в этих же условиях может появиться и молекула NO_2 третьего возбужденного состояния [11]:



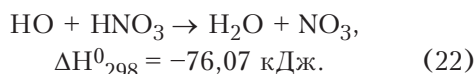
Следовательно, механизмы жидкофазного (в замкнутом объеме) и газофазного распада азотной кислоты до температуры 840 К практически не различаются. Реакционный механизм

жидкофазного разложения (в замкнутом объеме) азотной кислоты включает последовательно промежуточные стадии (11), (14)–(16), а механизм газофазного распада выше 840 К – реакции (13), (19), (20), (16) и обратные реакции (19), (20).

Другими исследованиями показано [12], что пиролиз HNO_3 при 673 К и выше начинается квазиномолекулярной реакцией:



Тогда уже в следующей реакции может легко произойти образование триоксида азота:



Далее пойдут прямые и обратные реакции (19) и (20), а после реакция (16).

Подобный механизм распада HNO_3 состоит из последовательности реакций (21), (22), (19), обратная (19), (20), обратная (20), (16), где окислить молекулярный азот до N_2O способен NO_3 (${}^2\text{B}_2$), образующийся по реакции (19). Из двух рассматриваемых вариантов механизмов установить действительный можно сравнением термодинамических и кинетических показателей реакций (13) и (21).

Энергию активации эндотермических реакций вычислили из соотношения $E_{\text{эндо}} = E_{\text{экзо}} + \Delta\text{H}_{\text{эндо}}$, где $E_{\text{экзо}}$ в обратных реакциях определяется из пропорциональности энергии Гиббса и энергии активации для конкретной температуры [13].

Предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса для констант скорости реакций определили по эмпирическим уравнениям [14, 15].

Для мономолекулярных реакций, когда активация касается только одной рвущейся связи, применено уравнение для константы скорости:

$$k = e k_0 / (T e^{-E_{\text{акт}} / (R T)} / h),$$

то есть стерический множитель $P = 1$ и трансмиссионный коэффициент $\chi = 1$. В данном случае логарифм предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса $\lg k_0 = \lg e k_0 T / h$ для $T = 298 \text{ К}$ равен 13,23. Это правило с допустимой погрешностью выдерживается для многих реакций, однако не подчиняются ему реакции, у которых $P \neq 1$. Стерический множитель мономолекулярной реакции связан со стерическим множителем обратной бимолекулярной реакции через константу равновесия. Из статистических данных многих известных адиа-

батических простых бимолекулярных реакций выведено уравнение для расчета с погрешностью $\pm 30 \%$ стерического множителя: $\lg P_{\text{би}} = 0,113 - 3,117 \lg m$, где m – количество усредненных одинарных связей в продуктах бимолекулярной реакции. При стандартных условиях с учетом уравнения переходного состояния для учетов скорости взаимосвязь стерических множителей принимает вид:

$$P_{\text{моно}} = [\chi_2 P_{\text{би}} \cdot \exp(\Delta S_{\text{мон}}^0 / R)] / (\chi_1 R T),$$

где $\Delta S_{\text{моно}}^0$ – изменение энтропии мономолекулярной реакции; $\chi_1 = \chi_2$.

Из этого выражения видно, что предэкспоненциальный множитель мономолекулярной реакции зависит от стерического множителя обратной бимолекулярной реакции и изменения энтропии мономолекулярной реакции, когда реакция в обратном направлении проходит через один и тот же переходный комплекс. Если же в соответствии с правилом это выражение приравнять к единице, то можно рассчитать значение изменения энтропии мономолекулярной реакции $\Delta S_{P=1}^0$ для случая, когда $\lg k_0 = 13,23$. Таким образом, отклонение предэкспоненциального множителя мономолекулярной реакции от идеального среднего значения зависит от различия значений энтропий $\Delta S_{\text{моно}}^0$ изучаемой и $\Delta S_{P=1}^0$ идеальной реакции в виде выведенного нами уравнения:

$$\lg k_{0,T} = 0,434 (\Delta S_{\text{моно}}^0 - \Delta S_{P=1}^0) / R + \lg k_{0,T,P=1},$$

которое применимо для адиабатических реакций, где значения трансмиссионного коэффициента χ могут быть от 0,5 до 1.

Термодинамические и расчетные кинетические данные реакций (13), (21) для $T = 1023 \text{ К}$ представлены в таблице.

Сравнимые показатели реакций (13), (21) для $T = 1023 \text{ К}$

Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль	$\lg k_0$	E , кДж/моль	k , л/(моль·с)
(13)	137,82	158,9	-24,7	10,23	145,05	$6,5699 \cdot 10^2$
(21)	219,37	177,3	+38,0	15,94	217,70	$\frac{65,914}{(6,5914 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1})}$

Из данных таблицы видно, что реакция (13), имея $\Delta\text{G} = -24,7 \text{ кДж}$, проходит самопроизвольно, а в реакции (21) $\Delta\text{G} = +38,0 \text{ кДж}$, то есть ее протекание сомнительно.

Бимолекулярная константа скорости реакции (21) $65,914 \text{ л/(моль·с)}$ определена, исходя из того, что для простых реакций молекулярность совпадает с порядком и соотношение размерностей составляет $k [\text{с}^{-1}] = 10^3 k [\text{л/(моль·с)}] = 10^6 k$

[л²/(моль²·с)]. Тогда из данных таблицы следует, что квазимономолекулярная реакция (21) проходит с селективностью 9,1 %. Поскольку в системе концентрация промежуточного радикала [ОН[·]] = 0, то реакции (21) и (22) можно объединить:



Реакция (23) практически не отличается от реакции (13) и лишь подтверждает то, что в газофазном процессе участвуют другие молекулы, воспринимающие на себя избыточную энергию, а это облегчает возможность увеличения времени жизни возбужденным изомерам молекул NO₃ и NO₂.

Выводы

Термодинамическими и кинетическими исследованиями подтверждается, что жидкофазное (в замкнутом объеме) и газофазное разложение азотной кислоты до температуры около 840 К проходит примерно по одному реакционному механизму. Показано, что выше указанной температуры в механизме участвуют и фотохимические реакции облучения длиной волны видимого света с образованием второго возбужденного состояния молекулы триоксида азота и третьего возбужденного состояния молекулы диоксида азота.

Список литературы

1. Технология связанного азота / Под ред. В.И.Ат-рошенко. — Киев : Выща шк., 1985. — 327 с.
2. Пат. 2156730 РФ, МКИ С 01 В 21/30. Способ получения оксидов азота / Ю.А.Иванов, М.М.Караваев. — Опубл. 27.01.2000, Бюл. № 3.
3. Кравченко И.В., Захарова О.И., Дышловой В.И., Захаров И.И. К вопросу о термостойкости оксида

- азота (I) // Вісті Автодорож. ін-ту : Наук.- вироб. зб. — Горлівка. — 2006. — № 2. — С. 128–132.
4. Справочник азотчика / Под общ. ред. Е.Я.Мельникова. — М. : Химия, 1987. — 464 с.
5. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. — М. : Высш. шк., 1984. — 295 с.
6. Карапетьянц М.Х. Введение в теорию химических процессов. — М. : Высш. шк., 1981. — 333 с.
7. Голотюк Э.В., Шумаков А.А., Дышловой В.И. и др. Обследование механизма термического разложения оксида азота (V) // Вісн. Східноукр. нац. ун-ту ім. В.Даля. — 2007. — № 11, ч. 2. — С. 230–236.
8. Rondall C. Boehm, Lohr L. Lawrence. Nitrogen Trioxide Electronic States // Phys. Chem. — 1989. — Vol. 93, № 9. — P. 3430–3433.
9. Eisfeld W., Morokuma K. Ab initio investigation of the vertical and adiabatic excitation spectrum of NO₃ // Ibid. — 2001. — Vol. 114, № 21. — P. 9430–9440.
10. Кошкин Н.И., Ширкевич М.Г. Справочник по элементарной физике. — М. : Наука, 1972. — 256 с.
11. Кравченко И.В., Дышловой В.И., Захарова О.И., Захаров И.И. Исследование реакционной способности диоксида азота в окислительных процессах // Харьков : НТУ «ХПИ», 2006. — №11. — С. 75–82.
12. Бенсон С. Основы химической кинетики / Под ред. Н.М.Эмануэля. — М. : Мир, 1964. — 604 с.
13. Филончук А.В., Кравченко И.В., Дышловой В.И. О пропорциональности энергий Гиббса и активации реакции в конкретной температурной области // Вісн. Східноукр. нац. ун-ту ім. В.Даля. — 2008. — № 12, ч. 1. — С. 121–129.
14. Филончук А.В., Кравченко И.В., Дышловой В.И. Эмпирический расчет предэкспоненциальных множителей в уравнении константы скорости для бимолекулярных реакций // Интегр. технолог. и энергосбережение. — 2008. — № 1. — С. 103–110.
15. Колисниченко Ю.В., Кравченко И.В., Дышловой В.И. Эмпирический расчет предэкспоненциальных множителей в уравнении константы скорости для мономолекулярных реакций разложения // Там же. — № 3. — С. 67–73.

Поступила в редакцию 25.01.10

The Mechanism of Nitric Acid Thermal Decomposition

Kravchenko I.V., Dyshlovoi V.I., Zabirko E.V.

Technological Institute of the East Ukrainian National University, Severodonetsk

It is confirmed by thermodynamic and kinetic researches that liquid phase (in closed volume) and gaseous phase nitric acid decomposition up to 804 K temperature proceeds by similar reactionary mechanism. It is displayed that above the indicated temperature photochemical reactions of irradiation by visible spectrum length wave participate in the mechanism. The second excited condition of nitrogen trioxide molecule and the third excited condition of nitrogen dioxide molecule are produced by the mechanism.

Key words: nitric acid, reaction mechanism, trioxide nitrogen, dioxide nitrogen.

Received January 25, 2010