

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный
институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН)

На правах рукописи

Яценко Павел Иванович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ЙОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЛОГЕНУГЛЕРОДОВ ПРОПАНОВОГО
РЯДА**

Специальность: 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д-р ф-м. наук, профессор
А.В. Еремин

Москва – 2021

Оглавление

Оглавление	2
Обозначения и сокращения	4
Введение.....	7
Глава 1. Обзор литературных источников.....	15
1.1 Общая картина использования галогенированных углеводородов в качестве ингибиторов горения	15
1.2 Применение йодсодержащих галогенированных углеводородов CF_3I , C_3F_7I и C_3H_7I	28
1.2.1 CF_3I	29
1.2.2 C_3F_7I	29
1.2.3 C_3H_7I	30
1.3 Термодинамика и кинетика мономолекулярной диссоциации йодсодержащих галогенированных углеводородов.....	31
1.3.1 Термодинамические свойства C_3F_7I	32
1.3.2 Термодинамические свойства C_3H_7I	33
1.3.3 Кинетика мономолекулярной диссоциации C_3F_7I	36
1.3.4 Кинетика мономолекулярной диссоциации C_3H_7I	37
Глава 2. Исследование термодинамических параметров галогенированных углеводородов методами квантовой химии.....	43
2.1 Теоретические подходы, используемые для получения термодинамических данных	43
2.1.1 Уравнение Шредингера для молекулярной системы	43
2.1.2 Неэмпирические методы решения уравнения Шредингера.....	44
2.1.3 Вывод термодинамических функций.....	48
2.2. Теоретические подходы, используемые для получения кинетических данных	51
2.3. Расчет термодинамических данных молекул C_3F_7I и C_3H_7I	55
2.4 Термохимия реакций диссоциации и изомеризации молекул C_3F_7I и C_3H_7I	64
2.5 Выводы к главе 2	67
Глава 3. Исследование кинетики диссоциации йодсодержащих хладонов.....	68
3.1 Экспериментальная установка.....	68
3.1.1 Теоретические основы проведения ударно-трубного эксперимента.....	68
3.1.2 Теоретические основы метода АРАС.....	72
3.1.3 Реализация эксперимента на стенде «НЕФРИТ».....	74
3.1.4 Калибровка АРАС измерений на линии атомарного йода.....	79

3.1.5 Оценка экспериментальной неопределенности	83
3.2 Результаты исследования кинетики диссоциации CF_3I	87
3.3 Результаты исследования кинетики диссоциации $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$	95
3.4 Результаты исследования кинетики диссоциации $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$	104
3.5 Общие закономерности в кинетике линейных йодалканов	112
3.6 Выводы к главе 3	117
Основные выводы и заключения	119
Список использованных источников	121
Приложение 1	133

Обозначения и сокращения

- C_p^0 – изобарная теплоемкость при нормальных условиях, Дж/моль·К
 $C_{p_liq}^0$ – изобарная теплоемкость жидкости при нормальных условиях, Дж/моль·К
 D – энергия диссоциации, кДж/моль
 D^0 – энергия диссоциации при нормальных условиях, кДж/моль
 E – энергия системы, Дж
 E_a – энергия активации, кДж/моль
 E_{rot} – вращательная энергия, Дж
 E_{tot} – полная электрон-ядерная энергия, Дж
 E_{tran} – поступательная энергия, Дж
 E_{vib} – колебательная энергия, Дж
 F – функция Гельмгольца, кДж/моль
 F_c – коэффициент центрального уширения
 f_{vib} – фактор нормировки колебательных частот
 G – свободная энергия Гиббса, кДж/моль
 H – энтальпия, кДж/моль
 H_{ai}^0 – энтальпия атомизации, кДж/моль
 H_{corr} – коэффициент термокоррекции энтальпии, кДж/моль
 ΔH_f^0 – стандартная энтальпия образования при нормальных условиях, кДж/моль
 $\Delta H_f^0_{liq}$ – стандартная энтальпия образования жидкости при нормальных условиях, кДж/моль
 ΔH_r – энтальпия реакции, кДж/моль
 ΔH_r^0 – энтальпия реакции при нормальных условиях, кДж/моль
 I – интенсивность излучения, Вт/м²
 k – константа скорости реакции, с⁻¹ или см³моль⁻¹с⁻¹
 k_{1st} – константа скорости реакции в приближении первого порядка, с⁻¹
 k_{2nd} – константа скорости реакции в приближении второго порядка, см³моль⁻¹с⁻¹
 k_0 – константа скорости реакции в пределе низкого давления, см³моль⁻¹с⁻¹
 k_∞ – константа скорости реакции в пределе высокого давления, с⁻¹
 k_{-1} – константа скорости дезактивации, см³моль⁻¹с⁻¹
 k_a – константа скорости активации, с⁻¹
 K_{eq} – константа равновесия химической реакции
 L – толщина оптического слоя, см
 m_A – масса атома, а.е.м.
 n – концентрация молекул, см⁻³

N_A – число Авогадро, моль⁻¹

p – давление, Па

Q – статистическая сумма

S – энтропия, Дж/моль·К

S^0 – энтропия при нормальных условиях, Дж/моль·К

T – температура, К

T_e – кинетическая энергия электронов, Дж

T_n – кинетическая энергия ядер, Дж

U – внутренняя энергия, Дж

V_{ee} – потенциальная энергия электронного взаимодействия, Дж

V_{en} – потенциальная энергия электрон-ядерного взаимодействия, Дж

V_{nn} – потенциальная энергия ядерного взаимодействия, Дж

Z_0 – число газокинетических соударений

Греческие символы

$\alpha(T)$ – средняя энергия, передаваемая при столкновительной деактивации

ε – глубина потенциальной ямы потенциала Леннарда-Джонса, К

$\eta(\sigma)$ – волновая функция, определяющая вероятность обнаружить данный электрон с определенным спином

ν – колебательная частота, см⁻¹

$\rho(r)$ – функция электронной плотности

ρ – плотность, кг/м³

σ – коэффициент поглощения, см²

σ_d – сечение столкновений, Å

$\varphi(r)$ – одноэлектронная волновая функция

$\chi_j(r)$ – базисная функция атомной орбитали

χ – трансмиссионный коэффициент

$\Psi(r, R)$ – полная волновая функция

ω – циклическая частота, см⁻¹

Аббревиатуры

АРАС – атомно резонансная абсорбционная спектроскопия

ВТПС – вариационная теория переходного состояния

КВД – камера высокого давления

КНД – камера низкого давления

МО ЛКАО – молекулярная орбиталь – линейная комбинация атомных орбиталей
НХВ – неограниченный метод Хартри-Фока
ОРП – озоноразрушающий потенциал
ОУВ – отраженная ударная волна
ОХФ – ограниченный метод Хартри-Фока
ППП – потенциал глобального потепления
ПКТ – проточная кварцевая трубка
ППЭ – поверхность потенциальной энергии
ПУВ – падающая ударная волна
РРК – теория Райса-Рамспергера-Касселя
РРKM – теория Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса
ССП – самосогласованное поле
СТПС – стандартная теория переходного состояния
ТАС – теории активных соударений
ТПС – теория переходного состояния
ТФП – теория функционала плотности
УТ – ударная труба
ХФ – метод Хартри-Фока
ЭНК – энергия нулевых колебаний
VЗLYP – функционал Бекке-Ли-Янга-Парра, включающий три компоненты обменного функционала
НТОС – Halons Technical Options Committee, Комитет по техническим вариантам замены хладонов
LC₅₀ – Half-lethal concentration, полулетальная доза
LOAEL – Lowest-observed-adverse-effect level, наименьший уровень наблюдаемых побочных эффектов
NFPA – National Fire Protection Association, Национальная ассоциация США по противопожарной защите
NIST – The National Institute of Standards and Technology, Национальный институт стандартов и технологий США
Ppm – parts per million, миллионная доля

Введение

Актуальность темы

Хладоны или галогенированные углеводороды и углероды в настоящее время широко используются в различных отраслях промышленности. Являясь простыми в производстве и хранении, инертными и, как правило, нетоксичными для человека, они применяются как хладагенты в промышленных и бытовых холодильных агрегатах и кондиционерах, как теплоносители и пропелленты, как вспениватели и порообразователи в производстве пенопластов и пенополиуретанов, как органические растворители и очистители, как реагенты для сухого травления при изготовлении интегральных схем и даже как ингаляционные средства в медицине. Их потребление в качестве сырья бром, хлор и фторорганического синтеза также исчисляется сотнями и тысячами тонн в год.

Немаловажной областью применения является использование хладонов в качестве ингибиторов и флегматизаторов горения. Из-за своих специфических физико-химических свойств они эффективны не только для объемного или поверхностного тушения небольших пожаров, но и для предотвращения образования взрывоопасной атмосферы [1,2,3,4,5,6,7,8]. Хладоны уже давно используются для противопожарной защиты телекоммуникационных и компьютерных центров, электрооборудования, в нефтегазовой и атомной промышленности, в библиотеках и музеях. Они особенно важны на судах воздушного и морского транспорта, а также в военной и космической технике.

Среди наиболее эффективных средств, используемых как в стационарных системах пожаротушения, так и в огнетушителях можно выделить дибромдифторметан CF_2Br_2 (Хладон 1202), дибромтетрафторэтан $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ (Хладон 2402), бромхлордифторметан CF_2ClBr (Хладон 1211) и самый распространенный бромтрифторметан CF_3Br (Хладон 1301). Однако необходимость защиты озонового слоя в атмосфере Земли привели мировое сообщество к подписанию Монреальского протокола [9], согласно которому с 1994 года развитым странам запрещалось производить озоноразрушающие вещества, к которым относились почти все хлор и бромсодержащие хладоны, в том числе указанные выше. Россия присоединилась к ограничениям в конце 2000 года и также полностью прекратила производство. В 2016 году комитетом НТОС (Halons Technical Options Committee) к Монреальскому протоколу была введена Кигалийская поправка [10], дополнительно предусматривающая поэтапное сокращение производства и потребления хладонов, обладающих значительным потенциалом глобального потепления (ПГП). Все это стимулировало поиск новых эффективных и в то же время экологически чистых средств пожаротушения.

Среди наиболее перспективных химически активных ингибиторов горения можно выделить фторкетон $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})(\text{CF}(\text{CF}_3))_2$ (FK-5-1-12mmу2 или Novec12330), гептафторпропан $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$ (Хладон 227ea), а также йодсодержащие CF_3I (Хладон 131I) и $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ (Хладон 217I1). Эти вещества характеризуются подходящими физическими свойствами, полностью безопасны для озона и обладают сниженным потенциалом глобального потепления. К тому же они относительно безопасны для использования в присутствии человека. В связи с этим изучение кинетических и термодинамических свойств новых галогенированных углеродов и углеводородов представляет высокий научный и промышленно значимый интерес.

Разработанность темы

В целом можно сказать, что, несмотря на многолетнюю историю практического применения хладонов в качестве ингибиторов и флегматизаторов горения, точного понимания механизма их работоспособности с точки зрения химической кинетики нет [10,11]. В общем очевидно, что исходное вещество сначала испаряется, затем частично диссоциирует с высвобождением галогеновых атомов, которые, наряду с исходным хладоном, взаимодействуют с различными радикалами в пламени, обрывая цепной механизм горения [12,13,14]. Однако, однозначно сказать, какие именно химические реакции являются наиболее значимыми, на данный момент затруднительно. К тому же для некоторых веществ отсутствуют термодинамические сведения и оценить тепловой вклад в суммарной пожаротушающей эффективности хладона так же невозможно.

Данная работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию кинетических и термодинамических свойств йодсодержащих галогенуглеродов пропанового ряда: йодтрифторметана CF_3I , 1-йодгептафторпропана $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$, 2-йодгептафторпропана $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и 1-йодпропана $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ и 2-йодпропана $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$. Несмотря на то, что данные вещества давно известны и давно представляют промышленный интерес и как ингибиторы горения в пожаротушении и аварийном взрывопреупреждении, и как рабочее тело в квантовых оптических генераторах, и как сырье фторорганического синтеза, их физико-химические свойства изучены слабо.

Анализируя литературные данные по молекулам гомологичных рядов $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$ и $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{I}$, можно сделать вывод о достаточно неплохой изученности младших молекул CF_3I и CH_3I . Данные соединения наиболее часто являлись объектами экспериментальных и теоретических исследований, что позволило определить их кинетические и особенно термодинамические свойства в достаточно широком диапазоне температур и давлений. Вещества $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ также можно считать относительно изученным, так как в 2010-х годах появился ряд работ, подробно исследующих кинетику их первичной и вторичной диссоциации. Однако начиная с соединений

пропанового ряда C_3F_7I и C_3H_7I , наблюдается явно выраженный дефицит литературных данных по кинетическим и термодинамическим свойствам как исходных молекул, так и их первичных продуктов диссоциации. Более крупные молекулы, такие как C_4F_9I , $C_6F_{13}I$ представлены лишь единичными исследованиями.

Учитывая вышесказанное, в качестве основных объектов исследований в данной работе были выбраны молекулы $n-C_3F_7I$ и $n-C_3H_7I$ и их изомеры. Вместе с тем, дополнительно также проведены прецизионные измерения в молекуле CF_3I с целью уточнения и расширения существующих данных по кинетике ее мономолекулярной диссоциации.

Цели и задачи работы

Цель работы – получение новых экспериментальных и теоретических сведений о термодинамических и кинетических свойствах молекул йодтрифторметана CF_3I , 1-йодгептофторпропана $n-C_3F_7I$, 2-йодгептофторпропана $i-C_3F_7I$ и 1-йодпропана $n-C_3H_7I$, 2-йодпропана $i-C_3H_7I$.

Задачи работы:

1. Первопринципными методами квантовой химии для указанных выше молекул определить оптимальную геометрическую конфигурацию, частоты гармонических колебаний, вращательные постоянные и энергетические характеристики. На основе этих данных рассчитать энтальпию образования, энтропию и изобарную теплоемкость в широком диапазоне температур. Получить зависимость термодинамических свойств от температуры в виде параметрических функций, удобных для практического применения.
2. Из анализа поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) определить каналы мономолекулярной диссоциации и изомеризации молекул $n-C_3F_7I$ и $n-C_3H_7I$. Рассчитать тепловой эффект соответствующих реакций. Экспериментальными методами определить продукты первичной диссоциации молекул CF_3I , $n-C_3F_7I$ и $n-C_3H_7I$.
3. Экспериментально определить константу скорости мономолекулярной диссоциации исходных молекул CF_3I , $n-C_3F_7I$ и $n-C_3H_7I$ в широком диапазоне температур при различных давлениях. Получить экспериментальное значение энергии активации и вид Аррениусовской функции для каждой молекулы.
4. Опираясь на данные квантово-химических вычислений и рассчитанные термодинамические свойства исходных молекул и продуктов распада, определить теоретическую величину констант скоростей мономолекулярной диссоциации CF_3I , $n-C_3F_7I$ и $n-C_3H_7I$. Получить Аррениусовский вид констант скоростей в пределе высокого и низкого давления. Определить константы скоростей диссоциации в переходной области по давлению.
5. Рассчитать константы равновесия процессов изомеризации $n-C_3F_7I=i-C_3F_7I$ и $n-C_3H_7I=i-C_3H_7I$.

6. Провести на основе новых экспериментальных и теоретических знаний обобщение кинетических закономерностей, присущих всем линейным галогенированным углеводородам и углеводам гомологических рядов $C_nF_{2n+1}I$ и $C_nH_{2n+1}I$.

Научная новизна работы

1. Впервые первопринципными методами рассчитаны термодинамические характеристики молекул $n-C_3F_7I$ и $i-C_3F_7I$ такие как энтальпия образования, энтропия, изобарная теплоемкость. Получены температурные зависимости этих данных в диапазоне 200-5000 К. Для молекул $n-C_3H_7I$ и $i-C_3H_7I$ термодинамические характеристики были уточнены при помощи квантово-химического расчета на более высоком, чем ранее, уровне теории.
2. Расширен диапазон температур и давлений, в котором константа скорости мономолекулярной диссоциации CF_3I определена посредством прямых экспериментальных измерений.
3. Впервые путем прямых экспериментальных измерений определена константа скорости мономолекулярной диссоциации $n-C_3F_7I$ в широком диапазоне температур при различном давлении.
4. Значительно расширен диапазон температур и давлений, в котором константа скорости мономолекулярной диссоциации $n-C_3H_7I$ была определена ранее любым из представленных методов.
5. Для молекулы CF_3I на основе теории РРКМ (Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса) уточнены значения константы скорости мономолекулярной диссоциации в пределе высоких и низких давлений, а также в переходной области.
6. Впервые на основе теории РРКМ рассчитана константа скорости мономолекулярной диссоциации $n-C_3F_7I$ в широком диапазоне термодинамических параметров ($T = 300-3000$ К, $p = 10^{-4}-10^2$ бар). Определены значения константы скорости в пределе высоких и низких давлений.
7. Впервые на основе теории РРКМ рассчитана константа скорости мономолекулярной диссоциации $n-C_3H_7I$ в широком диапазоне термодинамических параметров ($T = 300-3000$ К, $p = 10^{-4}-10^2$ бар). Определены значения константы скорости в пределе высоких и низких давлений.
8. На основе анализа ППЭ и термодинамических данных определена термохимия реакций диссоциации и изомеризации C_3F_7I и C_3H_7I , а также впервые рассчитана константа равновесия в реакциях изомеризации $n-C_3F_7I=i-C_3F_7I$ и $n-C_3H_7I=i-C_3H_7I$ при нормальных условиях.
9. На основе анализа собственных данных и всех имеющихся литературных сведений по кинетике молекул гомологических рядов $C_nF_{2n+1}I$ и $C_nH_{2n+1}I$ показаны общие закономерности в энергетике C-I связи и поведении констант скоростей диссоциации в зависимости от давления, размера молекул, влиянии замещающих атомов водорода или фтора и т.п.

Теоретическая и практическая значимость

Термодинамические и кинетические характеристики молекул йодтрифторметана CF_3I , 1-йодгептофторпропана $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$, 2-йодгептофторпропана $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и 1-йодпропана $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, 2-йодпропана $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ являются фундаментальными свойствами данных соединений и могут быть использованы в качестве справочной информации, необходимой для широкого класса теоретических и прикладных задач. В частности, знание элементарных констант скоростей, вместе со знанием величин энтальпии образования, энтропии и изобарной теплоемкости требуется для разработки кинетических моделей, необходимых для понимания природы химического ингибирования и точного предсказания процессов взаимодействия хладонов с топливами в очаге возгорания.

Методология и методы исследования

В качестве экспериментального реактора для создания требуемых температур и давлений в диссертации использована высокочистая кинетическая ударная труба «НЕФРИТ», расположенная в лаборатории «Неравновесных процессов» ОИВТ РАН. Измерения концентрации атомарного йода выполнены с помощью прецизионного метода атомной резонансной абсорбционной спектроскопии (АРАС), реализованного на длине волны 180.0 нм, которая соответствует резонансному переходу атомарного йода. Этот метод использовался для получения экспериментальных данных по константам скорости мономолекулярной диссоциации молекул CF_3I , $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$.

Квантово-химические вычисления, необходимые при расчете термодинамических свойств молекул и их констант скоростей проведены с использованием программного пакета «Gaussian09» [15]. Сами термодинамические характеристики, такие как энтальпия, энтропия, теплоемкость и др. рассчитаны в программах «KiSThelP» [16] и «GPOP» [17]. Теоретические расчеты констант скоростей мономолекулярной диссоциации, проведенные на основе модели РРKM, выполнены в программах «ChemRate» [18, 19] и «MESS» [20, 21, 22]. Кинетическое моделирование концентрационных профилей проведено в программном пакете «Chemkin» [23].

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты расчетов термодинамических свойств молекул 1-йодгептофторпропана $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$, 2-йодгептофторпропана $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и 1-йодпропана $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, 2-йодпропана $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, выполненные на основе квантово-химических вычислений.
2. Результаты экспериментальных измерений констант скоростей мономолекулярной диссоциации молекул CF_3I , $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ в широком диапазоне температур при различном давлении.

3. Результаты теоретических расчетов констант скоростей мономолекулярной диссоциации молекул CF_3I , $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, выполненные на основе модели РРKM в широком диапазоне температур и давлений. Результаты расчета констант скоростей в пределе высоких и низких давлений и в переходной области по давлению.
4. Термохимические данные реакций диссоциации и изомеризации молекул $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ и величина расчетной константы равновесия процессов изомеризации реакций $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I} \rightleftharpoons i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I} \rightleftharpoons i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ при нормальных условиях.

Степень достоверности результатов

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов обеспечивается использованием современного прецизионного экспериментального метода АРАС, являющегося «золотым стандартом» в измерениях элементарных констант скоростей. В ходе выполнения работ соблюдалось тщательное следование методике эксперимента, осуществлялась оценка погрешностей, в результате чего измерения характеризовались отличной воспроизводимостью. Квантово-химические вычисления выполнены на высоком уровне теории с использованием необходимых поправочных коэффициентов, рекомендованных NIST. Теоретический расчет константы скорости мономолекулярной диссоциации проведен на микроканоническом уровне модели РРKM, являющейся по современным представлениям о химической кинетике одной из наиболее точно сформулированных теорий. Все расчеты проведены в общепринятых программных пакетах, таких как Gaussian09 [15], KiSThelP [16], GPOP [17], MESS [20,21,22], Chemkin [23] и прочих.

Достоверность результатов дополнительно подтверждается хорошим соответствием экспериментальных и теоретических данных, а также согласием с имеющимися литературными сведениями.

Значимость обсуждений и выводов в работе была признана мировым научным сообществом, что подтверждается публикациями в рецензируемых международных журналах и высокими оценками на российских и международных конференциях. Данные по кинетике диссоциации CF_3I также уже проверены и включены в базу данных Национального института стандартов и технологий США (NIST).

Личный вклад автора

Все положения, выносимые на защиту, получены лично автором или при его активном участии. Автором осуществлена постановка целей, задач и планирование исследований. Он принимал непосредственное участие в проведении экспериментальных работ и теоретических

расчетов, в обработке и анализе полученных данных, в подготовке публикаций по теме диссертации.

Апробация результатов

Результаты по материалам диссертации докладывались на различных международных и российских научных конференциях:

- XXXII International Conference on Interaction of intense energy fluxes with matter. Эльбрус, Кабардино-Балкария, Россия, 2017 г.
- 8th European Combustion Meeting. Дубровник, Хорватия, 2017 г.
- XXXIII International Conference on Equations of State for Matter. Эльбрус, Кабардино-Балкария, Россия, 2018 г.
- International Conference on Combustion Physics and Chemistry. Самара, Россия, 2018 г.
- XXXIV International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter. Эльбрус, Кабардино-Балкария, Россия, 2019 г.
- V международной школе-семинаре «Modern Quantum Chemistry Methods in Applications». Самара, Россия, 2019 г.
- 14-ой Научной конференции отдела горения и взрыва ФИЦ ХФ РАН. Москва, Россия, 2021 г.
- XXXVI International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter. Эльбрус, Кабардино-Балкария, Россия, 2021 г.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ, которые включают 5 статей и 6 тезисов докладов и материалов конференций. Из 5 научных работ в рецензируемых изданиях 5 статей принадлежат журналам из списка ВАК РФ, 4 – журналам, индексирующимся в системах цитирования Scopus, 4 – журналам, индексирующимся в системах цитирования Web of Science.

1. Bystrov N.S., Emelianov A.V., Eremin A.V., Yatsenko P.I. ARAS monitoring of various halogen atoms formation in pyrolysis reactions behind shock waves.// IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 946 (2018) 012069 doi :10.1088/1742-6596/946/1/012069
2. Bystrov N.S., Emelianov A.V., Eremin A.V., Yatsenko P.I. Direct measurements of rate coefficients for thermal decomposition of CF₃I using shock – tube ARAS technique// Journal of Physics D: Applied Physics. 2018. Vol. 51, N. 18. 184004 doi.org/10.1088/1361-6463/aab8e5
3. Bystrov N, Emelianov A, Eremin A, Loukhovitski B, Sharipov A, Yatsenko P. Direct measurements of n-C₃F₇I dissociation rate constants using a shock tube ARAS technique. Int J Chem Kinet. 2019; Vol. 51, Is. 3, pp 206–214. doi.org/10.1002/kin.21244

4. N.S. Bystrov, A.V. Emelianov, A.V. Eremin, B.I. Loukhovitski, A.S. Sharipov, P.I. Yatsenko. Monomolecular decomposition of C_3F_7I and CF_3I : Theory meets experiment //Journal of Physics: Conference Series 1556 (2020) 012037. doi:10.1088/1742-6596/1556/1/012037

5. Н.С. Быстров, А.В. Емельянов, А.В. Еремин, Б.И. Луховицкий, А.С. Шарипов, П.И. Яценко. Термодинамические свойства $n-C_3F_7I$ и его мономолекулярная диссоциация в условиях ударно-трубного нагрева // Горение и взрыв, 2020, том 13, №3, стр. 43-49. DOI: 10.30826/CE20130304

Основные положения работы, относящиеся к константе скорости мономолекулярной диссоциации CF_3I также включены в базу данных Национального института стандартов и технологий США (NIST).

Соответствие специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника.

Диссертационная работа соответствует п. 1 "Фундаментальные, теоретические и экспериментальные исследования молекулярных и макросвойств веществ в твердом, жидком и газообразном состоянии для более глубокого понимания явлений, протекающих при тепловых процессах и агрегатных изменениях в физических системах» и п. 2 «Аналитические и численные исследования теплофизических свойств веществ в различных агрегатных состояниях» паспорта специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника.

Структура и объем диссертации

Диссертация включает введение, 3 главы, заключение, список литературы (179 наименований) и приложение. Работа изложена на 135 страницах машинописного текста, содержит 31 рисунок и 23 таблицы с учетом приложения.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю – заведующему лабораторией «Неравновесных процессов» ОИВТ РАН д.ф.-м.н., профессору Александру Викторовичу Еремину за помощь в постановке задачи исследований и общее руководство работой; благодарит сотрудников ОИВТ РАН – к.ф.-м.н. Александра Валентиновича Емельянова и Никиту Сергеевича Быстрова за помощь в подготовке и проведении экспериментальных исследований; д.ф.-м.н., профессора Александра Моисеевича Мебеля, к.ф.-м.н. Александра Сергеевича Шарипова и к.ф.-м.н. Бориса Иосифовича Луховицкого за ценные комментарии и помощь в постановке и анализе теоретических расчетов; а также благодарит заведующего кафедрой «Теплофизика» МГТУ им. Баумана д.ф.-м.н., доцента Чиркова Алексея Юрьевича за важные замечания и обсуждение результатов.

Глава 1. Обзор литературных источников

1.1 Общая картина использования галогенированных углеводородов в качестве ингибиторов горения

Интенсификация общей промышленной деятельности человека, развернувшаяся на протяжении всего XX в. и продолжающаяся в XXI в, а также увеличение масштабов использования горючих и взрывоопасных материалов и газов, резко увеличили вероятность возникновения чрезвычайных ситуаций техногенного характера. На первом месте среди них находятся пожары и взрывы, возникающие как на техногенных производствах, так и в окружающей нас природной среде. Они сопровождаются значительным материальным ущербом, приводят к большим человеческим потерям, нарушают безопасную деятельность целых коллективов предприятий и учреждений. Это в свою очередь обуславливает возрастающую актуальность разработки и усовершенствования способов и средств обеспечения пожаро и взрывобезопасности во всех областях промышленности и техники. Данная проблема является комплексной и требует использования целого ряда строго регламентированных систем как превентивного, так ликвидационного действия. Одной из таких составляющих является пожаротушение и аварийное взрывопреупреждение с помощью инертных газов или химически активных добавок, в роли которых часто используются галогенированные углеводы.

Галогенированными углеводами и углеводородами называются такие соединения, в которых один, несколько или все атомы водорода заменены атомами галогенового ряда: фтором, хлором, бромом или йодом. В промышленности такие соединения чаще называют хладонами или фреонами (в английской литературе). Причем, чтобы избежать сложных химических названий, у этих веществ, кроме запатентованного торгового наименования, имеется собственная система маркировки. Особенности двух самых распространенных систем маркировок приведены в Приложении 1.

История промышленного использования галогенированных углеводородов как средств пожаротушения начинается с применения четыреххлористого углерода CCl_4 (Хладон 104) [25]. Впервые появившись в продаже еще в 1907 году, он наиболее широко использовался в портативных огнетушителях с ручным насосом и был популярен из-за низкой электропроводности. Однако из-за своей токсичности Хладон 104 нередко приводил к серьезным химическим отравлениям людей, которые в ряде случаев заканчивались летальным исходом.

Бромметан CH_3Br (Хладон 1001) приобрел популярность после того, как в конце 1920-х годов было обнаружено, что он является более эффективным средством пожаротушения, чем четыреххлористый углерод. Из-за своей очень высокой токсичности он никогда не использовался

в гражданской сфере, однако широко применялся британской и немецкой армиями в авиации и на флоте, особенно во время Второй мировой войны. В начале 1940-х Германия разработала бромхлорметан CH_2ClBr (Хладон 1011), более эффективный и безопасный, чем CH_3Br и CCl_4 , но он не успел получить широкого распространения.

После окончания Второй мировой войны использование хладонов 104, 1001 и 1011 резко сократилось из-за неудовлетворительных показателей токсичности, и в 1947 году в США началась крупномасштабная работа [24] по поиску новых средств пожаротушения с лучшими показателями эффективности, безопасности и эксплуатационными характеристиками. После тестирования более 60 новых хладонов, четыре были выбраны для детального исследования: дибромдифторметан CF_2Br_2 (Хладон 1202), бромтрифторметан CF_3Br (Хладон 1301), дибромтетрахлорэтан $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ (Хладон 2402), бромхлордифторметан CF_2BrCl (Хладон 1211). Дальнейшие испытания показали, что наиболее эффективным, но также и наиболее токсичным, является CF_2Br_2 , тогда как CF_3Br обладал чуть меньшей эффективностью, однако был практически безвреден для человека. В результате проделанных работ [1] в 1954 году Хладон 1202 был рекомендован для защиты двигателей военных самолетов армии США, а Хладон 1301 рекомендован для использования в гражданской авиации, морском флоте и переносных огнетушителях.

По-настоящему значимый рост объемов промышленного применения хладонов в качестве ингибиторов горения начался в 1963 году, когда были разработаны стационарные системы газового пожаротушения, работающие по принципу полного затопления. Используемый сначала только для защиты электрооборудования, Хладон 1301 быстро набрал популярность в производстве и в 1968 году был сертифицирован комитетом NFPA (National Fire Protection Association) как стандартное средство пожаротушения и аварийного взрывопреупреждения [26]. Следом в США было одобрено применение хладонов 1211 и 2402 [27,28]. В конечном счете Хладон 1301, сочетая в себе отличную эффективность и безопасность, стал самым массовым агентом газового пожаротушения в мире, хотя в некоторых странах Европы и СССР большей популярностью пользовались хладоны 1211 и 2402.

В отличие от инертных газов, где эффект пожаротушения достигается за счет отвода тепла и вытеснения кислорода из очага возгорания, эффективность хладонов сочетает в себе процессы как теплового, так и химического ингибирования. Попав в зону горения, исходное вещество (если это жидкий хладон) быстро испаряется, понижая температуру окружающей среды. Далее, газообразный агент, нагреваясь, отводит теплоту из очага возгорания и разбавляет горючую атмосферу. Этот процесс аналогичен инертному газу, однако, за счет многократно большей теплоемкости хладона, протекает гораздо эффективней. Затем исходное вещество диссоциирует, что, за счет эндотермичности реакций разложения, сопровождается еще большим снижением

температуры пламени и дополнительным разбавлением атмосферы продуктами реакций. Одновременно со всем вышесказанным хладон (в меньшей степени) и галогенсодержащие продукты его диссоциации активно взаимодействуют с радикалами горения O, H, OH, CO и пр., быстро подавляя цепной механизм развития пожара. В результате комбинации процессов химического и теплового ингибирования эффективная пожаротушащая концентрация существенно снижается по сравнению с инертными газами и диоксидом углерода. Например, тушение n-гептана [29] достигается при объемной доле Хладона 1301 в 3.1%, для Ar, N₂ и CO₂ этот показатель составляет 41, 32 и 23 %, соответственно. В целом можно отметить, что эффективность хладонов, как правило, увеличивается при замещении легкого галогена в молекуле более тяжелым, т. е. от фтора к йоду. Однако, с точки зрения химической кинетики детальный механизм ингибирования горения галогенированными углеродами все еще не до конца понятен.

Превосходная эффективность не единственное достоинство хладонов. Они просты в производстве, относительно недороги, инертны к большинству металлов (нержавеющая сталь, чугун, алюминий, магний, титан, латунь и пр.) и органических соединений (полипропилену, полистиролу, ПЭТ, ПВХ, ПТФЭ, нейлону, полиацеталу и др.) [29]. Высокая плотность позволяет использовать компактные емкости, их легко хранить в виде жидкости под давлением, перевозить любым видом транспорта. Можно располагать в неотапливаемых закрытых складских помещениях или под навесом – что не требует применения повышенных мер безопасности. Пар хладонов легко проникает в заблокированные и загороженные пространства и после использования не оставляет следов. Поскольку хладоны практически не электропроводны, они отлично подходят для тушения оборудования под высоким напряжением.

Но из всех достоинств галогенированных углеродов наиболее привлекательным является допустимость их использования (в первую очередь хладонов 1301 и 1211) в присутствии людей, что невозможно для инертных газов и диоксида углерода. Хотя последние абсолютно нетоксичны, их тушащая концентрация приводит к существенному снижению содержания кислорода в воздухе, вызывая смертельный исход в результате удушья. В то же время, при тушении галогенированными углеродами концентрация кислорода остается выше 18 %, а приблизительная летальная концентрация самих хладонов при 15-минутном воздействии составляет 83% по объему для Хладона 1301, 33% для Хладона 1211 и 12.6% для Хладона 2402 [24]. Первые признаки отравления у Хладона 1301 [24], проявляющиеся как легкое головокружение и покалывание в конечностях, возникают лишь при концентрациях выше 10% по объему и быстро и без последствий исчезают после снятия воздействия. Отметим также, что расчетная пожаротушащая концентрация Хладона 1301, обычно, не превышает 5%. Этот факт важен еще и тем, что позволяет избежать каких-либо негативных последствий при ложных

срабатываниях систем тушения, когда эвакуация персонала, как правило, менее эффективная, ввиду отсутствия наглядной угрозы.

Вышесказанные достоинства сделали хладоны по-настоящему незаменимыми средствами пожаротушения. Они используются для тушения пожаров класса А – поверхностное горение твердых материалов, класса В – горение жидкостей и объемное горение газов, класса С – горение электрооборудования под высоким напряжением. Не менее важным направлением является аварийное взрывопреупреждение, когда большое количество агента превентивно вводится во взрывоопасную среду, исключая возможность ее детонации или делая ее полностью негорючей. Широкий спектр работоспособности и безопасности позволил использовать хладоны для защиты телекоммуникационных и компьютерных центров, электрооборудования, в нефтегазовой и атомной промышленности, в библиотеках и музеях. В судах воздушного и морского транспорта, а также в военной и космической технике они остаются практически безальтернативными средствами пожаротушения и по сей день.

Тем не менее, не стоит считать, что хладоны являются панацеей. Несмотря на инертность к большинству пластмасс, каучуков и текстолитов, пожаротушащие хладоны разрушают этил-, ацетат- и бутират целлюлозу, силиконовый каучук и некоторые другие полимеры [29]. Наличие отдельной водной фазы в хранящемся жидком хладоне увеличивает их коррозионную активность к таким металлам как сталь и алюминий – основных материалов в производстве резервуаров хранения.

Есть ограничения на сферу использования хладонов. Хладоны 1301, 1211 и 2402 не применимы в пожарах класса D – тушение радиоактивных металлов и химически активных металлов таких как литий, калий, натрий, титан, цирконий. Их горение настолько интенсивно, что превосходит пожаротушащие свойства агентов [1]. По тем же причинам сюда относят гидриды металлов, например гидрид лития и калия, и литийсодержащие растворители, например n-бутиллитий. Топлива, в составе которых имеется свой собственный окислитель, также свободно горят в присутствии хладонов. Аналогичные причины присущи порохам, твердым ракетным топливам, нитрату целлюлозы – тушащее вещество не может быстро проникнуть в зону реакции из-за физически плотного контакта окислителя и топлива. Хладоны также неэффективны для предотвращения реакций химических веществ, способных к автотермическому разложению, таких как гидразин или органические пероксиды.

Не рекомендовано применение хладонов в защите материалов, горение которых сопровождается длительным тлением или происходит в объеме вещества. В таких пожарах они не теряют эффективность полностью, однако пожаротушащая концентрация резко возрастает, что делает их применение экономически не выгодным. К тому же при долгом контакте с очагом пламени или раскаленными металлами хладоны разлагаются с образованием очень токсичных и

коррозионноактивных продуктов [30]. По этой причине не практикуется их применение при тушении сильно развившихся пожаров класса А.

Среди наиболее токсичных продуктов, образующихся при разложении галогенированных углеродов и углеводородов, можно выделить HF, HCl, HBr, Cl₂, Br₂, а также COF₂ и COCl₂. Например Хладон 1301 в очаге пламени в основном разлагается с образованием гидроксида фтора и брома (Таблица 1.1) [31]. Так же присутствуют следовые количества Br₂, COF₂ и COBr₂, но их концентрации слишком малы, чтобы вызывать опасения. Так как первое токсическое проявление продуктов разложения – раздражение слизистых оболочек, то даже при концентрациях несколько ppm проявляется их резкий едкий запах и начинается слезоточивость. Этот факт позволяет заранее предупредить о возможной опасности, поскольку раздражение слизистых становится заметным еще задолго до действительно вредных уровней концентрации. Тем не менее, отметим, что токсичность продуктов распада возрастает при большом содержании атомов хлора и фтора в исходной молекуле хладона. И с этой точки зрения применение Хладона 1301 также является наиболее предпочтительным.

Таблица 1.1. Основные продукты распада Хладона 1301 в очаге пламени [31].

Вещество	ОСВ* ppm по объему в воздухе
HF	2500
HBr	4750
Br ₂	550
COF ₂	1500
COBr ₂	—

* ОСВ – Острое смертельное воздействие при 15-минутной выдержке.

Еще одним и, пожалуй, главным недостатком хладонов, является их пагубное воздействие на окружающую среду. В 1974 химиками Ф. Роуланд и М. Молина обнаружено (за что в 1995 году они получили Нобелевскую премию), что большинство бром и хлор содержащих хладонов являются сильными озоноразрушающими веществами [32]. Позже также установлено, что фторированные углеводороды и углероды обладают высоким потенциалом глобального потепления (ПГП) [33].

Именно поэтому, в 1987 году, провозгласив необходимость защиты озонового слоя Земли, был принят Монреальский протокол [9], согласно которому с 1994 года развитым странам запрещалось производить озоноразрушающие вещества, к которым относились все ранее используемые в пожаротушении хладоны. СССР также подписал этот договор, а Россия в 1991

году подтвердила свою преємственность, однако окончательно присоединилась к ограничениям лишь в конце 2000 года, полностью прекратив производство. В 2016 году комитетом НТОС (Halons Technical Options Committee) к Монреальскому протоколу была введена Кигалийская поправка [10], дополнительно предусматривающая поэтапное сокращение производства и потребления хладонов, обладающих значительным потенциалом глобального потепления (ПГП). Российская Федерация ратифицировала это соглашение в начале 2021 года [34].

Стоит отметить, что полный переход к чистым пожаротушающим агентам все еще не завершился. Несмотря на прекращенное почти 30 лет назад производство, запасы самых распространенных в пожаротушении хладонов остаются значительными. Согласно отчету комитета НТОС [10] по состоянию на 2018 год в мире остается 37750 тонн Хладона 1301, 26000 тонн Хладона 1211 и около 8000 тонн Хладона 2402. Из 37750 тонн Хладона 1301 в военной сфере задействовано около 4500 тонн, в гражданской авиации – 2800 тонн, в гражданском морском флоте – 1500 тонн, в нефтяной и атомной промышленности – около 2000 тонн. Порядка 11000 тонн до сих пор используется для защиты телекоммуникационного и компьютерного оборудования, остальная часть хранится в резервуарах и ожидает дальнейшего использования. Географическое распределение также неравномерно: если доля озоноразрушающих агентов в промышленном пожаротушении США составляет около 4% от всего количества стационарных установок [10], то доля Хладона 1301 в мировой гражданской авиации превышает 85% (еще около 10 % приходится на Хладон 1211).

Тем не менее несмотря на наличие запасов, вышесказанные ограничения быстро стимулировали поиск новых эффективных и в то же время экологически чистых средств пожаротушения и аварийного взрывопредупреждения. Среди заявленных требований в первую очередь выделяли их полную озонобезопасность, высокую эффективность, электрическую непроводимость, инертность, а также совместимость с разработанными ранее установками стационарного и портативного пожаротушения. Новые агенты также не должны оставлять следов после использования, по возможности быть безопасными для человека и не выделять большое количество вредных веществ при взаимодействии с пламенем, обладать низким потенциалом глобального потепления.

К настоящему времени, помимо инертных газов и CO_2 , предложен ряд альтернативных химически активных ингибиторов горения, используемых в газовом пожаротушении. В таблице 1.2 приведены наиболее распространенные хладоны, относящиеся к гидрофторуглеродам, фторуглеродам, фторкетонам и йодфторуглеродам. Все указанные хладоны также рекомендованы к использованию обновленными в 2009 году российскими нормативными документами [35].

Таблица 1.2. Наиболее известные хладоны, применяющиеся в настоящее время (или разрешенные к применению) как средства пожаробезопасности.

Химическое название	Химическая формула	Маркировка хладона, ISO № 817-74	ОРП* [35,36]	ПГП* [35,36,37, 38]
Трифторметан	CF_3H	23	0	14310
Пентафторэтан	CHF_2CF_3	125	0	3450
Гептафторпропан	$\text{CF}_3\text{CHFCF}_3$	227ea	0	2900
Гексафторпропан	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$	236fa	0	9810
Йодтрифторметан	CF_3I	13I1	0	<1
Йодгептофторпропан	$\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$	217I1	0	<1
Гексафторэтан	C_2F_6	116	0	12500
Октафторпропан	C_3F_8	218	0	8830
Перфторбутан	C_4F_{10}	FC-3-1-10	0	5500
Dodecafluoro-2-methylpentan-3-one	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})(\text{CF}(\text{CF}_3))_2$	FK-5-1-12mmy2	0	<1

*ОРП – озоноразрушающий потенциал. Влияние на озоновый слой Земли в сравнение с влиянием CCl_3F (Хладон 11) одинаковой массы. Например, ОРП Хладона 1301 равняется 12, т.е при равной массе его воздействие на озоновый слой в 12 раз больше Хладона 11.

*ПГП – потенциал глобального потепления. Это совокупное количество радиационного воздействия между настоящим и некоторым будущим временем, вызванное единицей массы вещества, по сравнению с той же единицей массы произвольного стандарта. В качестве стандарта выбран CO_2 – его ПГП равен единице. Поскольку на ПГП влияет время жизни вещества в атмосфере Земли, этот показатель отличается на различном временном периоде расчета. Наиболее часто ПГП приводится для временного горизонта 1, 20, 100 и 500 лет. В данной таблице приведен показатель ПГП за 100 лет. Например, ПГП Хладона 1301 за 100 лет составляет 7030 (время жизни 65 лет).

Поскольку требование низкого ПГП документально было закреплено относительно недавно (как уже упоминалось, в ходе принятия Кигалийской поправки в конце 2016 года), большинство предложенных ранее хладонов, как мы видим из таблицы 1.2, не удовлетворяют этому стандарту. Их производство к 2035–2047 году будет ограничено до 15 процентов от существующих уровней. Поэтому пока предполагается, что в скором будущем рекомендуемый список пожаротушающих агентов сократится до применения 4 основных соединений: Хладона 13I1, Хладона 217I1, FK-5-1-12mmy2 и Хладона 227ea. Последний, как можно видеть, не

удовлетворяет полностью условиям низкого ПГП, однако рекомендован как компромисс между эффективностью, экологичностью и низкой стоимостью.

Теперь рассмотрим другие основные характеристики современных средств газового пожаротушения. Ниже в таблице 1.3 приведена эффективная пожаротушающая концентрация различных химически активных агентов и инертных газов. С 2005 года эксперименты на эффективность хладона выполняются по стандартизированной процедуре [39] на горелке с n-гептаном в качестве топлива, поэтому сравнение количественных результатов с более ранними лабораторными тестами может быть некорректно. В данную таблицу, однако, сведены результаты тестов 1994 года [2] и 2012 года [40], поскольку часть современных хладонов еще не была разработана. Такое сравнение было допустимо, так как используемая экспериментальная установка института «NIST» [2] послужила основой для принятия соответствующего стандарта измерений [39].

Таблица 1.3. Эффективные пожаротушающие концентрации [2,40] наиболее распространенных хладонов (в том числе ранее используемых) и инертных газов, определенные по стандартной методике [39].

Хладон	Химическая формула	Объемная доля, %	Массовая доля, %
	N ₂	32	31
	CO ₂	23	32
	He	31	6.0
	Ar	41	38
23	CF ₃ H	12	25
125	CHF ₂ CF ₃	8.7	29
227ea	CF ₃ CHF ₂ CF ₃	6.2	28
236fa	CF ₃ CH ₂ CF ₃	6.5	27
116	C ₂ F ₆	8.1	30
218	C ₃ F ₈	6.3	30
FC-3-1-10	C ₄ F ₁₀	5.3	32
13B1 (1301)	CF ₃ Br	3.2	14
12B1 (1202)	CF ₂ Br ₂	2.6	16
13I1	CF ₃ I	3.2	18
217I1	C ₃ F ₇ I	—	—
FK-5-1-12mmu2	CF ₃ CF ₂ C(O)(CF(CF ₃)) ₂	4.5	34

Поскольку стандартизованных измерений тушащей концентрации Хладона 217I1 найдено не было, результаты тестов не отражены в таблице 1.3. Однако проведенные федеральным агентством гражданской авиации США работы подтвердили его высокую эффективность [41]. В данном случае использовалась горелка Бунзена с метановым топливом. Из таблицы 1.4 можно видеть, что наибольшей эффективностью обладают Хладоны 1301,1211 и 13I1. Далее идет Хладон 217I1, оказавшийся самым эффективным среди всех хладонов неметанового ряда, опережая такие агенты как Хладон FC-3-1-10, Хладон 125 и рекомендованный Хладон 227ea.

Таблица 1.4. Эффективные пожаротушащие концентрации некоторых хладонов [41].

Хладон	Химическая формула	Пожаротушащий поток, мл агента/мин
	CO_2	736
13B1 (1301)	CF_3Br	21.0
12B1 (1211)	CF_2ClBr	23.4
23	CF_3H	426
125	CHF_2CF_3	112
227ea	$\text{CF}_3\text{CHFCF}_3$	89.5
FC-3-1-10	C_4F_{10}	61.3
13I1	CF_3I	31.5
217I1	$\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$	52.1

Тем не менее стоит заключить, что среди всех предложенных экологически чистых агентов только Хладон 13I1 (CF_3I) обладает сопоставимыми с Хладоном 1301 (CF_3Br) параметрами эффективности, свойства которого, за исключением экологичности, приняты за эталон. Как результат, повышение пожаротушащей концентрации приводит к увеличению массогабаритных параметров установок газового пожаротушения, а также к их удорожанию. Эти показатели были проанализированы в работе [3] и отражены в таблице 1.5. Тем не менее, однозначно видно, что новые экологически чистые хладоны, хотя и отстают от показателей Хладона 1301, все равно гораздо экономичнее и компактнее систем с химически неактивными пожаротушащими агентами, такими как инертные газы, или водяной туман.

Таблица 1.5. Сравнение массогабаритных и стоимостных показателей систем газового пожаротушения, предназначенных для помещений различного объема [3] и заправленных различными агентами.

Компонент системы	Хладон 1301	Хладон 23	Хладон 227ea	Хладон FK-5-1-12mmу2	Инертный газ	CO ₂	Водяной туман
Увеличение массы, %							
500 м ³	0	200	50	50	400	150	625
3000 м ³	0	219	48	71	529	200	671
Увеличение габаритов, %							
500 м ³	0	105	20	20	327	84	1119
3000 м ³	0	122	19	43	459	118	1030
Увеличение стоимости, %							
500 м ³	0	315	202	259	277	108	1032
3000 м ³	0	553	351	513	449	200	478

Безопасность для человека так же была рассмотрена в рамках этой диссертационной работы. Данные представлены в таблице 1.6. Как уже отмечалось ранее, одним из достоинств хладонов, в отличие от инертных газов, является возможность их использования в занятых персоналом помещениях. Хотя все хладоны в пожаротушащих концентрациях безопасны и не оказывают долгосрочных негативных эффектов на здоровье человека, в течение времени их воздействия могут наблюдаться некоторые токсические эффекты. В первую очередь это эффекты легкой анестезии и сердечной сенсibilизации. Последний факт – это основная проблема краткосрочной токсичности новых хладонов для приложений пожаротушения. По вышесказанным причинам, в настоящее время к использованию в присутствии людей допущены следующие агенты: FK-5-1-12mmу2, Хладон 227ea и Хладон 23. Наличие йода в хладонах сильно понижает минимальную концентрацию, при которой проявляются первые признаки сенсibilизации сердца. Показатели токсичности для Хладона 217П предположительно, сопоставимы с данными для Хладона 13П. Стоит тут также отметить, что у йодсодержащих хладонов несколько повышена коррозионная активность к некоторым металлам.

Таблица 1.6. Данные о токсичности новых пожаротушащих агентов [40].

Хладон	Химическая формула	LC ₅₀ * (%)	LOAEL* (%)
23	CF ₃ H	>65	>30
125	CHF ₂ CF ₃	>70	10.0
227ea	CF ₃ CHFCF ₃	>80	10.5
236fa	CF ₃ CH ₂ CF ₃	>46	15
FK-5-1-12mmу2	CF ₃ CF ₂ C(O)(CF(CF ₃)) ₂	>10	>10
1311	CF ₃ I	>12.8	0.4

*LC₅₀ – это концентрация галогенуглерода, летальная для 50% популяции крыс при 4-часовом воздействии.

*LOAEL – наименьшая концентрация галогенуглерода, при которой отсутствует проявление каких-либо побочных эффекты.

Помимо токсичности самих современных хладонов была оценена токсичность продуктов их термического разложения при взаимодействии с пламенем. Как уже было ранее показано в таблице 1.1, наиболее опасными являются соединения HF, HBr, HCl, а также COF₂ и COCl₂. Хотя в некоторых случаях были обнаружены и другие продукты термического разложения хладонов, фтороводород HF является доминирующим веществом, представляющим интерес с точки зрения безопасности жизни и здоровья человека, поскольку очевидно, что для экологически чистых агентов присутствие бром и хлор содержащих веществ исключено.

В Приложении 1 в таблице П2 представлены данные по токсичности HF [40]. На ее основании Американской ассоциацией промышленной гигиены были разработаны следующие нормативы по допустимой концентрации фтороводорода: для 10-минутного воздействия 50 ppm HF - обязательная эвакуация персонала; максимально допустимая концентрация для 10-минутного воздействия – 170 ppm HF. По другим данным [42] воздействие на крупное животное 12000 ppm HF в течение 1 минуты приводит к существенной вероятности летального исхода. В некоторых случаях краткосрочное воздействие высокой концентрации фтороводорода (более 2000 ppm) может представлять бóльшую опасность во время пожара, чем воздействия основных продуктов сгорания. В работах [43,44] было показано (рисунок.1.1), что максимальная концентрация HF при использовании современных агентов для тушения гептанового пламени может достигать 5000 ppm, что значительно превышает предельно допустимые значения [40,42]. Этот эффект, однако, должен быть проверен в различных сценариях реального пожара с использованием инженерных методов снижения вредного воздействия, которые уже разработаны и активно применяются на практике [45,46].

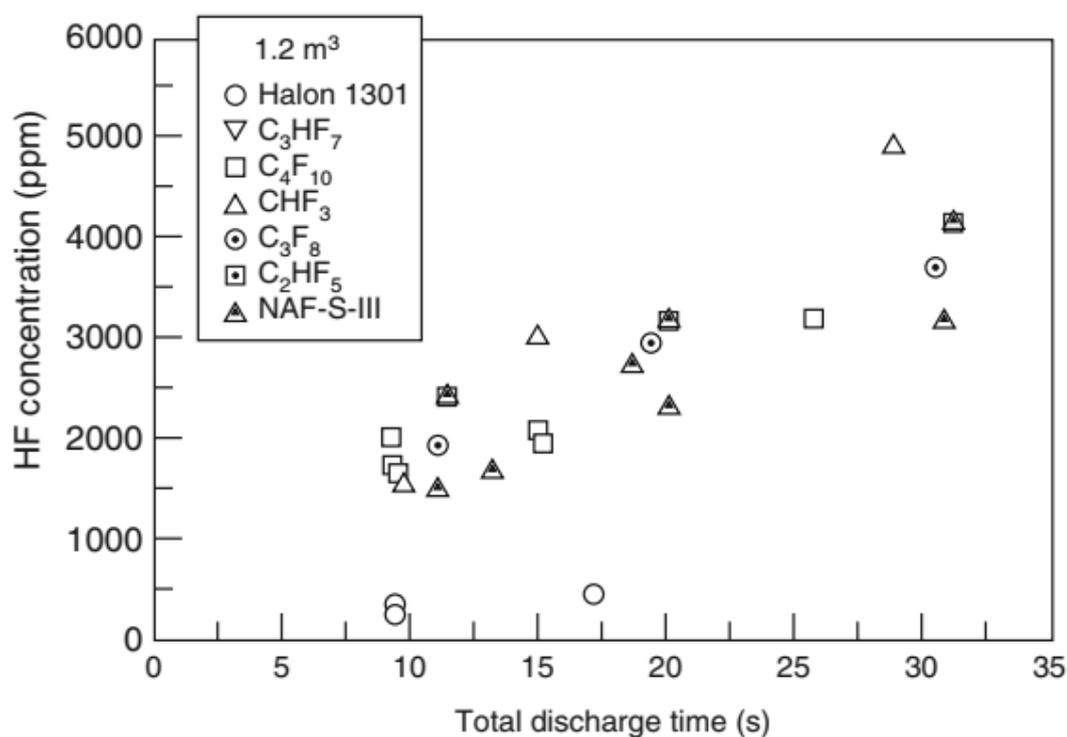


Рисунок 1.1. Максимально достигнутая концентрация HF в ppm (ось Y) при тушении гептанового пламени мощностью 4.0 кВт в объеме 1.2 м³ с помощью различных пожаротушащих агентов [44]. Total discharge time (ось X) – время (в сек) полного выпуска пожаротушащего агента.

В другой работе [41], были дополнительно исследованы йодсодержащие Хладоны 13I1 и 217I1 при тушения метанового пламени мощностью 250 Вт. Из-за существенных различий в постановке эксперимента результаты данного исследования не могут быть численно сопоставлены с результатами [43,44], но могут говорить об относительной эффективности агентов. Показано, что уровень фтороводорода, образующийся при разложении в пламени Хладона 13I1, сопоставим с уровнем в Хладоне 1301 (0.49% против 0.29%, соответственно). Все остальные хладоны имеют в несколько раз больший выход концентрации HF, что хорошо согласуется с результатами работы [43,44]. Среди них, однако, отметим Хладон 217I1, выделяющий при разложении существенно меньше фтороводорода по сравнению с другими экологически чистыми агентами – 1.14% для Хладон 217I1, против 1.95%, 2.51% и 16 % для Хладонов 125, FC-3-1-10 и 23, соответственно.

Таким образом можно сделать вывод, что все современные экологически чистые ингибиторы горения, за исключением Хладона 13I1 и частично Хладона 217I1, имеют существенно более высокий уровень выхода фтороводорода, чем Хладон 1301 при аналогичных условиях. В некоторых случаях этот показатель повышается более чем на порядок. Главным фактором, влияющим на количество продуктов термического разложения, является размер очага

возгорания. Именно поэтому так важна быстрота срабатывания системы газового пожаротушения.

Поскольку, как уже отмечалось, HF проявляет высокую коррозионную активность, еще одной проблемой является его воздействие на защищаемое электронное оборудование. В настоящее время нет достаточного количества данных, чтобы точно спрогнозировать поведение оборудования под атмосферой фтороводорода. Одним из наиболее примечательных было исследование НАСА, в котором орбитальная электроника шаттла подвергалась воздействию 700, 7000 и 70 000 ppm HF и HBr [47]. Тесты показали, что воздействие до 700 ppm HF и HBr не вызывало никаких отклонений в работе. При воздействии 7000 ppm были отмечены видимые очаги коррозии, проявлялись некоторые операционные сбои. В работе [48] компанией IBM были проведены тесты по определению воздействия альтернативных хладонов во время пожара на различные компьютерные платы собственного производства. Исследование не обнаружило потери работоспособности этих плат после 15-минутного воздействия атмосферы с концентрацией фтороводорода до 5000 ppm. Наблюдение за образцами длилось в течение 30 дней, при этом они хранились в не кондиционируемых помещениях при температуре и влажности, соответствующей окружающей среде. Еще в одной работе Форселл и др. [49] держали аналогичные компьютерные платы в течение 30 мин в реальных условиях тушения пожара. Объемная концентрация HF была оценена ими в 550 ppm. За 90-дневной период после тестирования о каких-либо сбоях также не сообщалось.

Хотя в настоящее время невозможно сделать однозначное утверждение, похоже, что ущерб в краткосрочной перспективе (в течение первых 90 дней), приводящий бы к неисправности электронного оборудования, маловероятен при воздействии HF с концентрацией до 1000 ppm при выдержке до 30 минут. Этот результат, однако, сильно зависит от характеристик самого оборудования, подвергшегося воздействию, от влияния других продуктов сгорания и относительной влажности, а также от последующей диагностики и пост-очистки. Не менее важными характеристиками является расположение приборов в пространстве, наличие кожухов, корпусов и чувствительность самого оборудования к повреждениям.

Таким образом подводя итоги, можно заключить, что несмотря на долгие поиски новых пожаротушащих химически активных ингибиторов горения, невозможно выделить одно вещество, полностью удовлетворяющее всем поставленным требованиям по безопасности, эффективности, экологичности и экономичности. Любой современный агент обладает как рядом достоинств, так и рядом недостатков по сравнению с эталонным ранее Хладоном 1301. Наиболее значимые из них отражены в таблице 1.7. Маловероятно, что в ближайшем будущем удастся создать универсальный пожаротушащий агент, если это в принципе возможно. В этой связи каждый из рассмотренных хладонов занял или займет свою нишу в газовом пожаротушении, где

наиболее сильно проявляются его преимущества и нивелируются негативные эффекты. Тем не менее, поиск новых ингибиторов горения и взрывопреупреждения продолжается.

Таблица 1.7. Достоинства и недостатки рекомендованных озонобезопасных средств пожаротушения.

Хладон	Достоинства	Недостатки
227ea (CF ₃ CHF ₂ CF ₃)	<ul style="list-style-type: none"> • Дешевизна • Безопасность для людей • Массогабаритные характеристики • Разработаны методы снижения выбросов HF 	<ul style="list-style-type: none"> • Высокий ППП (2900 лет). В связи с этим возможно поэтапное сокращение производства • Не применим в портативных установках
131I (CF ₃ I)	<ul style="list-style-type: none"> • Высокая эффективность. На уровне Хладона 1301 • Лучшие массогабаритные характеристики. На уровне Хладона 1301 • Безопасный уровень выбросов HF. На уровне Хладона 1301 • Высокая летучесть – применим при очень низких температурах 	<ul style="list-style-type: none"> • Токсичен для людей • Не применим в портативных установках
FK-5-1-12mmu2 (CF ₃ CF ₂ C(O)(CF(CF ₃)) ₂)	<ul style="list-style-type: none"> • Безопасность для людей • Применим в портативных установках 	<ul style="list-style-type: none"> • Высокая стоимость • Массогабаритные характеристики • Высокий уровень выбросов HF и COF₂
217I1 (C ₃ F ₇ I)	<ul style="list-style-type: none"> • Высокая эффективность • Применим в портативных установках 	<ul style="list-style-type: none"> • Высокая стоимость • Токсичен для людей

1.2 Применение йодсодержащих галогенированных углеводородов CF₃I, C₃F₇I и C₃H₇I

В начале данного раздела важно отметить, что вне зависимости от сферы применения, определенные в рамках диссертационной работы термодинамические и кинетические характеристики молекул йодтрифторметана, йодгептофторпропана и йодпропана являются фундаментальными свойствами этих соединений и могут быть использованы в качестве справочной информации, необходимой для широкого класса будущих теоретических и прикладных задач.

1.2.1 CF₃I

Как уже было показано ранее, в первую очередь CF₃I интересен как химически активный агент в пожаротушении и аварийном взрывопреупреждении. В основном его предполагается использовать в тех сферах, где особенно важны максимальная эффективность и массогабаритные показатели; где отсутствует прямой контакт с человеком или где даже незначительный пожар ведет к высокому риску возникновения катастрофических экономических потерь или больших человеческих жертв. К таким сферам в первую очередь относится гражданская и военная авиация, где наилучшим образом проявляются все достоинства Хладона 13I1. Только это вещество при схожей массе по показателям эффективности сопоставимо с Хладоном 1301, поэтому логично, что оно является основным претендентом на замену Хладона 1301 в системах тушения гондол двигателей и грузовых отсеков. К тому же близкие физико-химические свойства способствуют взаимозаменяемости агентов. В этой отрасли Хладон 13I1 на данный момент не имеет достойных альтернатив среди экологически чистых ингибиторов горения.

Еще одной перспективной сферой потенциального использования Хладона 13I1 является аварийное взрывопреупреждение. Высокая летучесть в сочетании с отличной эффективностью позволяют применять данное вещество на больших объектах, сооружениях и в промышленных установках. Это особенно важно в нефтегазовой и ядерной промышленности, где любая нештатная ситуация может привести к экологической катастрофе. Стоит заметить, что йодсодержащие хладоны наиболее эффективны в подавлении воспламенения и детонации водорода [50], накопление которого как раз является большой проблемой в случае аварий на атомных станциях. Среди последних примеров катастрофа на АЭС Фукусима-1 [51].

1.2.2 C₃F₇I

Так же, как и CF₃I, Хладон 217I1 больше всего интересен как химически активный ингибитор в пожаротушении. Обладая одним из наиболее высоких показателей эффективности среди всех хладонов неметанового ряда, он все же значительно уступает по массогабаритным и стоимостным показателям Хладонам 13I1B и 1301. Тем не менее, его достоинство в другом. Являясь при нормальных условиях легкокипящей жидкостью (температура кипения +41 С°) тяжелее воздуха, этот агент превосходно подходит для использования в портативных огнетушителях или мобильных средствах пожаротушения, так как может быть прицельно направлен на очаг возгорания. Этот факт позволяет эффективно бороться с разлитыми горючими жидкостями, в том числе бензином и авиационным керосином. Вышесказанные преимущества

делают Хладон 217I1 наиболее вероятной заменой Хладона 1211, у которого близкие физико-химические свойства. Последний в данный момент практически незаменим и широко используется в гражданской авиации в ручных огнетушителях, наличие которых во всех судах обязательно с 1986 года [52,53], а также в военной технике.

В передовых направлениях в сфере пожаробезопасности отметим использование Хладона 217I1 как компонента пожаротушащих микроэмульсий на основе воды [54] и как вещества в огнегасящих микрокапсулах [55, 56]. В первом случае, помимо химического ингибирования, акцент сделан на том, чтобы добиться получения мелкодисперсной воды в очаге пламени за счет ее дробления при быстром испарении легкокипящего C_3F_7I , который является дисперсной (масляной) фазой микроэмульсии. В результате при добавке Хладона 217I1 в 2–6% от общей массы раствора эффективность пожаротушения существенно возрастает. Обычно получение тонкораспыленной воды (с размером капель 100–150 мкм) достигается с помощью специальных насадок, которые значительно снижают скорость и дальность впуска огнегасителя. В микрокапсулированном виде C_3F_7I рассматривается при изготовлении пожаротушащих композиционных материалов, в состав которых включены капсулы из полимерной оболочки с ядром из огнегасящей жидкости. Это направление особенно перспективно для тушения пожаров на ранних стадиях в модульных системах хранения электроэнергии на основе литий-ионных аккумуляторов для автомобилей и солнечных батарей и уже запатентовано компанией «Samsung» [56].

Из других направлений выделим широкое использование C_3F_7I как сырья во фторорганическом синтезе и как прекурсора атомов йода в различных научных приложениях. Последнее было актуально в исследованиях возможностей фотодиссоционных йодных лазеров [57,58,59] и получении тяжелых эксимерных молекул (например XeI , XeI_2) [60].

1.2.3 C_3H_7I

В отличие от йодтрифторметана и йодгептофторпропана, йодпропаны C_3H_7I широко не используются в промышленности. Они не рассматриваются для пожаротушения, так как сами являются горючей жидкостью. В небольших количествах молекулы C_3H_7I применяются в органическом синтезе.

Все же основной интерес к данному соединению проявляется с научной точки зрения. Из-за наличия самой слабой в ряду галогенов связи с атомом углерода (C-I связь), C_3H_7I является прекрасно подходящим прекурсором атомов йода, водорода и алкил радикалов. Как и в случае с C_3F_7I , йодпропан активно применялся в качестве рабочего тела в фотодиссоционных йодных

лазерах [57,61]. Однако в настоящее время больший интерес представляет получение радикала C_3H_7 или атомарного H. С развитием вычислительных возможностей химической кинетики стали появляться крупные иерархические кинетические механизмы горения, такие как POLIMI [62], AramcoMech 3.0 [63] и др. Их использование требует знаний огромного количества элементарных констант скоростей химических реакций. Поскольку исследование кинетики этих реакций в реальных условиях горения практически невозможно, использование прекурсоров для получения отдельных компонентов топлива или его продуктов распада является на сегодняшний день одной из основных задач при формировании кинетических баз данных. Как известно, при сгорании любого углеводородного топлива, наряду с процессами окисления, важную роль играют процессы пиролиза нормальных алканов. Образующиеся в этих процессах высшие алкил радикалы пока остаются малоизученными.

Молекула C_3H_7I может быть использована для решения задач по изучению горения тяжелых топлив и биотоплив – везде, где существенна роль радикалов C_3H_7 и C_3H_6 . Аналогичные исследования уже были выполнены с помощью C_2H_5I . Это соединение, будучи прекурсором радикалов C_2H_5 , C_2H_4 и H [64], активно применялось в исследованиях кинетики горения различных топлив [65,66,67], особенно в очень важном с промышленной точки зрения низкотемпературном диапазоне. В последнее время йодэтан также интенсивно используется при изучении кинетики органосиланов [68,69,70].

1.3 Термодинамика и кинетика мономолекулярной диссоциации йодсодержащих галогенированных углеводородов

В первую очередь отметим, что, анализируя литературные данные по всем молекулам гомологичных рядов $C_nF_{2n+1}I$ и $C_nH_{2n+1}I$, можно сделать вывод об относительно хорошей изученности младших молекул CF_3I и CH_3I . Данные соединения наиболее часто являлись объектами экспериментальных и теоретических исследований, что позволило определить их термодинамические и кинетические свойства в достаточно широком диапазоне температур и давлений [71,72,73,74,75,76,77].

Кинетические и термодинамические свойства C_2H_5I также широко представлены в литературе, поскольку, как уже отмечалось, данное соединение активно используется в качестве прекурсоров атомарного йода и водорода. Среди самых последних исследований отметим работы, выполненные Кумараном с соавторами [78], Трантером и Яном [79] и Олжманном с соавторами [80], а также термодинамическую базу данных Бурката [77]. Кинетику C_2F_5I можно считать достаточно изученной, так как в начале 1990-х годов появился ряд работ [81,82],

описывающих его первичное и вторичное разложение, а в 2021 году вышла ударно-трубная работа Трое и соавторов [83], в которой константа скорости диссоциации определена экспериментально и рассчитана квантово-химическими методами. Тем не менее, полные термодинамические свойства C_2F_5I до сих пор остаются не представленными.

Однако, начиная с соединений пропанового ряда C_3F_7I и C_3H_7I , наблюдается явно выраженный дефицит литературных данных по кинетическим и термодинамическим свойствам как исходных молекул, так и их первичных продуктов диссоциации. Более крупные молекулы, такие как C_4F_9I [84, 81], $C_6F_{13}I$ [81], C_4H_9I [85,86,87], $C_5H_{11}I$ [88] и $C_6H_{13}I$ [88] представлены лишь единичными исследованиями. Для остальных соединений какие-либо сведения отсутствуют полностью. Таким образом, изучение кинетических и термодинамических свойств больших йодсодержащих галогенированных углеводородов в будущем должно быть продолжено. В дальнейшем в данной главе мы сосредоточимся на анализе известных литературных данных о термодинамических и кинетических свойствах молекул C_3F_7I и C_3H_7I

1.3.1 Термодинамические свойства C_3F_7I

До настоящего времени в литературе не обнаружено каких-либо экспериментальных или теоретических сведений по величине энтальпии, энтропии или теплоемкости веществ $n-C_3F_7I$ и $i-C_3F_7I$. Не существует ни температурных зависимостей, ни точечных значений при определенном давлении и температуре. Единственные имеющиеся данные, косвенно относящиеся к энтальпии образования этих молекул, касаются энергии их C-I связи. Дело в том, что энергия связи соответствует энергии диссоциации D молекулы вдоль этой связи. Эта величина для безбарьерных реакций, т. е. тех, где разрыв одной связи не сопровождается образованием или перестроением других, равна энтальпии реакции диссоциации ΔH_r . В данной подглаве, ввиду недостатка других литературных сведений, рассмотрим величину C-I связи несколько подробней.

Посчитанные значения D , как правило, относятся к стандартной температуре и определены в ходе кинетических экспериментов с использованием спектроскопических или масс-спектрометрических методов. Поскольку исследуемые кинетические системы редко бывают простыми, прочность связи в многоатомных молекулах часто достаточно сложно измерить с хорошей точностью [89]. С начала XXI века развитие квантово-химических методов позволило достаточно точно проводить численные расчеты величины энергии разрыва связи.

Первые данные по энергии диссоциации молекул йодгептавторпропана были получены в 1975 году в ходе экспериментов по изучению кинетики бромирования некоторых

йодфторалканов [90]. Среди них были изомеры *i*-C₃F₇I и *n*-C₃F₇I, величина энергии диссоциации в стандартных условиях для которых определена как $D^0(i\text{-C}_3\text{F}_7\text{-I})=207.3\pm 4.2$ кДж/моль и $D^0(n\text{-C}_3\text{F}_7\text{-I})=215.1\pm 2.9$ кДж/моль. В 1984 году авторами статьи [91] тем же методом (УФ спектроскопия), но в ходе изучения реакции хлорирования, для *i*-C₃F₇I получена величина 217.4 кДж/моль.

В конце 80-х начале 90-х годов группами советских авторов так же были проведены оценки энергии C-I связи в молекулах C₃F₇I [92,84]. При изучении кинетики термического распада различных йодфторалканов было предложено полученные энергии активации приравнять к энергиям диссоциации соответствующих веществ, поскольку измеренные константы скорости находились в пределе высоких давлений. В результате были предложены следующие значения: $D^0(i\text{-C}_3\text{F}_7\text{-I})=208\pm 2$ кДж/моль и $D^0(n\text{-C}_3\text{F}_7\text{-I})=212\pm 2$ кДж/моль.

В 2005 году появилась первая и пока единственная работа по расчету энергии диссоциации йодгептафторпропана с помощью квантово-химических методов [93]. Методами B3LYP, MP2, MP3 и MP4SDQ в сочетании с базисным набором SDB-aug-cc-pVTZ для атома йода и 6-31G* для атомов углерода и фтора была рассчитана величина $D^0(\text{C-I})$ для молекулы *i*-C₃F₇I. Полученное значение несколько отличалось для каждого метода и было равно 213.49 кДж/моль, 240.89 кДж/моль, 213,2 кДж/моль и 210.99 кДж/моль для B3LYP, MP2, MP3 и MP4SDQ, соответственно. Несмотря на то, что в данной работе применялись относительно современные вычислительные методы, из-за использования не самого точного базиса авторы оценили максимальную погрешность расчета в 17%.

1.3.2 Термодинамические свойства C₃H₇I

Термодинамические свойства C₃H₇I, в отличие от C₃F₇I, в некоторой степени представлены в литературе. Первые известные данные также относятся к энергии C-I связи в этой молекуле. Еще в 1934 году при изучении кинетики термических реакций взаимодействия алкил йодидов с йодводородом был экспериментально померен тепловой эффект реакций диссоциации [74]. Авторами заключено, что это значение соответствует энергии разрыва C-I связи, причем они также утверждали, что величина связи по своей природе всегда идентична и не зависит от конкретности соединения (в данном случае одинакова для CH₃I, C₂H₅I, *n*-C₃H₇I). Определенное значение $D^0(\text{C-I})$ соответствовало примерно 43 ккал (180 кДж/моль). Чуть позже в 1943 году Батлером в соавторстве с Полани [85] – одним из основателей теории переходного состояния, была проведена работа по исследованию кинетики диссоциации различных органических йодидов. Результаты предыдущей статьи [74] предлагалось пересмотреть, так как было

экспериментально показано отличие в энергиях С-І связи для различных молекул. Например, $D^0(\text{C-I})$ для *i*-C₃H₇I равнялось 46.1 ккал (193.0 кДж/моль), а $D^0(\text{C-I})$ для *n*-C₃H₇I равнялось 50.0 ккал (209.4 кДж/моль). Авторами также предложено обоснование такого различия исходя из современных теоретических представлений. Эти идеи позже легли в основу теории переходного состояния. Самая последняя справочная литература рекомендует следующие значения экспериментально измеренной энергии диссоциации йодпропанов: для *n*-C₃H₇I – 236.8±4.2 кДж/моль [94], 234.9 [95] кДж/моль и 238.0 [96] кДж/моль; для *i*-C₃H₇I – 234.7±6.3 кДж/моль [94], 234.0 [95] кДж/моль и 230.0 [96] кДж/моль. Единственные имеющиеся теоретические оценки выполнены в работе [97]. В этой статье при изучении мономолекулярной диссоциации алкил йодидов проведена аппроксимация их поверхностей потенциальной энергии функцией Морзе. Затем в РРКМ расчете требуемые теоретические параметры уточнялись путем наилучшего совпадения с экспериментальными данными. Одним из них была энергия диссоциации $D^0(\text{C-I})$. В результате для *n*-C₃H₇I она оценена в 226.1 кДж/моль. Для *i*-C₃H₇I оценка была более грубой – величина в 227.4 кДж/моль определена как среднее теоретическое значение энергии С-І связи для всех не нормальных алкил йодидов.

Непосредственно индивидуальные термодинамические свойства молекул йодпропанов впервые представлены в 1955 году. Авторы книги [98], не указывая метод и не подразделяя молекулу C₃H₇I на изомеры, первыми дают величину стандартной энтальпии образования $\Delta H_f^0 = -10.5$ ккал/моль (-44.96 кДж/моль). Более подробные оценки ΔH_f^0 были выполнены в 1962 году. Опираясь на имеющиеся экспериментальные данные по CH₃I, C₂H₅I Бенсоном и Аmano [99] для йодидов был разработан метод аддитивности групповых вкладов. Этот метод позволяет оценить вклад отдельных групп связей в общие термодинамические свойства молекулы через независимое суммирование этих связей. Как результат, помимо энтальпии образования, в статье впервые приведены данные по энтропии и теплоемкости в стандартных условиях. Рассчитанные значения соответствуют следующим величинам: $\Delta H_f^0 = -29,7$ кДж/моль, $C_p^0 = 88.7$ Дж/моль·К $S^0 = 335.0$ Дж/моль·К для *n*-C₃H₇I; $\Delta H_f^0 = -39,8$ кДж/моль, $C_p^0 = 86.7$ Дж/моль·К $S^0 = 330.8$ Дж/моль·К для *i*-C₃H₇I. Через некоторое время была получена температурная зависимость этих свойств. В работе по изучению кинетики диссоциации и изомеризации йодпропана [100] Фуруяма с соавторами спектrophотометрическим методом на длинах волн от 240 до 285 нм. измеряли константу равновесия указанных выше реакций. По результатам этих измерений для температурного диапазона 242–343 К, опираясь на термодинамические свойства молекул из предыдущей работы [99], были определены энтальпия, энтропия и изобарная теплоемкость. Данные представлены в таблице 1.8. С учетом данных статистического расчета [101] и значений констант равновесия из других работ авторы экстраполировали теплоемкость и энтропию до температуры 600 К.

Таблица 1.8 Термодинамические свойства йодпропанов, представленные в работе [100]

Вещество	ΔH_f^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/моль·К				C_p^0 , Дж/моль·К			
	298 К	298 К	400 К	500 К	600 К	298 К	400 К	500 К	600 К
n-C ₃ H ₇ I	-30.9	338.9	367.4	394.4	419.1	88.3	109.6	127.6	146.4
i-C ₃ H ₇ I	-39.5	325.0	354.2	380.4	404.5	90.8	111.4	129.1	143.8

Значения стандартной энтальпии образования с середины 80-х годов также приводятся в некоторых термодинамических справочниках. В таблице 1.9 перечислены все доступные литературные значения. Экспериментальная величина энтропии и изобарной теплоемкости до настоящего времени в этих справочниках не представлена.

Таблица 1.9. Справочные данные по стандартной энтальпии образования n-C₃H₇I и i-C₃H₇I

Вещество	ΔH_f^0 , кДж/моль	Год/Источник
n-C ₃ H ₇ I	-30.4±3.7	1986/[102]
	-29.7	1994/[95]
	-34	2000/[103]
	-30.0	2004/[104]
i-C ₃ H ₇ I	-40.4±3.7	1986/[102]
	-41.3±2.0	1994/[95]
	-45	2000/[103]
	-40.3	2004/[104]

На данный момент самые полные расчетные сведения по термодинамическим свойствам йодпропана представлены в электронной термодинамической базе данных идеальных газов под редакцией Александра Бурката [77]. Все свойства там приведены в виде полиномиальных функций в зависимости от температуры. Для молекул n-C₃H₇I и i-C₃H₇I стандартная энтальпия образования, энтропия и изобарная теплоемкость определены с использованием функционала электронной плотности B3LYP в сочетании с базисным набором 6-311G*. Предложенный температурный диапазон соответствует величине от 200 до 6000 К. Значения термодинамических функций для стандартных условий таковы: $\Delta H_f^0 = -30.18$ кДж/моль, $C_p^0 = 94.51$ Дж/моль·К $S^0 = 353.40$ Дж/моль·К для n-C₃H₇I и $\Delta H_f^0 = -40.89$ кДж/моль, $C_p^0 = 91.32$ Дж/моль·К $S^0 = 335.16$ Дж/моль·К для i-C₃H₇I. Более подробно результаты данного расчета будут представлены в главе 2.

Все указанные выше термодинамические функции относятся к веществу в газообразной форме в приближении идеального газа. Термодинамика жидкой фазы йодпропана представлена в литературе очень ограниченно. В работе 1952 года Мортимером с соавторами [105] калориметрическим методом определена стандартная энтальпия образования ΔH_f^0 . Ее величина равняется -65.7 ± 3.0 кДж/моль для $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ и -74.9 ± 2.3 кДж/моль для $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$. В 1970 году результаты работы были переопределены Коксом и Пилчером [106]. Они указали значения -60.3 ± 5.9 и -77.0 ± 5.4 кДж/моль для $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ и $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ молекул, соответственно. Теплоемкость жидкого йодпропана впервые померена еще в 1881 году в работе фон Райса [107] для диапазона температур от 293 до 383 К. Сообщенная $C_{p_liq}^0$ при постоянном давлении равнялась 126.8 Дж/моль·К. Эти данные оставались единственно известными более ста лет. Лишь в 1993 году они были обновлены в работе Шехатта [108], который получил значения изобарной теплоемкости в стандартных условиях как для $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ (136.2 Дж/моль·К), так и для $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ (137.3 Дж/моль·К).

1.3.3 Кинетика мономолекулярной диссоциации $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$

Первое исследование, косвенно затрагивающее кинетику распада йодгептафторпропана было проведено в 1978 году. Авторы работы [109] изучали время жизни метастабильного атома йода $\text{I}(^2\text{P}_{1/2})$, образующегося в ходе фотодиссоциации $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$, который облучали лазером на длине волны 295.0 нм. Несмотря на то, что каких-либо количественных оценок константы скорости разложения получено не было, установлено, что фотодиссоциация $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ протекает исключительно через разрыв С-И связи.

Несколько позже был проведен ряд исследований термической диссоциации $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$. Сначала Тедеев с соавторами [92], а затем группа Добычина [84] и Скоробогатова [81] изучали кинетику низкотемпературного разложения методом квазистационарного изотермического пиролиза, который предполагал быстрый нагрев запаянной кюветы с известной начальной концентрацией реагентов. Согласно предположению авторов, первичное разложение протекает исключительно через реакцию:



поскольку связь С-И является, безусловно, самой слабой в молекуле. Это заключение было вполне обоснованно и опиралось на кинетические данные младших гомологов (в первую очередь CF_3I , где механизм первичного распада должен быть подобен). Таким образом установлено, что кинетика начальной фото и термодиссоциации $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ схожа, с той лишь разницей, что во втором случае атомарный йод образуется преимущественно в основном состоянии $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$ [58].

Во всех трех работах [92,84,81] наблюдение осуществлялось последовательно либо за молекулярным йодом I_2 на длине волны 500 нм, который образовывался в различных вторичных реакциях, либо за исходным галогенуглеродом на длине волны около 270 нм. Диапазон температур, исследованный Добычином и соавторами [84], составлял 380-480 К, группы Тедеева [92] и Скоробогатова [81] регистрировали абсорбцию указанных выше веществ в диапазоне 560–700 К. У последних авторов давление составляло 0.46 бар для $n-C_3F_7I$ и 0.6 бар для $i-C_3F_7I$, у Добычина оно варьировалось от 0.04 до 0.4 бар. Начальная состав C_3F_7I в исследуемых смесях изменялся от 3% C_3F_7I в Ar до чистого C_3F_7I .

В результате исследований по косвенным данным была рассчитана константа скорости реакции (1) и был предложен кинетический механизм, включающий как первичную диссоциацию йодгептафторпропана, так и некоторые вторичные реакции между его продуктами. Все авторы также указали, что в экспериментальных условиях константа скорости мономолекулярной диссоциации $n-C_3F_7I$ и $i-C_3F_7I$ достигла предела высоких давлений.

Насколько нам известно, других работ по экспериментальной или теоретической оценке кинетики мономолекулярного разложения C_3F_7I проведено не было. Таким образом, высокотемпературная область диссоциации данного вещества остается полностью не исследованной.

1.3.4 Кинетика мономолекулярной диссоциации C_3H_7I

Как уже отмечалось ранее, некоторые простейшие алкилйодиды в первой половине XX века использовались в том числе для проверки новых теоретических представлений о структуре молекулярных связей для развивающейся в то время теории переходного состояния. Именно поэтому, кинетические исследования йодпропана известны достаточно давно. В 1934 году Ричард Огг [74], изучая термические реакции взаимодействия газообразных алкилйодидов с йодоводородом, получил первые представления о реакциях первичной диссоциации $n-C_3H_7I$ и $i-C_3H_7I$. Наблюдение осуществлялось за молекулярным йодом в диапазоне температур 533-573 К при давлении от «нескольких мм.рт.ст до почти половины атмосферы». Концентрация I_2 измерялась калориметрическим методом в ходе просвечивания прореагировавшего раствора с помощью лампы автомобильной фары, свет от которой пропускали через фильтр с длиной волны около 500 нм. Как результат было установлено, что все алкилйодиды диссоциируют с одинаковой скоростью и имеют одинаковый механизм разложения, который соответствует каналам C-I диссоциации и HI элиминации. Для йодпропана этот механизм выглядит следующим образом:

(1.2)

И хотя в данной работе постулировалось, что диссоциация йодированных углеводородов протекает и через радикальные, и через молекулярные реакции, количественный вклад этих реакций определен не был. Однако уже в следующих работах, где изучалась кинетика распада органических йодидов, Батлер и Поляни [85,110] получили величины констант скоростей этих реакций. В отличие от стационарного сосуда, который использовался Оггом [74], их эксперименты выполнялись в проточном реакторе с N_2 в качестве буферного газа. Пропуская исследуемую газовую смесь сначала через тонкую нагретую трубку, они затем резко замораживали продукты разложения в смеси сухого льда или жидкого воздуха, имея, тем самым, возможность замерить накопившуюся концентрацию I_2 или HI. Таким способом были получены данные констант скоростей для диапазона температур от 703 до 767 К при низком давлении (от $7.61 \cdot 10^{-3}$ до $9.76 \cdot 10^{-3}$ бар). В противоположность работе [74] авторы установили, что скорость распада и коэффициент ветвления продуктов реакций 1.2 и 1.3 зависит от вида исходного алкилйодида. Для $n-C_3H_7I$, например, радикальная реакция разрыва C-I связи сопоставима по скорости с реакцией элиминации HI, а для $i-C_3H_7I$, отношение продуктов распада сдвинуто в сторону HI в соотношении I/HI примерно как $\frac{1}{2}$. Позднее Джон Салливан в своей работе [111] еще раз проанализировал экспериментальные данные, полученные Оггом [174], Батлером и Поляни [85,110]. Он пересмотрел вклад существенных в ходе диссоциации алкилйодидов вторичных реакций, которые участвуют в образовании молекулярного йода, и на этом основании переопределил предэкспоненциальный фактор и энергию активации реакций первичного разложения йодированных углеводородов.

В 1963–1964 году Бенсоном и соавторами был предложен другой механизм распада органических йодидов [112,113]. В их работах рассматривались принципиально независимые каналы для n - и i - алкилйодидов. В случае с $n-C_3H_7I$ разложение протекало исключительно через реакцию 1.2, а в случае с $i-C_3H_7I$ – исключительно через реакцию 1.3. Экспериментальное присутствие продуктов HI и I_2 в ходе диссоциации обоих веществ объяснялось протеканием быстрых вторичных реакций, таких как $n-C_3H_7I + I = I + HI + C_3H_6$ и $i-C_3H_7I + HI = C_3H_8 + I_2$, которые до этого считались незначительными. Тем не менее, если не вдаваться в подробности состава продуктов разложения, количественная величина константы скорости диссоциации (и энергии активации) изойодпропана оказалась достаточно близкой к значениям предыдущих работ. В работе 1969 года Фуруяма, Голден и Бэнсон, продолжив изучение $i-C_3H_7I$ [100], получили данные по константе равновесия реакций $i-C_3H_7I = C_3H_6 + HI$, $i-C_3H_7I = n-C_3H_7I$ и $C_3H_6 + 2HI = C_3H_8 + I_2$ и на их основе определили термохимию этих процессов.

В это же десятилетие авторы другого ряда исследований [114,115], наблюдая за низкотемпературной (513–630 К) диссоциацией $i-C_3H_7I$ спектрофотометрическими методом, в

ходе регистрации молекулы йода также получили величину константы скорости. Они определили, что распад изоидпропана становится значимым при температуре около 530 К. Путем добавления йода, пропилена и оксида азота в качестве буферных газов авторы сделали вывод, что реакция диссоциации представляет собой процесс мономолекулярного распада первого порядка, т. е. лежит в пределе высоких давлений. Хотя, в ходе эксперимента также предложено рассматривать разложение $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ исключительно через реакцию 1.3, механизм вторичных взаимодействий принимался близким к работам Огга [74], Салливана [111], Батлера и Поляни [85,110].

Позднее Кинг с соавторами под руководством все того же Бенсона [116] провели исследование пиролиза $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ и $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ в условиях очень низкого давления. Их эксперименты – первая работа в высокотемпературной области. Для $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ константа скорости определена в диапазоне температур 715–1120 К, для $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ – в диапазоне температур 846–1180 К. Ее измерение осуществлялось как по скорости исчезновения йодпропана, так и по скорости образования пропилена и этена с помощью методов газовой хроматографии. Общая концентрация газового потока варьировалась от $3 \cdot 10^{14}$ молекул/см³ до $2 \cdot 10^{16}$ молекул/см³. Было установлено, что в экспериментальных условиях разложение изоидпропана полностью протекает через реакцию элиминации HI с образованием пропилена (реакция 1.3), что полностью согласуется с их более ранними работами [112,113]. В тоже время показано, что нормальный йодпропан диссоциирует с образованием метильного радикала и этена. Путем мониторинга скорости формирования этих соединений, установлен механизм распада $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$. Это конкурентно протекающие реакции разрыва C-I связи (реакция 1.2) и HI элиминации (реакция 1.3). Такое утверждение противоречило их предыдущим работам [112,113], где распад $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ рассматривался исключительно через реакцию разрыва связи C-I, но согласовывалось с механизмом, предложенным Оггом [74], Батлером и Полани [85,110]. Еще одной важной особенностью данного исследования являются впервые проведенные теоретические оценки констант скоростей мономолекулярной диссоциации йодпропана, выполненные по модели РПК (теория Райса-Рамспергера-Касселя – классическое приближение) и РПКМ (теория Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса – квантово-механическое приближение). В результате были получены температурные зависимости констант скоростей в пределе высоких давлений – определены их энергия активации и предэкспоненциальный множитель. Сравнивая расчеты с экспериментом, авторы сделали утверждение, что в исследуемом диапазоне температур при столь низких давлениях, процесс мономолекулярного разложения $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ и $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ значительно не достигает предела высоких давлений.

Ударно-трубные эксперименты по изучению йодпропана были впервые проведены в 1964 году, когда Цанг [86] исследовал термическую диссоциацию различных углеводородов,

галогенированных атомами хлора, брома и йода. В его работе разложение йодалканов рассматривалось протекающим исключительно через процесс HI элиминации (реакция 1.3). Константа скорости отрыва HI от исходной молекулы определялась с помощью газовой хроматографии методом сопоставления со скоростью отрыва HBr от изобромпропана $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$, на котором проведена калибровка хроматографа и константа диссоциации которого считается хорошо известной. Таким образом предложена Ааррениусовская форма константы скорости реакции 1.3 в диапазоне температур от 680 до 850 К. Давление в экспериментах варьировалось от 0.73 до 2.13 бар при относительной концентрации галогенуглеводородов от 250 до 10000 ppm в Ar. Интересным дополнением работы являлась демонстрация жесткой корреляции между энергией активации реакции диссоциации $\text{RX} \rightarrow \text{R} + \text{X}$ и энергией иондиссоциации процесса $\text{RX} \rightarrow \text{R}^+ + \text{X}^-$, хотя отмечено, что настоящий карбокатион не образуется в газовой фазе.

Еще одно ударно-трубное исследование проведено Миоши и соавторами в 1999 году [97]. Это единственная на данный момент работа, где кинетика первичной диссоциации йодпропана измеряется методом АРАС непосредственно при наблюдении за атомарным йодом на длине волны 183.0 нм. Следует отметить, что АРАС диагностика является наиболее точным и чувствительным инструментом измерения констант скоростей элементарных химических реакций. В этой работе показано, что реакции разрыва C-I связи и реакции HI элиминации (реакции 1.2, 1.3) характерны для всех C3-C4 йодалканов и конкурируют между собой вне зависимости от внутреннего строения молекулы. Разница заключается лишь в относительной скорости этих реакций, что в итоге отражается на коэффициенте ветвления продуктов. Так в температурном диапазоне от 950 до 1400 К отношение $[\text{I}]/[\text{C}_3\text{H}_7\text{I}]$ в реакциях диссоциации $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ и $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ составляло 0.6–0.9 и 0.2–0.4, соответственно, с незначительной положительной температурной зависимостью для обоих веществ. В диапазоне температур 950–1100 К была также экспериментально измерена константа скорости реакции 1.2 для молекулы $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$. При давлениях 0.6–1.9 бар не обнаружено явной зависимости от давления, что говорит о близости предела высоких давлений. Для молекулы изойодпропана, ввиду небольшого выхода атомарного йода (как видно из коэффициента ветвления), экспериментальное измерение скорости реакции 1.2 не проводилось. В данной работе также выполнены теоретические оценки константы скорости мономолекулярной диссоциации $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ по модели РРКМ. И хотя эти расчеты были поддержаны квантово-химическими вычислениями на уровне теории HF/3-21G и HF/6-31G-(d), значимая часть параметров модели подбиралась путем лучшего соответствия с экспериментальными результатами. Тем не менее, анализ РРКМ показал, что учет взаимного влияния двух каналов диссоциации принципиально важен для воспроизведения наблюдаемых коэффициентов ветвления и температурных зависимостей констант скоростей.

В самой недавней работе 2009 года [117] выводы Миоши и соавторов [97] были подтверждены. Изучая термическое разложение йодэтана и йодпропанов в диапазоне температур от 295 до 1065 К методом флэш-пиролиза, Вебер и др. также установили, что при пиролизе и $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ наблюдается как отщепление молекулы HI, так и разрыв C-I связи. Причем канал HI элиминации более важен при диссоциации $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ во всех исследованных температурах, в то время как канал разрыва C-I связи доминирует при пиролизе $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$. В данной работе не были измерены константы скорости соответствующих элементарных химических реакций, однако следовавшее за пиролизом сверхзвуковое расширение потока позволяло заморозить исследуемые смеси и далее выделить из них большой набор реакционноспособных промежуточных продуктов с помощью времяпролетной масс-спектрометрии. Такой подход обеспечил возможность одновременного и прямого наблюдения за такими соединениями как CH_3 , CH_3I , C_2H_5 , C_2H_4 , HI, I, C_3H_7 , C_3H_6 и I_2 . Кроме того использование в экспериментах дейтерий содержащих молекул соответствующих йодалканов подтвердило, что канал HI элиминации происходит по 1,2-молекулярному механизму отщепления, а не по механизму 1,1-молекулярного отщепления, который, как было ранее продемонстрировано, теоретически невозможен для хлор и бромалканов. Все это позволило точно определить не только механизм первичного разложения $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, но и механизм их вторичной диссоциации. Так, например, изопропиловые радикалы, образующиеся из $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ при реакциях разрыва C-I связи, подвергаются дальнейшему разложению до $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$ при температурах более 850 К. При тех же температурах в небольших количествах регистрируются I_2 и CH_3I . Напротив, n -пропиловые радикалы, образующиеся в $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, распадаются на $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$ или $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$ при температурах более 950 К. Молекулярный йод также образуется при температурах более 850 К, но CH_3I замечен не был.

Таким образом, несмотря на достаточно большое наличие ранних попыток изучения кинетики мономолекулярной диссоциации изойодпропана и n -йодпропана, можно утверждать, что лишь недавние работы сформулировали механизм их первичного разложения, а работа [117], хотя и не представила количественных данных, но существенно расширила знания о вторичной кинетики диссоциации $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$. Непосредственно значение константы скорости мономолекулярной диссоциации, ее энергия активации не раз определялась в области низких температур, однако все методы определения были косвенными – преимущественно через регистрацию концентрации молекулярного йода, образующегося в ходе кинетики вторичных реакций. Область повышенных температур (от 800 К) изучена гораздо меньше и представлена в литературе только двумя исследованиями: работой Кинга с соавторами [116] и работой Миоши и его коллег [97]. Тем не менее стоит отметить, что последняя работа является единственной, где для измерений константы скорости использовался прецизионный метод атомной резонансной абсорбционной спектроскопии. Но все равно очевидно, что высокотемпературные измерения

должны быть дополнены новыми данными в широком диапазоне температур и различном диапазоне давлений.

Помимо вышесказанного, наблюдается явный дефицит теоретических расчетов константы скорости диссоциации молекул *i*-C₃H₇I и *n*-C₃H₇I. РРКМ анализ был проведен ранее в работах [116,97], однако по большей части он носил оценочный характер, так как в то время отсутствовали или были недоступны современные методы квантово-химических вычислений, необходимые для получения точной информации о геометрии молекул, их колебательных частотах, поверхности потенциальной энергии и т.п.

Глава 2. Исследование термодинамических параметров галогенированных углеводородов методами квантовой химии

2.1 Теоретические подходы, используемые для получения термодинамических данных

2.1.1 Уравнение Шредингера для молекулярной системы

Изучение любых закономерностей физико-химических процессов на атомном и молекулярном уровне, так или иначе, требует определения индивидуальных термодинамических свойств отдельных химических компонентов исследуемой среды. Квантово-механическое рассмотрение химической системы позволяет определить необходимый набор энергетических характеристик, зная электронное строение атомов и молекул. Для этого в самом распространенном случае требуется решить нерелятивистское стационарное многоэлектронное уравнение Шредингера:

$$H\Psi(r, R) = E\Psi(r, R), \quad (2.1)$$

где r и R – набор координат электронов и ядер. $\Psi(r, R)$ – волновая функция, зависящая явно от координат всех электронов и ядер, E – энергия системы, H – полный нерелятивистский гамильтониан. Для молекулы он равен [118]:

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (2.2)$$

Здесь T_e – кинетическая энергия электронов (e), T_n – кинетическая энергия ядер (n), последующие V_{ee} , V_{en} , V_{nn} – потенциальная энергия взаимодействия двух типов частиц. Кинетическую энергию определяют импульсы частиц, а потенциальную задаем по закону Кулона, пренебрегая более слабыми взаимодействиями. В атомной системе единиц (масса электрона и его абсолютный заряд равны 1) составляющие энергии системы k ядер (где α и β – индексы ядер) и N электронов приобретают вид:

$$T_e = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} p_i^2 \quad (2.2)$$

$$T_n = \sum_{\alpha=1}^k \frac{1}{2M_\alpha} p_\alpha^2 \quad (2.3)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{i,j}} \quad (2.4)$$

$$V_{en} = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{R_{i,\alpha}} \quad (2.5)$$

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha, \beta}} \quad (2.6)$$

Поскольку ядра атомов имеют значительно меньшую скорость, чем электроны (в 10^3 – 10^4 раз), можно считать, что электроны движутся в поле неподвижных ядер атомов в молекуле. Так же предполагается, что при любых изменениях координаты ядра R , электроны успевают бесконечно быстро «подстроиться» под новое положение ядер (т. н. адиабатическое приближение). Такие упрощения, называемые приближением Борна-Оппенгеймера, позволяют разделить в уравнении (2.1) электронные и ядерные координаты. Волновая функция $\Psi(r, R)$ в таком приближении становится функцией только электронных координат $\Psi(r)$, а координаты ядер будут входить в гамильтониан системы параметрически и задаваться как начальные условия задачи. Тогда очевидно, что $T_n = 0$, а V_{nn} оказывается константой и может быть прибавлена в конце решения электронной задачи. Эти соображения позволяют существенно упростить выражение (2.1, 2.2) и искать собственные функции и собственные значения для гамильтониана:

$$H = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (2.7)$$

Но даже в таком случае, решение уравнения Шредингера представляет сложную задачу. Из-за члена межэлектронного отталкивания точное аналитическое решение возможно лишь для системы атома H или молекулярный иона водорода H_2^+

2.1.2 Неэмпирические методы решения уравнения Шредингера

Указанные выше проблемы с отсутствием аналитического решения, требуют в практических квантово-химических расчетах использовать приближенные методы решения уравнения Шредингера [119, 120]. Если для оценки энергии электронно-ядерного взаимодействия или энергии межэлектронного отталкивания используются какие-либо модельные представления или экспериментальные зависимости, то такой расчёт относится к классу полуэмпирических. В неэмпирических методах вычисление энергии осуществляется без привлечения каких-либо экспериментальных аппроксимаций. Этот тип расчета также часто называют *ab initio* (из первых принципов).

Одним из наиболее классических расчетных методов квантовой химии является метод, предложенный Хартри [119] и усовершенствованный Фоком [118]. В его основе лежит приближение самосогласованного поля (ССП). Идея данного приближения заключается в том, что взаимодействие каждого электрона в атоме с остальными электронами заменяется взаимодействием с усреднённым полем, создаваемым ядром и всеми остальными электронами, то есть, неявно принимается, что движение электронов в молекуле происходит независимо друг

от друга. В таком случае многоэлектронная волновая функция $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ представляется как антисимметризованное произведение одноэлектронных волновых функций $\varphi_i(r_i)$:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = A^{\exists} \prod_{i=1}^n \varphi_i(r_i) \quad (2.8)$$

где A^{\exists} – оператор антисимметризации, $\varphi_i(r_i)$ – одноэлектронная волновая функция электрона i . Для дальнейшего упрощения считается, что функции $\varphi_i(r_i)$ (молекулярные орбитали) являются линейной комбинацией волновых функций, центрированных на ядрах атомов (приближение МО ЛКАО ("Молекулярная Орбиталь – Линейная Комбинация Атомных Орбиталей")):

$$\varphi_i(r) = \sum_{j=1}^m c_{ij} \chi_j(r), \quad (2.9)$$

где c_{ij} – набор коэффициентов разложения молекулярной орбитали $\varphi_i(r)$ по базисным функциям атомной орбитали $\chi_j(r)$. Конкретный вид базисных функций задается пользователем исходя из требований точности и трудоемкости решения определенной задачи.

Строго говоря, в предложенной модели принимается во внимание еще один физический эффект – спиновое состояние электрона. Поскольку каждый электрон характеризуется своим направлением спина, будем считать, что волновая функция отдельного электрона зависит не только от пространственных координат r , но и от спиновой координаты σ . Причем, сделано допущение, что спин и пространственные переменные независимы. Тогда окончательна волновая функция будет представлена как:

$$\varphi_i(r, \sigma) = \varphi_i(r) \eta(\sigma), \quad (2.10)$$

Здесь $\eta(\sigma)$ – волновая функция, определяющая вероятность обнаружить данный электрон i с определенным спином.

В зависимости от рассматриваемой молекулярной системы метод Хартри-Фока требует дальнейшего упрощения. Ограниченный метод Хартри-Фока (ОХФ) используется в случае молекул с закрытой электронной оболочкой, т. е. когда общее число электронов четное и их количество со спином σ_1 равно количеству со спином σ_2 . Как показывают многочисленные исследования, такое предположение выполняется с высокой точностью вблизи равновесного состояния молекулы, т. е. когда электроны всех связей действительно спарены в ковалентные пары. Качество этого приближения ухудшается при растяжении связей и, наконец, нарушается при диссоциации связи, когда электронам энергетически выгоднее находиться в неспаренном состоянии. Для систем, в которых имеются неспаренные электроны, т. е. систем с открытой электронной оболочкой, применяется неограниченный метод Хартри-Фока (НХФ). В данном случае снимается требование на парность электронов и электронные спин-орбитали варьируются независимо. Метод применим для описания дублетных состояний (радикалов), невырожденных

триплетных состояний (несимметричных бирадикалов), однократно возбужденных невырожденных синглетных состояний (например, фотохимически возбужденных молекул).

Одним из главных недостатков НХФ и ОХФ является их принципиальная невозможность получать корректные волновые функции в системах с вырожденными электронными состояниями (т. е. когда в молекуле имеется n орбиталей одинаковой энергии, заселяемых m электронами, причем $1 < m < n-1$), поскольку эти методы являются однодетерминантными (число одноэлектронных волновых функций равно числу электронов, т. е. существует только один способ выбора детерминанта для волновой функции). Также метод ХФ в приближении самосогласованного поля не позволяет учесть корреляционное взаимодействие между электронами на уровне достаточном для определения кинетических и термодинамических параметров.

Несмотря на это, метод Хартри-Фока остается одним из наиболее эффективных и широко-используемых методов расчета квантовой химии. Его точность в большинстве случаев вполне достаточна для получения качественных и полуколичественных результатов о структуре и относительной стабильности молекул. Хотя в настоящее время, метод ХФ практически не применяется для расчета полной электронной энергии в чистом виде, он является неотъемлемой основой более сложных и точных методов, которые позволяют лучше учесть эффекты скоррелированного движения электронов или рассчитывать волновые функции многократно-возбужденных молекул или молекул с вырожденными электронными состояниями. Применение идей метода НХФ так же возможно (и часто используется) и в рамках теории функционала плотности (ТФП).

На данный момент методы, основанные на теории возмущений Меллера-Плессе MP_n [121] и метод связанных кластеров [122] являются наиболее точными односылочными методами. Их сочетание, реализованное в модели CCSD(T) (Coupled Cluster method with Single and Double excitations + MP4 method for Triple excitations) [123], считается «золотым стандартом» квантово-химических расчетов. Точность расчета энергий реакций в большинстве случаев сравнима с точностью лучших экспериментальных методов, где погрешность не превышает 0.1–1 кДж/моль. Для расчета возбужденно-вырожденных поверхностей потенциальной энергии в настоящее время наиболее активно применяются мульти-конфигурационные методы, такие как CASSCF (complete active space self-consistent field) и MCSCF (multi-configuration self-convergence field) [124]. Однако, серьезным недостатком указанных выше методов является очень высокая численная трудоемкость, все еще, как правило, недоступная современным персональным компьютерам.

В этой связи относительно простой подход представляет собой теория функционала плотности, которая позволяет значительно улучшить точность расчета энергии сложных систем,

требуя при этом значительно меньше времени и ресурсов, чем классические *ab initio* методы MPn, CCSD, CI и т. д.

Основное отличие ТФП от классических методов *ab initio* состоит в том, что система описывается не волновой функцией Ψ , а электронной плотностью $\rho(r)$, определяемой как:

$$\rho(r) = \int d\sigma_2 \int d\sigma_3 \dots \int |\Psi|^2 d\sigma_N, \quad (2.11)$$

где, Ψ – многоэлектронная волновая функция, σ_i – совокупность спиновых и пространственных координат электронов. N – число электронов. То есть $\rho(r)$ является функцией, которая дает вероятность обнаружения какого-либо электрона молекулы в r точке.

Практическое применение ТФП – это две теоремы, доказанные Хоэнбергом и Коном в 1964 г [125] и обобщенные затем несколькими авторами. Первая теорема (теорема Хоэнберга-Кона) утверждает, что любое свойство основного состояния данной системы описывается только электронной плотностью $\rho(r)$ (и, таким образом, не требует знания самой волновой функции). Вторая теорема устанавливает вариационный принцип в ТФП: если E_0 – точная энергия основного состояния, то для любой другой электронной плотности ρ , которая может быть и приближением к истинной электронной плотности основного состояния, выполняется соотношение $E[\rho] \geq E_0$.

В соответствие с первой теоремой электронная энергия в ТФП может быть выражена:

$$E(\rho) = T_e(\rho) + V_{en}(\rho) + V_{ee}(\rho), \quad (2.12)$$

где $T_e(\rho)$ – кинетическая энергия электронов, $V_{en}(\rho)$ – потенциальная энергия электронно-ядерных взаимодействий, $V_{ee}(\rho) = V_{Coul}(\rho) + V_{xc}(\rho)$ – энергия межэлектронных взаимодействий, включающая в себя энергию кулоновского взаимодействия электронов $V_{Coul}(\rho)$ и энергию обменно-корреляционного взаимодействия $V_{xc}(\rho)$.

Наиболее простое решение уравнений ТФП осуществляется т. н. методом Кона-Шэма [126], где функционалы $T_e(\rho)$, $V_{en}(\rho)$ и $V_{Coul}(\rho)$ могут быть найдены точно, однако для обменно-корреляционного взаимодействия требуется введение дополнительных приближений, поскольку точного представления функционала $V_{xc}(\rho)$ не известно. Наиболее известными и широко используемыми на данный момент являются функционалы Бекке-Пердью (BP), Бекке-Ли-Янга-Парра (BLYP) и Пердью-Бёрке-Эрнцерхофа (PBE). Часто обменно-корреляционная часть разбивается отдельно на обменную и корреляционную компоненты, причем для каждой используется свой приближенный функционал. Так, в результате, появилось семейство т. н. гибридных функционалов, среди которых наиболее известен B3LYP – функционал, включающий три компоненты обменного функционала (точный Хартри-Фоковский обменный оператор, функционал Бекке и функционал Слейтера), и комбинацию функционалов Ли-Янга-Парра (LYP) в корреляционной части [127,128].

Тот факт, что в ТФП не требуется расчет обменных интегралов, а также не нужны специальные методы уточнения корреляционной энергии, приводит к тому, ТФП имеет превосходное соотношение точности и вычислительных затрат. Это делает метод ТФП исключительно полезным средством квантово-химических исследований. Его использование позволяет рассчитывать на современном персональном компьютере достаточно крупные молекулярные системы (включающие десятки атомов) с затратами, сравнимыми с методом Хартри-Фока, но по точности значительно превосходящими его. Точность ТФП в варианте V3LYP при расчетах структуры молекул, колебательных частот, энергии реакций сравнима с точностью современных чистых *ab initio* методов (погрешности в энергиях, как правило не превышают 1–2 ккал/моль), причем в ряде случаев (например, при расчете колебательных частот), точность функционала V3LYP превосходит все известные неэмпирические методы.

Именно по представленным выше причинам ТФП с V3LYP функционалом была выбрана в данной работе для практически всех квантово-механических расчетов энергетических параметров.

2.1.3 Вывод термодинамической функции

Согласно примененному т. н. адиабатическому приближению, полная электрон-ядерная энергия молекулы $E_{tot}(R) = E_e(R) + E_N(R)$, где $E_e(R)$ – электронная часть энергии, выраженная уравнениями (2.2, 2.4, 2.5), а $E_N(R)$ – энергия ядерного отталкивания, выраженная уравнением (2.6), может быть рассмотрена как потенциальная энергия молекулы, полностью определяемая положением ее ядер R в данный момент времени:

$$U(R) \equiv E_{tot}(R), \quad (2.13)$$

В общем случае функция $U(R)$ представляет собой многомерную поверхность, однозначно определенную координатами R размерности $3N$ (N – число атомов в молекуле). Эта функция также называется поверхностью потенциальной энергии молекулы (ППЭ) и является чрезвычайно полезной при изучении свойств химических соединений. В частности, любая реакция, протекающая с изменением структуры молекулы (т. е. любая реакция за исключением быстрых фотохимических процессов возбуждения или ионизации, которые можно приближенно считать протекающими при одной и той же конфигурации ядер) может быть представлена как кривая, проходящая через совокупность минимумов и седловых точек на ППЭ.

Крайне важными характеристиками ППЭ, позволяющими однозначно определить координаты локальных минимумов и седловых точек, является градиент полной энергии g и матрица вторых производных – матрица Гессе G :

$$g_i(\mathbf{q}) = \frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial q_i}, i = 1, 2, \dots, N_q \quad (2.14)$$

$$G_{ij}(\mathbf{q}) = \frac{\partial^2 U(\mathbf{q})}{\partial q_i \partial q_j}, i, j = 1, 2, \dots, N_q \quad (2.15)$$

где \mathbf{q} – обобщенные координаты, т. е. это любой набор координат, при которых в любой момент времени при любых значения \mathbf{q} можно однозначно определить $3N$ координат рассматриваемой системы.

Вместе с тем, если предположить, что атомы вблизи равновесия совершают гармонические колебания, матрица Гессе после процедуры диагонализации позволяет найти величину циклической частоты ω_i , а затем и колебательных частот атома ν_i :

$$\omega_i^2 = \frac{G_i}{m_{A(i)}}, \quad (2.16)$$

$$\nu_i = \frac{\omega_i}{2\pi}, \quad (2.17)$$

где $m_{A(i)}$ – масса атома A , номер которого связан с координатой i .

Таким образом, после решения приближенной модели уравнения Шредингера (2.1) или уравнения электронной плотности (2.11) и определения на их основе величины полной электрон-ядерной энергии молекулы $E_{tot}(R) = E_e(R) + E_N(R)$, а так же после нахождения колебательных частот, может быть выполнен расчет всех термодинамических характеристик вещества в идеально газовом состоянии.

В приближении идеального газа движение любой молекулы газа может быть представлено в виде совокупности поступательного, вращательного и колебательного движений ядер атомов молекулы, а также движения электронов в ней. Если пренебречь влиянием сил Кориолиса, действующих на колеблющиеся атомы во вращающейся молекуле (что, как правило, оправдано для не очень низких и не очень высоких температур и для большинства достаточно жестких молекул), т. е. предположить независимость вращательного и колебательного движения, энергия молекулы E может быть представлена в виде независимых составляющих:

$$E = E_{tot} + E_{tran} + E_{rot} + E_{vib}, \quad (2.18)$$

Энергия электрон-ядерного взаимодействия E_{tot} , согласно уравнению (2.1) или (2.11) определена ранее. Поступательная энергия движения молекулы как целого определяется ее импульсом p и массой M :

$$E_{tran} = \frac{p^2}{2M}, \quad (2.19)$$

В предположение независимости энергии колебаний от вращения (приближение «жесткий ротатор – гармонический осциллятор»), колебательная составляющая имеет вид:

$$E_{vib} = \sum_{i=1}^{N_{nv}} h\nu_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right), \nu_i = 0, 1, 2, \dots \quad (2.20)$$

где N_{nv} – число нормальных колебаний с частотами ν_i .

Энергия вращения молекулы выражается различным образом для молекул различной симметрии. В общем случае, когда все главные моменты инерции различны, точной формулы вращательной энергии не существует. Приблизительно вращение такой молекулы представляется как совокупность независимых вращений вокруг трех координатных осей, каждое из которых описывается формулой, аналогичной вращению молекулы типа сферического волчка:

$$E_{rot} = B j(j + 1), \quad j = 0, 1, 2 \dots \quad (2.21)$$

где B – вращательная постоянная, зависящий от геометрии и массы молекулы.

Стоит отметить, что молекула является квантовой системой, поэтому каждая компонента энергии в выражении (2.18) квантуется (кроме поступательной), т. е. может принимать только дискретные уровни энергии, определенные соответствующими квантовыми числами. Заселенность доступных электронно-колебательно-вращательных уровней неравномерна, но она подчинена распределению Больцмана:

$$n_i = n_0 e^{-\varepsilon_i/kT}, \quad (2.22)$$

где n – число молекул, возбужденных до уровня i с энергией ε_i ; n_0 – число молекул на нулевом уровне; k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

В таком случае, среднее значение энергии ансамбля молекул, отсчитываемое от низшего электронного уровня, определяется выражением:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_{i=1}^{\infty} g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}, \quad (2.23)$$

где g_i – статистический вес или кратность вырождения i -го уровня энергии.

Таким образом, в расчете на 1 моль вещества внутренняя энергия макроскопического тела U в идеальном газовом состоянии выражается как:

$$U = N_A \langle \varepsilon \rangle, \quad (2.24)$$

где N_A – число Авогадро.

Величина, стоящая в знаменателе (2.23), является важной характеристикой энергетического распределения уровней энергии системы и называется статистической суммой:

$$Q = \sum_{i=1}^{\infty} g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (2.25)$$

Статистическая сумма связана с функцией Гельмгольца системы, поскольку в статистической термодинамике доказывается, что:

$$F = -kT \ln Q \quad (2.26)$$

Или для 1 моля идеального газа:

$$F = -RT \ln Q, \quad (2.27)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Таким образом, вычислив U и F по уравнениям (2.24), (2.27) далее с помощью классических выражений феноменологической термодинамики можно получить взаимосвязь со всеми остальными термодинамическими характеристиками идеального газа при заданной температуре T :

$$H = U + RT \quad (2.28)$$

$$G = F + RT \quad (2.29)$$

$$S = \frac{H - G}{T} \quad (2.30)$$

Как и все функции выше, энтальпия H и свободная энергия Гиббса G в этих формулах отсчитываются от нулевого уровня, соответствующего низшему электронному уровню молекул газа. Энтропия в соответствии с третьим началом термодинамики отсчитывается от уровня $S=0$, соответствующего энтропии вещества при абсолютном нуле.

В конце отметим еще одно полезное соотношение. Поскольку, как уже было предположено выше, вклады отдельных энергий движения аддитивно складываются в соответствии с выражением (2.18), полная статистическая сумма Q может быть представлена как произведение отдельных электронных, колебательных, вращательных и поступательных составляющих:

$$Q = Q_{el} Q_{vib} Q_{rot} Q_{tran} \quad (2.31)$$

Чаще на практике именно это выражение является более удобным, поскольку для представленных величин можно получить отдельные простые замкнутые выражения, что позволяет избежать прямого суммирования всей статистической суммы Q до достижения заданной точности. Величины Q_{el} , Q_{vib} , Q_{rot} и Q_{tran} и полученная на основе Q_{vib} энергия нулевых колебаний E_{ZPE} имеют важное значение как в термодинамическом, так и в кинетическом анализе при применении теории переходного состояния (ТПС) и теории Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса (РРКМ).

2.2. Теоретические подходы, используемые для получения кинетических данных

На современном этапе развития квантово-химических вычислений реакционная способность веществ исследуется на основе моделей взаимодействующих молекул. В таком случае система реагирующих молекул в пространстве обобщенных координат описывается общей ППЭ, которая также, как было показано выше, описывает структуру всех молекул и их

относительное расположение. Тогда химическая реакция рассматривается как движение т. н. фигуративной точки по ППЭ из области координат, соответствующих реагентам в область координат, соответствующих продуктам реакции. Таким образом, расчёт термически равновесных констант скоростей элементарных химических реакций в простейшем случае должен включать в себя следующие обязательные стадии: (1) *ab initio* расчет ППЭ в окрестности исследуемых веществ для идентификации реакций как элементарных процессов; (2) определение колебательных частот и энергетических характеристик исследуемых веществ; (3) применение одной из теоретических моделей для оценки величины элементарной константы скорости.

В настоящее время самой распространенной и обоснованной моделью изучения траектории движения фигуративной точки на ППЭ является кинетическая теория переходного состояния (ТПС) [129]. Эта теория предполагает, что движению точки из долины реагентов в долину продуктов осуществляется через переходное состояние (ПС). Среди ее разновидностей часто используется стандартная теория переходного состояния (СТПС) [129]:

$$k(T) = \chi \vartheta \frac{k_b T}{h} \frac{Q^{TS}}{Q_1 Q_2} \exp\left(-\frac{E_0}{k_b T}\right) \quad (2.32)$$

Здесь $k(T)$ – термическая константа скорости бимолекулярной реакции при температуре T ; Q^{TS} и Q_1, Q_2 – полные статистические суммы для переходного состояния и реагентов, соответственно; E_0 – энергия активации, которая включает поправку на энергию нулевых колебаний к внутренней энергии; k_b – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка, ϑ – число эквивалентных путей реакции; χ – трансмиссионный коэффициент, который учитывает возможную неадиабатичность процесса (возвращение АК в область исходных продуктов) или туннельный эффект (переход в продукты при энергии частиц, меньшей высоты барьера).

Термодинамический эквивалент указанного выше выражения (2.32) для бимолекулярной реакции может быть представлен через термодинамические параметры температуры, давления (T, p) и свободную энергию Гиббса переходного состояния G^{TS} :

$$k(T) = \chi \vartheta \frac{k_b T}{h} \left(\frac{RT}{p}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^{TS}(T, p)}{k_b T}\right) \quad (2.33)$$

Чаще всего поправка на туннелирование необходима при изучении реакций с участием атома водорода. В таком случае значение коэффициента $\chi(T)$ может быть оценено по приближенной формуле Вигнера [130]:

$$\chi(T) = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu^*}{k_b T}\right)^2, \quad (2.34)$$

где ν^* – мнимая частота активированного комплекса. В случае невысоких температур (менее 800 К) целесообразно пользоваться более точным модельным потенциалом Экарта [131], который

определяется как отношение квантово-механической вероятности прохождения барьера к классической вероятности:

$$\chi(T) = \frac{e^{\frac{V_0}{k_b T}}}{k_b T} \int_0^{\infty} P(E) e^{\frac{-E}{k_b T}} dE \quad (2.35)$$

Здесь V_0 – величина активационного барьера; $P(E)$ – квантово-механическая вероятность преодоления барьера частицей с кинетической энергией E , вычисленная в соответствии с аналитическим решением для потенциала Экарта [131].

Наиболее последовательно стандартная теория переходного состояния применима к бимолекулярным реакциям. Более сложные варианты ТПС разработаны и для мономолекулярных реакций. Одной из них является вариационная теория переходного состояния (ВТПС) [129,132]. В соответствии с этой теорией переходный комплекс располагается вариативно (причем физически явно-выраженная седловая точка на ППЭ может даже отсутствовать) вдоль координаты разрываемой связи s . Выражение для обобщенной константы скорости при заданной температуре T определяется в зависимости от координаты реакции по пути минимальной энергии реакции:

$$k(s, T) = \chi^{\vartheta} \frac{k_b T}{h} \frac{Q^{TS}(s, T)}{Q_1(T)} \exp\left(-\frac{E_0(s)}{k_b T}\right) \quad (2.36)$$

Здесь $Q^{TS}(s, T)$ – полная статистическая сумма переходного состояния на пути реакции при координате s ; $Q_1(T)$ – полная статистическая сумма реагента; E_0 – величина энергии активации (включающая поправку на энергию нулевых колебаний) вдоль координаты реакции s . Тогда в соответствии с выражением (2.37) искомая тепловая константа скорости реакции минимизируется по отношению к координате s :

$$k(T) = \min(k(s, T)) \quad (2.37)$$

Однако, в общем случае ТПС не позволяет в полной мере отразить влияние общего давления газа на величину константы скорости мономолекулярной реакции. Строгое обоснование ТПС вообще не подразумевает протекание реакции по первому порядку. Поэтому, чаще всего при изучении мономолекулярных реакций в газовой фазе пользуются теорией Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса (РРКМ) [133,134], основанной на расчете микроканонической константы скорости $k(E)$:

$$k(E) = \frac{\vartheta P(E)}{hN(E)}, \quad (2.38)$$

где ϑ – число эквивалентных путей реакции; $P(E)$ – полное число энергетических уровней переходного состояния с энергией меньше или равной E ; $N(E)$ – плотность энергетических уровней диссоциирующего реагента. Проведя ряд упрощений (см. например [135]), тепловая

константа скорости элементарной химической реакции в зависимости от давления может быть представлена в виде:

$$k(T, p) = \frac{\vartheta}{h} \frac{Q_{ar}^{TS}}{Q_{ar} Q_{vr}} \exp\left(-\frac{E_0}{k_b T}\right) \int_0^\infty \frac{P(E) e^{\frac{-E}{k_b T}}}{1 + k_a/k_{-1}[M]} dE \quad (2.39)$$

Здесь $Q_{a,r}^{TS}$ и Q_{ar} вращательные статистические суммы переходного состояния и реагента, учитывающие только адиабатические вращения. Q_{vr} – статистическая сумма активных степеней свободы (колебаний, кроме нулевых уровней, и не адиабатических вращений); k_a и k_{-1} – константы скорости активации и дезактивации соответственно; $[M]$ – общая концентрация газа.

Расчет k_a основан на предположении квазистационарности концентрации переходного состояния, т. е. предполагается равная вероятность поступательного движения по обоим направлениям по координате реакции:

$$k_a = \frac{\vartheta}{h} \frac{Q_{ar}^{TS}}{Q_{ar}} \frac{P(E)}{N(E)} \quad (2.40)$$

При введенном допущении о независимости колебаний и вращений, число колебательно-вращательных состояний $P(E)$ может быть рассчитано «просто» путем прямого перебора энергий всех состояний. Однако, такой подход реализуем только для небольших молекул, поскольку с увеличением числа колебательных частот и энергий возбуждений $P(E)$ стремительно растет. Поэтому, на практике используется довольно точное приближение Виттена-Рабиновича [136].

Константу скорости дезактивации k_{-1} рассчитывают по теории активных соударений (ТАС) или по ее более современным представлениям, учитывающим также слабые соударения, т. е. такие, при которых молекула не теряет в первом ударе весь избыток энергии. Величину средней энергии, передаваемой при столкновительной дезактивации, обычно оценивают с помощью экспоненциально падающей модели: $\alpha(T) = \alpha_0 \times \left(\frac{T}{T_0}\right)^n$, где $T_0 = 300$ К. Число всех соударений Z_0 оценивают по модели на основе потенциала Леннарда-Джонса, характеризующейся сечением столкновений σ_d и глубиной потенциальной ямы ε потенциала Леннарда-Джонса.

Стоит отметить, что в теории РПКМ присутствует некоторая эмпиричность модели. Это связано с тем, что параметры $\langle \Delta E_d \rangle$, σ_d и ε не могут быть непосредственно определены из квантово-химических расчетов. Для их оценки требуются дополнительные предположения или методологии.

2.3. Расчет термодинамических данных молекул C₃F₇I и C₃H₇I

Поскольку, как отмечалось в Главе 1, термодинамические и кинетические данные для йодсодержащих молекул метанового и этанового ряда относительно хорошо представлены в литературе, дальнейший анализ будет сосредоточен на молекулах пропанового ряда – C₃H₇I и C₃F₇I.

Все необходимые для термодинамического анализа квантово-химические расчеты, как исходных молекул C₃H₇I и C₃F₇I, так и их переходных комплексов, первичных продуктов диссоциации и изомеризации были выполнены в пакете программ Gaussian09 [15]. Поиск оптимизированной геометрии исследуемых компонентов, расчет полной электронной энергии, расчет колебательных частот проводился на одном и том же уровне теории. Для этого использовался B3LYP DFT функционал [127,128] в сочетании с корреляционно-согласованным валентным поляризационным триэкспоненциальным базисным набором для атомов йода, включающим псевдопотенциал для учета влияния остовных электронов в тяжелых атомах *cc-pVTZ-PP* [137,138] и в сочетании с валентным триэкспоненциальным базисным набором, дополненным поляризационными функциями *p*-типа для атомов водорода и *d*-типа для атомов углерода и фтора *6-311G***[139,138].

Ниже, в таблице 2.1, представлена оптимизированная структура исходных молекул 1-йодгептофторпропана *n*-C₃F₇I, 2-йодгептофторпропана *i*-C₃F₇I, и 1-йодпропана *n*-C₃H₇I, 2-йодпропана *i*-C₃H₇I с указанием длин связей. Погрешности в определении геометрических параметров на уровне B3LYP/*cc-pVTZ-PP* оцениваются как не превышающие в среднем 0.030 Å для длин связей и 2° для углов [140].

Таблица 2.1 Оптимизированная геометрическая структура молекул *n*-C₃F₇I, *i*-C₃F₇I, *n*-C₃H₇I и *i*-C₃H₇I на уровне теории B3LYP/*cc-pVTZ-PP* с указанием декартовых координат и длин связей (в Å).

<i>n</i>-C₃F₇I	
	C 0.15862 0.92200 0.29586
	C -1.1520 0.50125 -0.44226
	C -1.94172 -0.6981 0.15750
	I 1.863600 -0.3837 -0.05398
	F -0.08987 0.99633 1.61709
	F 0.481310 2.15322 -0.13887
	F -0.86371 0.21985 -1.73003
	F -1.98757 1.56659 -0.41464
	F -2.42654 -0.38933 1.36232
	F -1.16806 -1.78426 0.26898
	F -2.96333 -0.98627 -0.65435
<i>i</i>-C₃F₇I	

	<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>-1.082542</td><td>-1.301853</td><td>-0.119678</td></tr> <tr><td>C</td><td>-0.424298</td><td>-0.000001</td><td>0.413167</td></tr> <tr><td>C</td><td>-1.082542</td><td>1.301851</td><td>-0.119677</td></tr> <tr><td>F</td><td>-0.987691</td><td>1.383369</td><td>-1.450691</td></tr> <tr><td>F</td><td>-0.489601</td><td>2.370738</td><td>0.422405</td></tr> <tr><td>F</td><td>-2.379861</td><td>1.338937</td><td>0.215675</td></tr> <tr><td>F</td><td>-0.590043</td><td>-0.000002</td><td>1.766958</td></tr> <tr><td>F</td><td>-0.489584</td><td>-2.370738</td><td>0.422382</td></tr> <tr><td>F</td><td>-2.379855</td><td>-1.338949</td><td>0.215697</td></tr> <tr><td>F</td><td>-0.987712</td><td>-1.383355</td><td>-1.450693</td></tr> <tr><td>I</td><td>1.703310</td><td>0.000000</td><td>-0.043745</td></tr> </tbody> </table>	C	-1.082542	-1.301853	-0.119678	C	-0.424298	-0.000001	0.413167	C	-1.082542	1.301851	-0.119677	F	-0.987691	1.383369	-1.450691	F	-0.489601	2.370738	0.422405	F	-2.379861	1.338937	0.215675	F	-0.590043	-0.000002	1.766958	F	-0.489584	-2.370738	0.422382	F	-2.379855	-1.338949	0.215697	F	-0.987712	-1.383355	-1.450693	I	1.703310	0.000000	-0.043745
C	-1.082542	-1.301853	-0.119678																																										
C	-0.424298	-0.000001	0.413167																																										
C	-1.082542	1.301851	-0.119677																																										
F	-0.987691	1.383369	-1.450691																																										
F	-0.489601	2.370738	0.422405																																										
F	-2.379861	1.338937	0.215675																																										
F	-0.590043	-0.000002	1.766958																																										
F	-0.489584	-2.370738	0.422382																																										
F	-2.379855	-1.338949	0.215697																																										
F	-0.987712	-1.383355	-1.450693																																										
I	1.703310	0.000000	-0.043745																																										
n-C₃H₇I																																													
	<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>0.917537</td><td>1.055991</td><td>-0.307992</td></tr> <tr><td>C</td><td>2.137731</td><td>0.472716</td><td>0.388623</td></tr> <tr><td>C</td><td>2.608232</td><td>-0.876749</td><td>-0.155336</td></tr> <tr><td>I</td><td>-0.919996</td><td>-0.094218</td><td>0.017623</td></tr> <tr><td>H</td><td>1.846216</td><td>-1.647155</td><td>-0.016803</td></tr> <tr><td>H</td><td>3.515726</td><td>-1.204671</td><td>0.357348</td></tr> <tr><td>H</td><td>2.832031</td><td>-0.814347</td><td>-1.224745</td></tr> <tr><td>H</td><td>1.947715</td><td>0.403022</td><td>1.463745</td></tr> <tr><td>H</td><td>2.941753</td><td>1.212169</td><td>0.266530</td></tr> <tr><td>H</td><td>0.667125</td><td>2.048375</td><td>0.058879</td></tr> <tr><td>H</td><td>1.028202</td><td>1.084409</td><td>-1.390749</td></tr> </tbody> </table>	C	0.917537	1.055991	-0.307992	C	2.137731	0.472716	0.388623	C	2.608232	-0.876749	-0.155336	I	-0.919996	-0.094218	0.017623	H	1.846216	-1.647155	-0.016803	H	3.515726	-1.204671	0.357348	H	2.832031	-0.814347	-1.224745	H	1.947715	0.403022	1.463745	H	2.941753	1.212169	0.266530	H	0.667125	2.048375	0.058879	H	1.028202	1.084409	-1.390749
C	0.917537	1.055991	-0.307992																																										
C	2.137731	0.472716	0.388623																																										
C	2.608232	-0.876749	-0.155336																																										
I	-0.919996	-0.094218	0.017623																																										
H	1.846216	-1.647155	-0.016803																																										
H	3.515726	-1.204671	0.357348																																										
H	2.832031	-0.814347	-1.224745																																										
H	1.947715	0.403022	1.463745																																										
H	2.941753	1.212169	0.266530																																										
H	0.667125	2.048375	0.058879																																										
H	1.028202	1.084409	-1.390749																																										
i-C₃H₇I																																													
	<table border="1"> <tbody> <tr><td>C</td><td>-1.945506</td><td>-1.273831</td><td>-0.130702</td></tr> <tr><td>C</td><td>-1.318480</td><td>0.000001</td><td>0.413497</td></tr> <tr><td>C</td><td>-1.945514</td><td>1.273828</td><td>-0.130703</td></tr> <tr><td>H</td><td>-1.862605</td><td>1.324305</td><td>-1.218853</td></tr> <tr><td>H</td><td>-1.484595</td><td>2.167721</td><td>0.291174</td></tr> <tr><td>H</td><td>-3.011631</td><td>1.285399</td><td>0.127872</td></tr> <tr><td>H</td><td>-1.323806</td><td>0.000000</td><td>1.502513</td></tr> <tr><td>H</td><td>-1.484553</td><td>-2.167717</td><td>0.291154</td></tr> <tr><td>H</td><td>-3.011616</td><td>-1.285432</td><td>0.127898</td></tr> <tr><td>H</td><td>-1.862625</td><td>-1.324300</td><td>-1.218854</td></tr> <tr><td>I</td><td>0.854687</td><td>0.000001</td><td>-0.015386</td></tr> </tbody> </table>	C	-1.945506	-1.273831	-0.130702	C	-1.318480	0.000001	0.413497	C	-1.945514	1.273828	-0.130703	H	-1.862605	1.324305	-1.218853	H	-1.484595	2.167721	0.291174	H	-3.011631	1.285399	0.127872	H	-1.323806	0.000000	1.502513	H	-1.484553	-2.167717	0.291154	H	-3.011616	-1.285432	0.127898	H	-1.862625	-1.324300	-1.218854	I	0.854687	0.000001	-0.015386
C	-1.945506	-1.273831	-0.130702																																										
C	-1.318480	0.000001	0.413497																																										
C	-1.945514	1.273828	-0.130703																																										
H	-1.862605	1.324305	-1.218853																																										
H	-1.484595	2.167721	0.291174																																										
H	-3.011631	1.285399	0.127872																																										
H	-1.323806	0.000000	1.502513																																										
H	-1.484553	-2.167717	0.291154																																										
H	-3.011616	-1.285432	0.127898																																										
H	-1.862625	-1.324300	-1.218854																																										
I	0.854687	0.000001	-0.015386																																										

При анализе ППЭ систем C_3F_7I и C_3H_7I в локальных минимумах и седловых точках первого порядка проведен полный расчет вращательных постоянных и частот гармонических колебаний, необходимых для учета вклада энергии нулевых колебаний (ЭНК) в полную электронную энергию. Чтобы учесть эффекты ангармоничности колебаний и приблизиться к так называемой «кинетической точности» *ab initio* расчетов, колебательные частоты были нормированы на величину $f_{\text{vib}} = 0.97$, рекомендованную Национальным Институтом Стандартов и Технологий NIST [140]. Пример выходных данных расчета вращательных констант и колебательных частот представлен в таблице 2.2 и 2.3.

Таблица 2.2. Наборы гармонических колебательных частот реагентов, продуктов и переходных (TS) состояний, оптимизированных на уровне теории B3LYP/cc-pVTZ-PP. Мнимые частоты в переходных состояниях отмечены символом «i». Величина частот колебаний приведена без учета коэффициента пропорциональности $f_{\text{vib}} = 0.97$ [140].

Вещество	ν / cm^{-1}
n-C ₃ F ₇ I	22.60 68.19 116.17 155.14 221.99 247.27 259.50 277.58 307.22 324.92 348.61 399.35 456.35 529.99 580.85 619.27 652.28 743.71 870.15 1030.68 1117.76 1136.42 1174.68 1211.14 1220.77 1245.38 1332.72
i-C ₃ F ₇ I	33.17 72.4 128.31 144.39 179.12 252.57 253.46 283.87 299.31 325.44 343.67 463.91 531.82 537.18 558.89 609.64 706.03 745.43 893.66 955.39 1114.00 1157.49 1187.95 1221.74 1237.04 1264.39 1273.22
TS1 (n-C ₃ F ₇ I=i-C ₃ F ₇ I)	i826.24 28.90 103.22 116.92 148.53 182.35 191.90 245.53 286.19 302.33 347.24 356.83 368.84 386.06 508.05 540.49 601.53 642.51 662.80 768.81 1026.53 1199.10 1208.18 236.71 1340.24 1438.34 1563.54
n-C ₃ H ₇ I	118.24 188.41 267.23 384.68 499.50 770.20 823.32 885.99 1023.45 1046.10 1086.74 1214.95 1225.01 1308.09 1377.43 1417.49 1474.50 1478.55 1500.87 1507.52 2995.24 3027.98 3055.18 3090.13 3094.24 3101.75 3156.05
i-C ₃ H ₇ I	242.56 243.18 257.18 276.31 395.37 484.00 880.01 942.50 954.07 1032.65 1134.3 1167.84 1228.75 1357.07 1406.99 1421.98 1480.58 1487.06 1493.380 1506.26 3009.45 3015.82 3079.79 3080.54 3101.83 3116.78 3124.84
TS1 (n-C ₃ H ₇ I=i-C ₃ H ₇ I)	i1373.63 91.53 118.09 158.48 231.95 414.63 544.72 880.88 946.03 964.31 1037.22 1134.04 1172.42 1198.08 1297.36 1385.82 1424.19 1462.87 1484.52 1533.75 1825.43 3035.58 3096.79 3132.27 3170.70 3185.90 3285.08
n-C ₃ F ₇	32.87 66.04 144.23 207.81 218.83 265.34 321.92 345.48 378.47 449.67 527.49 565.28 604.37 626.60 723.68 776.24 1011.06 1092.31 1165.76 1208.48 1216.35 1281.36 1342.31 1360.61
n-C ₃ H ₇	114.51 247.87 371.94 483.63 755.72 880.79 922.79 1051.83 1083.32 1171.73 1268.96 1360.40 1409.61 1463.69 1468.52 1499.38 1506.04 2918.32 3010.62 3024.30 3085.88 3092.09 3130.45 3231.49
C ₃ H ₆	205.25 425.19 591.33 923.95 941.61 948.29 1029.77 1070.92 1189.1 1327.06 1408.4 1448.76 1480.75 1494.96 1712.99 3012.32 3055.75 3091.65 3120.31 3127.52 3207.78
HI	2316.61
TS2 (n-C ₃ H ₇ I=n-C ₃ H ₆ +HI)	i1171.33 95.08 172.69 206.32 278.64 397.49 520.31 784.82 909.72 948.19 1003.99 1086.67 1175.04 1211.28 1259.15 1370.02 1419.60 1459.63 1490.52 1502.09 1622.90 3037.32 3093.02 3103.27 3119.19 3157.18 3259.82

Таблица 2.3. Вращательные постоянные реагентов, продуктов и переходных состояний, оптимизированных на уровне теории B3LYP/cc-pVTZ-PP.

Вещество	$A / \text{см}^{-1}$	$B / \text{см}^{-1}$	$C / \text{см}^{-1}$
n-C ₃ F ₇ I	0.03896	0.01595	0.01439
i-C ₃ F ₇ I	0.03091	0.02070	0.01592
TS1 (n-C ₃ F ₇ I=i-C ₃ F ₇ I)	0.03252	0.01862	0.01510
n-C ₃ H ₇ I	0.35629	0.05726	0.05211
i-C ₃ H ₇ I	0.26660	0.07087	0.05911
TS1 (n-C ₃ H ₇ I=i-C ₃ H ₇ I)	0.29746	0.04735	0.04283
n-C ₃ F ₇	0.06562	0.03715	0.03257
n-C ₃ H ₇	1.09938	0.29777	0.25860
C ₃ H ₆	1.56805	0.30961	0.27151
HI	6.41323		
TS2 (n-C ₃ H ₇ I=n-C ₃ H ₆ +HI)	0.31744	0.04211	0.03893

Исходя из представленных выше данных, такие термодинамические функции молекулярных компонентов как энтропия $S(T)$, изобарная теплоемкость $C_p(T)$ и энтальпия образования ΔH_f были рассчитаны для широкого диапазона температур (от 200 до 5000 К). Все расчеты выполнены в программах KiSThEP [16], GPOP [17]. Целевая точность таких расчетов для энтальпии образования или энтальпии реакции оценивается приблизительно как 4–8 кДж/моль. Максимальные погрешности для алифатических соединений при использовании крупных базисных наборов в сочетании с B3LYP функционалом лежат в пределах 12–16 кДж/моль [141]. По показателю среднего абсолютного отклонения метод B3LYP уступает лишь композитным методам G3 и G4, в которых данная величина составляет 4.7 и 3.5 кДж/моль, кДж/моль, соответственно (на основе сравнения с 454 экспериментальными значениями энергии в различных углеродных соединениях). Аналогичный вывод был получен в работе Райса и его соавторов [142]. Однако, крупные атомы (как, например, йод), обладающие большим количеством внутренних (остовных) электронов, ухудшают общую точность квантово-химических вычислений. Эту проблему пытаются решить введением в базисные наборы соответствующих псевдопотенциалов, что позволяет более корректно учитывать корреляционное влияние. Но тем не менее, исходя из вышеуказанных причин, на основании рекомендаций [143] максимальную абсолютную погрешность энергии в данной работе решено оценивать как ± 12 -16 кДж/моль.

Стандартная энтальпия образования ΔH_f^0 рассчитывалась методом атомизации [144]. Согласно этому методу, энтальпия образования молекулы при 0 К, $\Delta H_f^0(M, 0 \text{ К})$ определяется как

разница между экспериментально определенными энтальпиями образования атомов молекулы в газовой фазе $\Delta H_f^0(A, 0 \text{ K})$ и *ab initio* рассчитанными энтальпиями атомизации молекулы $H_{ai}^0(M, 0 \text{ K})$ и входящих в нее атомов $H_{ai}^0(A, 0 \text{ K})$:

$$\Delta H_f^0(M, 0 \text{ K}) = \sum \Delta H_f^0(A, 0 \text{ K}) - \left[\sum H_{ai}^0(A, 0 \text{ K}) - H_{ai}^0(M, 0 \text{ K}) \right] \quad (2.41)$$

Необходимые данные по энтальпиям образования атомов были заимствованы из различных термодинамических справочников. Для атомов С, Н, F, I энтальпии образования соответственно равны $\Delta H_f^0(\text{C}, 0 \text{ K}) = 711.40 \pm 0.05$ кДж/моль [145,146,147], $\Delta H_f^0(\text{H}, 0 \text{ K}) = 216.02 \pm 0.01$ кДж/моль [148], $\Delta H_f^0(\text{F}, 0 \text{ K}) = 77.28 \pm 0.06$ кДж/моль [148], $\Delta H_f^0(\text{I}, 0 \text{ K}) = 107.16 \pm 0.01$ кДж/моль [149].

При расчете стандартной энтальпия образования молекулы при температуре 298.15 К ΔH_f^0 , к энтальпии образования молекулы при 0 К, $\Delta H_f^0(M, 0 \text{ K})$ добавляется поправочный коэффициент $H_{corr} = H_f^0(298.15 \text{ K}) - H_f^0(0 \text{ K})$, учитывающий термокоррекцию энтальпии атомов (А) и молекулы (М):

$$\Delta H_f^0 = \Delta H_f^0(M, 0 \text{ K}) + H_{corr}(M) - \sum H_{corr}(A) \quad (2.42)$$

Тепловые поправки энтальпии H_{corr} для атомов либо берутся из термодинамических справочников, либо, вместе с коэффициентом термокоррекции для молекулы, определяются на основании квантово-химического расчета. В данном случае значения $H_f^0(298.15 \text{ K}) - H_f^0(0 \text{ K})$ для атома С, равное 1.05 кДж/моль [148], для Н – 4.23 кДж/моль [148], для F – 4.39 кДж/моль [148], для I – 6.60 кДж/моль [149] заимствованы из литературных данных, а значения для молекул п-С₃F₇I (30.62 кДж/моль), i-С₃F₇I (30.40 кДж/моль), п-С₃H₇I (17.22 кДж/моль) и i-С₃H₇I (17.43 кДж/моль) получены из собственных расчетов.

Как результат, индивидуальные термодинамические функции молекул п-С₃F₇I, i-С₃F₇I, п-С₃H₇I, i-С₃H₇I сведены в таблицы 2.4 и 2.5. На графиках 2.1–2.3 также представлены температурные зависимости соответствующих функций и проведено сравнение с имеющимися литературными данными. Как уже отмечалось, наиболее доступные сведения по молекуле С₃H₇I представлены в термодинамической базе данных идеальных газов Бурката [77]. Они получены в результате расчета на уровне теории ВЗLYP с базисом 6-311G* (базисный набор Попла), который, как правило, чуть менее точен, чем аналогичные по размеру базисные наборы Даннинга серии cc-pVXZ (X=2-5), используемые в этой диссертационной работе. В целом определенные выше термодинамические функции оказались близки по абсолютным значениям к справочным данным Бурката [77]. Относительная погрешность между расчетами не превышала 2.5 % для $C_p(T)$ и $S(T)$. Исключения составляет лишь изобарная теплоемкость i-С₃H₇I и энтропия п-С₃H₇I. В первом случае различие доходит до 7 Дж/моль·К по абсолютной величине, что соответствует 3.6% относительной погрешности, во втором случае несоответствие достигает 29 Дж/моль·К или 7.3%. К тому же в расчете [77] даже при 5000 К изобарная теплоемкость молекулы i-С₃H₇I все

еще достаточно отлична от предельно возможной для идеального газа, что не наблюдалось у вещества $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$. Для нелинейных молекул, напомним, этот предел составляет $C_p(\infty)=(3N-2)\cdot R$ или 257.74 Дж/моль·К в случае 11-ти атомных соединений. Имеющиеся экспериментальные данные по теплоемкости и энтропии также указывают на то, что результаты вычислений на уровне теории B3LYP/сс-pVTZ-PP лучше согласуются с экспериментом, нежели B3LYP расчеты Бурката с базисом 6-311G*. Это наглядно продемонстрировано в таблице 2.5. С другой стороны, величина стандартной энтальпии образования ΔH_f^0 как для молекулы $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, так и для молекулы $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ оказывается значительно ближе к экспериментальной именно в справочных данных Бурката [77]. По нашим представлениям это отклонение не связано напрямую с тем, что вычисления ΔH_f^0 на уровне B3LYP/6-311G* точнее, чем B3LYP/сс-pVTZ-PP, поскольку остальные термодинамические функции лучше предсказываются именно последним базисом. Отличное соответствие ΔH_f^0 у Бурката может быть вызвано использованием иных (например, полностью расчетных) поправок на термокоррекцию энтальпии атомов H_{corr} , либо использованием дополнительной эмпирической поправки на энергию взаимодействия C-I или H-I атомов в молекуле [150] («bond-additive correction»). Так как в базе данных идеальных газов [77] процедура получения термодинамических функций представлена ограниченно, точная причина продемонстрированных в расчетах стандартной энтальпии образования различий остается открытой. В рамках данной диссертационной работы дополнительных эмпирических поправок на энергию взаимодействия не вводилось и тем не менее, полученное значение ΔH_f^0 находится в диапазоне указанной выше неопределенности, а соответствие изобарной теплоемкости и энтропии при сравнении с экспериментом улучшено.

Таблица 2.4 Величина стандартной энтальпии образования ΔH_f^0 , теплоемкости при постоянном давлении $C_p(T)$ и энтропии $S(T)$ молекул $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$.

Вещество	ΔH_f^0 , кДж/моль	T, K (сверху); $C_p(T)$, Дж/моль·К (снизу)							
		298	400	600	800	1000	1200	1600	2000
$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$	-1332.9	160.5	185.3	215.5	231.1	239.7	244.8	250.2	252.9
		T, K (сверху); $S(T)$, Дж/моль·К (снизу)							
		447.9	498.7	580.3	644.6	697.2	741.4	812.7	868.6
		298	400	600	800	1000	1200	1600	2000
		443.4	494.0	575.3	639.6	692.2	736.4	807.6	863.8
$i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$	-1361.1	T, K (сверху); $C_p(T)$, Дж/моль·К (снизу)							
		159.5	184.6	215.2	231.0	239.6	244.7	250.2	252.8
		T, K (сверху); $S(T)$, Дж/моль·К (снизу)							
		298	400	600	800	1000	1200	1600	2000
		443.4	494.0	575.3	639.6	692.2	736.4	807.6	863.8

Таблица 2.5 Величина стандартной энтальпии образования ΔH_f^0 , теплоемкости при постоянном давлении $C_p(T)$ и энтропии $S(T)$ молекул n-C₃H₇I и i-C₃H₇I. В некоторых строках показаны имеющиеся экспериментальные данные с указанием источника и расчетные данные Бурката [77] (отмечены символом «Б*»).

Вещество	ΔH_f^0 , кДж/моль	T, K (сверху); $C_p(T)$, Дж/моль·К (снизу)								
		298	400	600	800	1200	1600	2000		
n-C ₃ H ₇ I	-15.7 -29.7/[99] -30.9/[100] -30.4/[102] -29.7/[95] -34.0/[103] -30.0/[104] -30.2/Б*	86.1	107.6	143.2	168.9	202.2	221.2	232.3		
		88.7/[99]	109.6/[100]							
		88.3/[100]								
		94.5/Б*								
		T, K (сверху); $S(T)$, Дж/моль·К (снизу)								
		298	400	600	800	1200	1600	2000		
i-C ₃ H ₇ I	-21.2 -39.8/[99] -39.5/[100] -40.4/[102] -41.3/[95] -45.0/[103] -40.3/[104] -40.9/Б*	88.9	109.6	144.0	169.3	202.4	221.3	232.4		
		86.7/[99]	111.4/[100]							
		90.8/[100]								
		91.3/Б*								
		T, K (сверху); $S(T)$, Дж/моль·К (снизу)								
		298	400	600	800	1200	1600	2000		
i-C ₃ H ₇ I	-21.2 -39.8/[99] -39.5/[100] -40.4/[102] -41.3/[95] -45.0/[103] -40.3/[104] -40.9/Б*	325.2	354.2	405.5	450.6	526.1	587.2	637.9		
		330.8/[99]	354.2/[100]							
		325.0/[100]								
		335.2/Б*								
		T, K (сверху); $S(T)$, Дж/моль·К (снизу)								
		298	400	600	800	1200	1600	2000		

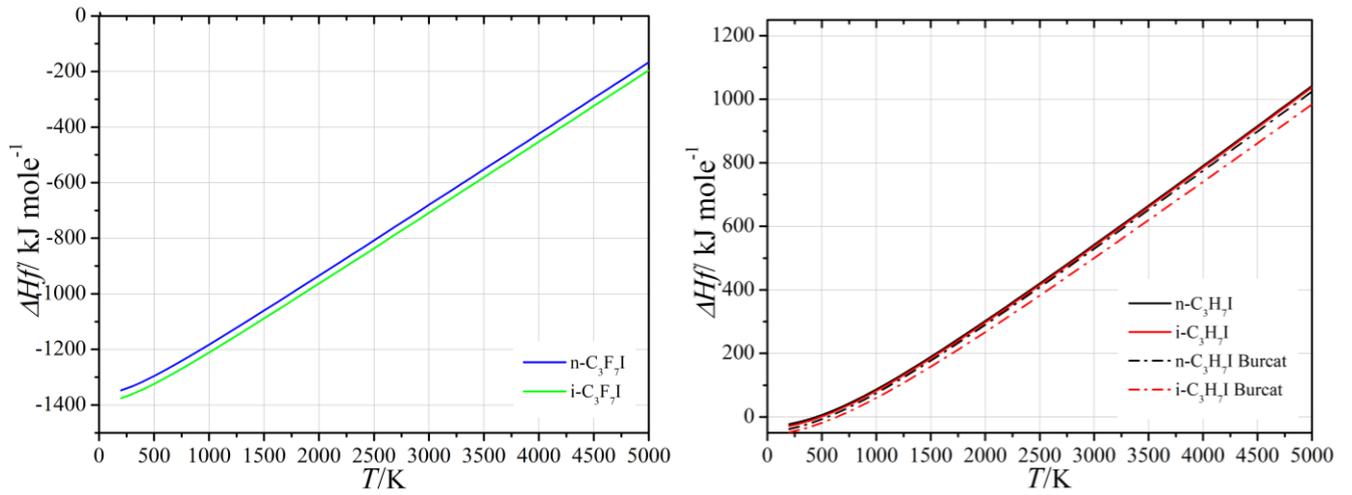


Рисунок 2.1. Температурная зависимость энтальпии образования молекул C₃F₇I (слева) и C₃H₇I (справа).

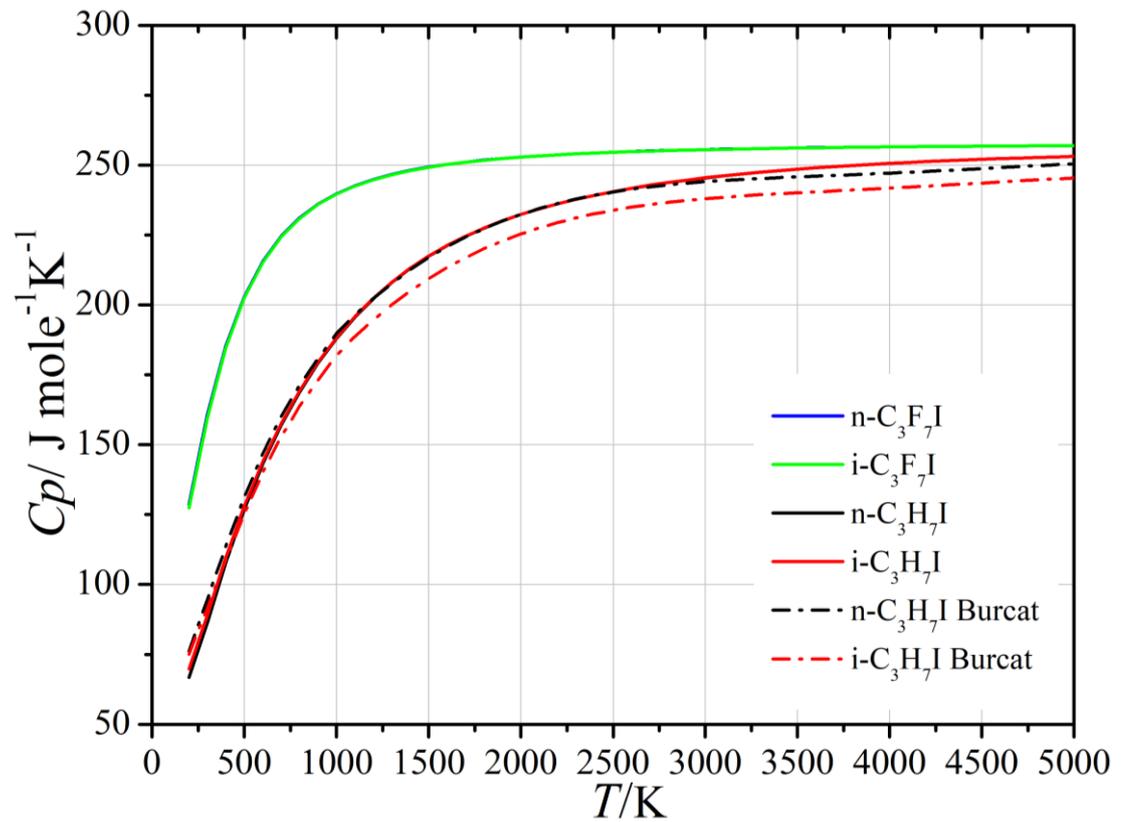


Рисунок 2.2. Температурная зависимость изобарной теплоемкости молекул C₃F₇I и C₃H₇I.

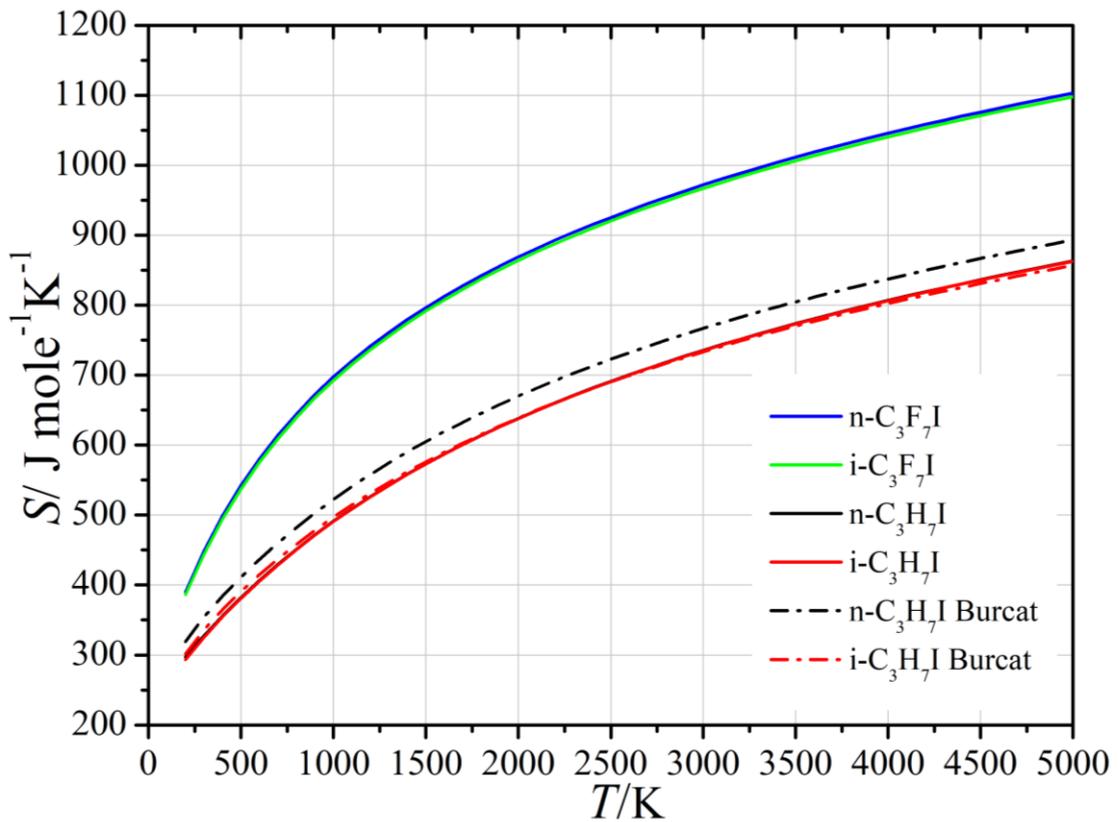


Рисунок 2.3. Температурная зависимость энтропии молекул C_3F_7I и C_3H_7I .

Дополнительно была проведена процедура аппроксимации полученных данных в виде стандартного семи-параметрического полинома NASA:

$$\frac{C_p(T)}{R} = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 \quad (2.42)$$

$$\frac{H(T)}{RT} = a_0 + \frac{a_1T}{2} + \frac{a_2T^2}{3} + \frac{a_3T^3}{4} + \frac{a_4T^4}{5} + \frac{a_5}{T} \quad (2.43)$$

$$\frac{S(T)}{R} = a_0 \ln T + a_1T + \frac{a_2T^2}{2} + \frac{a_3T^3}{3} + \frac{a_4T^4}{4} + a_6 \quad (2.44)$$

Впервые предложенный в 1961 году Железником и Гордоном [151] метод одновременной регрессии термодинамических функций позволяет выразить различные термодинамические свойства вещества в виде единого набора полиномиальных коэффициентов. Данная форма представления оказалась очень удобной, поэтому в настоящее время чаще всего используется в современных расчетных программных комплексах (н-р «Chemkin» [23], «OpenSMOKE» [152] и др.). В итоге значения коэффициентов уравнений (2.42–2.44) представлены в таблице 2.6 для двух диапазонов температур.

Таблица 2.6 Семи-параметрические коэффициенты полиномов по форме NASA для низкого и высокого температурного диапазона.

Вещество	Температурный диапазон	$a_0 - a_6$ коэффициенты
n-C ₃ F ₇ I	200–1000 К	3.70616974E+00, 7.47172736E-02, -8.92122003E-05, 5.06378968E-08, -1.10139004E-11, -1.64046347E+05, 1.40046066E+01
	1000–5000 К	2.30873854E+01, 9.05693221E-03, -4.05115887E-06, 8.00053931E-10, -5.79732108E-14, -1.68716130E+05, -8.29226348E+01
i-C ₃ F ₇ I	200–1000 К	3.59120618E+00, 7.39826857E-02, -8.57026925E-05, 4.60371836E-08, -9.08476250E-12, -1.67390298E+05, 1.42201880E+01
	1000–5000 К	2.30440820E+01, 9.10666458E-03, -4.07320125E-06, 8.04356861E-10, -5.82817450E-14, -1.72112084E+05, -8.32732537E+01
n-C ₃ H ₇ I	200–1000 К	4.68838502E+00, 7.29646003E-03, 6.18992178E-05, -8.62258031E-08, 3.49699602E-11, -3.97453368E+03, 8.39913414E+00
	1000–5000 К	7.38222258E+00, 2.28460822E-02, -9.16789394E-06, 1.68382868E-09, -1.16019557E-13, -5.71435706E+03, -1.07570184E+01
i-C ₃ H ₇ I	200–1000 К	4.78205399E+00, 1.06992489E-02, 4.91114615E-05, -7.05333530E-08, 2.85957761E-11, -4.75307299E+03, 7.04493526E+00
	1000–5000 К	7.49258055E+00, 2.27137069E-02, -9.10791227E-06, 1.67197604E-09, -1.15163733E-13, -6.37351492E+03, -1.14741980E+01

2.4 Термохимия реакций диссоциации и изомеризации молекул C₃F₇I и C₃H₇I

После расчета электронной плотности, включающей поправки энергии нулевых колебаний стало возможным построение схематической диаграммы поверхностей потенциальной энергии возможных путей реакций диссоциации и изомеризации молекул C₃F₇I и C₃H₇I. Как можно видеть на рисунке 2.4, энергетически наиболее выгодным являются состояния обоих веществ в виде изо-молекул. Тем не менее, реакции свободной изомеризации, очевидно, являются крайне медленными ввиду очень высокоэнергетического переходного состояния TS1. Однако, в некоторых случаях (например, при хранении на ярком свете) нормальные молекулы C₃F₇I и C₃H₇I все-таки стабилизируют дополнительно (например, медью).

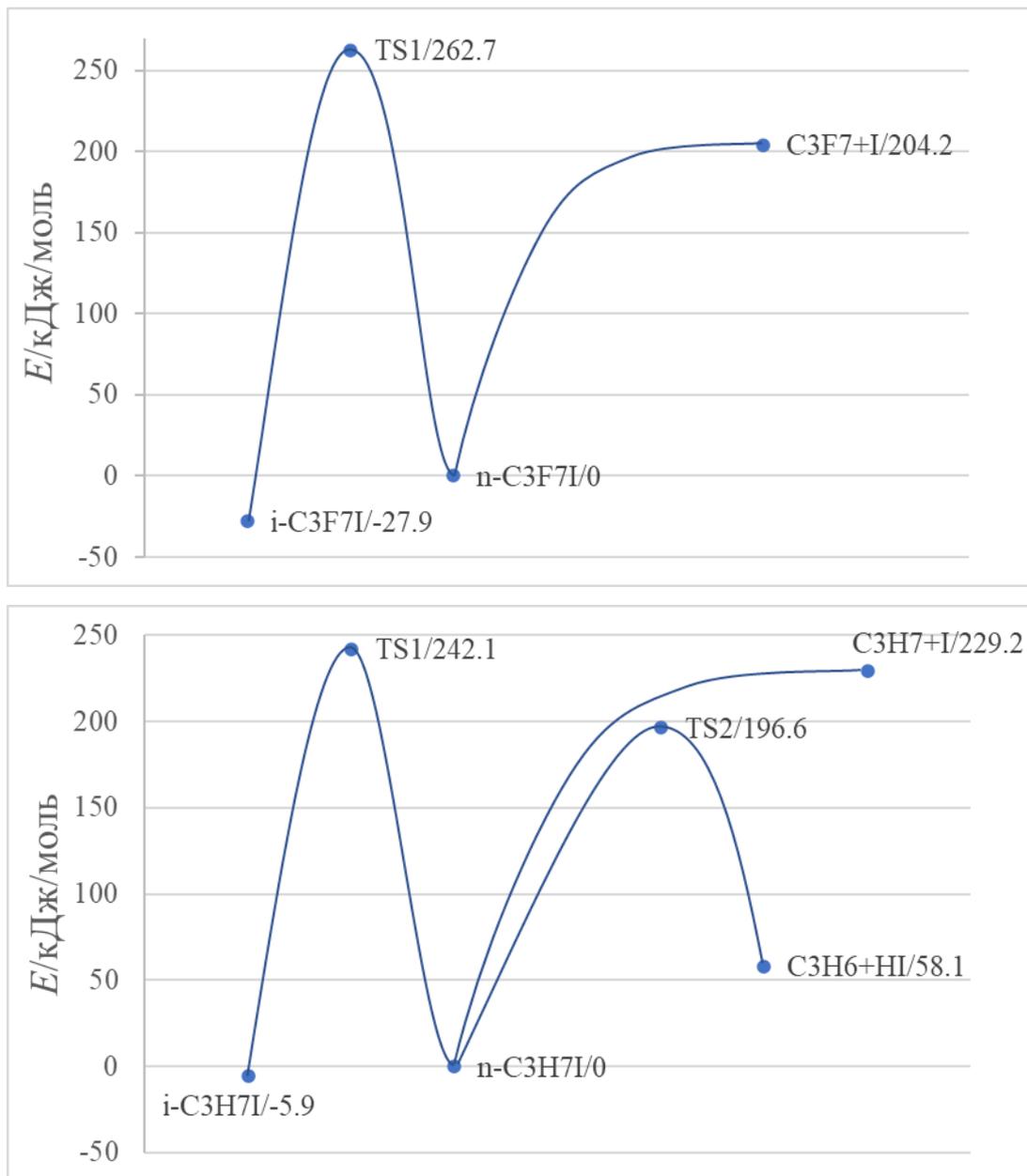


Рисунок 2.4. Схематическая диаграмма ППЭ реакций диссоциации и изомеризации молекул C_3F_7I (сверху) и C_3H_7I (снизу) с указанием относительной энергии реагентов, продуктов и переходных состояний (в кДж/моль).

На основе представленной диаграммы, используя рассчитанные ранее термодинамические функции, выполнен расчет энтальпии элементарных реакций диссоциации и изомеризации молекул C_3F_7I и C_3H_7I . Приведенные в таблице 2.7 результаты расчета были сопоставлены с имеющимися литературными данными, полученными как на основе экспериментальных измерений, так и исходя из теоретических оценок. Можно отметить, что все рассчитанные величины лежат в пределах заявленной погрешности. Причем максимальное отклонение по абсолютной величине в большинстве случаев существенно меньше указанных 12 кДж/моль. Например, сравнение с самыми последними справочными данными [94,95,96] по

энтальпии реакции изомеризации $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I} = n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I} + \text{I}$ показывает расхождение, не превышающее 4 кДж/моль. Все это еще раз подтверждает корректность выполненных в рамках данной работы квантово-химических вычислений.

Таблица 2.7 Стандартная энтальпия реакций ΔH_r^0 , кДж/моль, рассчитанная на уровне теории B3LYP/сс-pVTZ-PP и сравнение ее с имеющимися литературными данными.

Реакция	B3LYP/сс-pVTZ-PP	Литературные данные/метод
$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I} = i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$	-28.1±12	Нет данных
$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I} = n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I} + \text{I}$	206.5±12	215±2.9/эксперимент [90] 212±2/эксперимент [91]
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I} = i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$	-5.7±12	-8.6/эксперимент [100] -12. ± 4.2/ эксп-теор. оценка [101]
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I} = n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I} + \text{I}$	233.9±12	~180/эксперимент [74] 209,4/эксперимент [85] 236.8±4,2/ эксперимент [94] 234.9/ эксперимент [95] 238.0/ эксперимент [96] 229.1/ оценка из РРКМ расчета [97]
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I} = n\text{-C}_3\text{H}_6 + \text{HI}$	62.9±12	нет данных

И наконец, исходя из полученных данных интересно получить равновесное распределение концентрации *n* и *i*-молекул $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$. Для этого на основании рассчитанной энергии Гиббса ΔG^0 , была получена величина константы равновесия K_{eq} для реакций $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I} = i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I} = i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ (K_{eq1} и K_{eq2} соответственно):

$$K_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0(T, p)}{RT}\right) \quad (2.45)$$

В результате полученных данных $K_{eq1}=4.98 \cdot 10^4$ и $K_{eq2}=7.84$ определено соотношение равновесных концентраций при стандартных условиях: $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}/i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}=2 \cdot 10^{-5}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}=0.128$.

2.5 Выводы к главе 2

Используя современные методы квантово-химических вычислений на уровне теории функционала электронной плотности, были определены все необходимые для последующего термодинамического расчета параметры исходных молекул $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$, $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, их продуктов и переходных комплексов. Среди них – оптимизированная геометрия, частоты гармонических колебаний, вращательные постоянные, полная электронная энергия, энергия нулевых колебаний и т. д. На основании этих данных построена схематичная диаграмма поверхностей потенциальных энергий для исследованных йодированных углеводородов, а также определена стандартная энтальпия реакций их диссоциации и изомеризации.

Результаты квантово-химических расчетов также позволили получить термодинамические свойства молекул $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$, $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ в приближении идеального газа. Энтальпия образования, энтропия и изобарная теплоемкость рассчитаны в широком диапазоне температур от 200 до 5000 К. Стандартная энтальпия образования определялась методом атомизации. И как результат, все термодинамические функции были аппроксимированы в виде стандартных семи-параметрических полиномов NASA, которые удобны в практическом использовании.

Глава 3. Исследование кинетики диссоциации йодсодержащих хладонов

3.1 Экспериментальная установка

3.1.1 Теоретические основы проведения ударно-трубного эксперимента

Ударная труба (УТ) является удобным инструментом в исследованиях физико-химических процессов, протекающих в газах, так как с ее помощью легко варьировать и надежно контролировать такие параметры как давление, температуру и концентрацию исследуемых веществ. Ударная труба стандартной конструкции по существу является устройством (рисунок 3.1 а), состоящим из камеры высокого давления (КВД) и камеры низкого давления (КНД), разделенных между собой диафрагмой. Из-за воздействия перепада давлений происходит внезапный разрыв диафрагмы, разделяющей толкающий и толкаемый газы, в результате чего в камере низкого давления формируется волна сжатия, которая, быстро увеличивая свою крутизну, образует фронт ударной волны. Одновременно с этим в противоположном направлении по камере высокого давления движется волна разрежения. Фронт этой волны в толкающем газе распространяется со скоростью звука, при этом давление падает плавно, а не скачкообразно, как во фронте ударной волны. Образуется так называемый веер волн разрежения. Толкаемый и толкающий газ имеют область соприкосновения на «контактной поверхности», которая быстро движется вдоль ударной трубы за ударной волной. Схема распространения фронта ударной волны, контактной поверхности и волны разрежения, а также распределение температуры и давления приведены на рисунке 3.1.

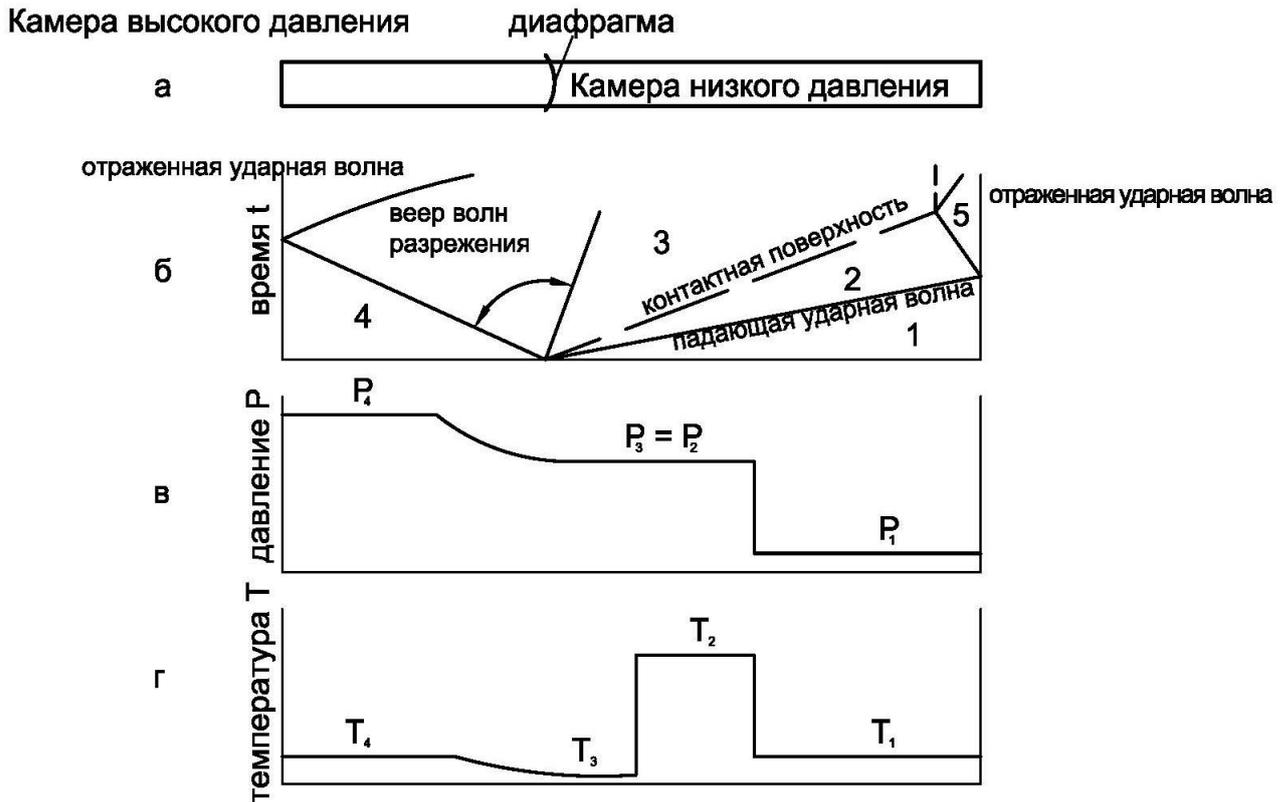


Рисунок 3.1. а - простейшая ударная труба; б - x, t-диаграмма, на которой представлена схема распространения ударной волны, «веер» разрежения и контактная поверхность, разделяющая толкающий и толкаемый газ; в - распределение давления газа по трубе в некоторый момент времени t; г - распределение температуры в некоторый момент времени t.

Параметры невозмущенного газа в камере низкого давления в литературе принято обозначать индексом 1, параметры газа между фронтом падающей ударной волны и контактной поверхностью обозначаются индексом 2. Области газа, находящейся между контактной поверхностью и веером волн разрежения, приписывается индекс 3, а начальным параметрам газа в камере высокого давления - индекс 4. Когда ударная волна отразится от торца ударной трубы, произойдет дальнейшее повышение температуры и давления газа. Параметры газа за отраженной ударной волной обозначаются индексом 5.

Расчет параметров за УВ производился в рамках одномерной газодинамической модели без учета протекания химических реакций, т. к. исследовались смеси, сильно разбавленные инертным газом. Влияние неидеальности из-за существования межмолекулярных сил в экспериментальном диапазоне температур и давлений в реальном газе незначительно [153], поэтому для расчетов применялось термическое уравнение состояния идеального газа Менделеева-Клапейрона:

$$p = \rho RT, \quad (3.1)$$

где p – давление газа, ρ – плотность газа, R – газовая постоянная смеси, T – температура газа.

Вместе с тем при переходе через ударную волну должны выполняться общие законы сохранения массы, импульса и энергии. Рассматривая поток газа через единицу площади фронта, который считается покоящимся, можно написать:

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 \quad (3.2)$$

$$p_1 + \rho_1 u_1^2 = p_2 + \rho_2 u_2^2 \quad (3.3)$$

$$H_1 + \frac{u_1^2}{2} = H_2 + \frac{u_2^2}{2} \quad (3.4)$$

где u – скорость газа относительно системы координат, связанной с фронтом ударной волны, H – удельная энтальпия газа. Индексом «1» и «2» отмечены начальные и конечные параметры исследуемого газа. Уравнение (3.4) записано в предположении отсутствия теплообмена за фронтом ударной волны. Это предположение полностью оправдано, так как продолжительность течения газа в большинстве ударных труб обычно ограничено несколькими миллисекундами, и потери энергии вследствие теплопроводности в течение такого отрезка времени незначительны. Излучательная способность газа невелика, поэтому потери энергии на излучение также пренебрежимо малы. Если вязкостью газа можно пренебречь, то отсутствует и конвективный теплообмен со стенками трубы. Значения температуры T_1 и T_2 связаны с величинами энтальпии H_1 и H_2 , поскольку по определению:

$$H = E + RT, \quad (3.5)$$

где E – внутренняя энергия газа. Вместе с тем для энтальпии идеального газа справедливы соотношения:

$$H = C_p T \quad (3.6)$$

$$E = C_v T \quad (3.7)$$

где C_p – удельная теплоемкость газа при постоянном давлении, C_v – удельная теплоемкость газа при постоянном объеме. Все параметры состояния до фронта ударной волны (в области 1) считаются известными, так как они легко контролируются измерительными инструментами. Газ в КНД, по которому распространяется ударная волна, в лабораторной системе координат покоится, таким образом, скорость u_1 (скорость газа относительно системы координат, связанной с фронтом ударной волны) равна скорости распространения фронта ударной волны. Скорость падающей ударной волны (ПУВ) измеряется экспериментально. В таком случае в системе уравнений (3.1–3.4) остается четыре неизвестных параметра: P_2 , ρ_2 , T_2 , u_2 .

Для удобства проведения расчета также дополнительно вводят следующие физические параметры: показатель адиабаты γ :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (3.8)$$

и число Маха M :

$$M = \frac{u}{a} \quad (3.9)$$

где a – скорость звука в среде.

Если с помощью уравнений (3.5–3.7) выразить энтальпию через температуру, то из системы уравнений сохранения (3.2–3.4) можно получить следующие соотношения для расчета давления, плотности газа и температуры за фронтом ПУВ через первоначальные параметры газа:

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{(\gamma + 1)M_1^2}{2 + M_1^2(\gamma - 1)} \quad (3.10)$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1} \quad (3.11)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{(\gamma M_1^2 - \frac{\gamma - 1}{2})(M_1^2 \frac{\gamma - 1}{2} + 1)}{(\frac{\gamma + 1}{2})^2 M_1^2} \quad (3.12)$$

Как можно определить из уравнений (3.10–3.12), давление, температура и скорость газа после прохождения скачка сжатия неограниченно возрастают при увеличении интенсивности скачка. В это же время плотность газа возрастает лишь в конечное число раз, сколь бы ни была велика интенсивность скачка. Количественно увеличение плотности зависит от молекулярных свойств среды.

Первичная, или падающая, ударная волна, достигнув торца ударной трубы, отражается от него и распространяется по газу, уже нагретому падающей волной. Это приводит к дальнейшему повышению температуры, давления и плотности газа. Уравнения состояния (3.1) и сохранения (3.2–3.4) по-прежнему справедливы для данных условий. Из последних также следует, что, если до прихода ПУВ газ имеет нулевую скорость в системе координат, связанной с трубой, то после прохождения через него отраженной ударной волны, он также будет находиться в состоянии покоя относительно стенок ударной трубы. Это обстоятельство иногда бывает чрезвычайно полезно, так как дает возможность проводить наблюдения над фиксированной группой молекул в течение всего времени дополнительного сжатия и нагрева. Рассмотрев нормальное отражение ПУВ от торца ударной трубы, аналогично с предыдущими вычислениями, давление и температуру газа за отраженной ударной волной (ОУВ) через число Маха ПУВ и начальные значения давления и температуры можно рассчитать по соотношениям:

$$\frac{p_5}{p_1} = \left\{ \frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1} \right\} \left\{ \frac{(3\gamma - 1)M_1^2 - 2(\gamma - 1)}{(\gamma - 1)M_1^2 + 2} \right\} \quad (3.13)$$

$$\frac{T_5}{T_1} = \frac{\{2(\gamma - 1)M_1^2 + (3 - \gamma)\}\{3\gamma - 1\}M_1^2 - 2(\gamma - 1)}{(\gamma + 1)^2 M_1^2} \quad (3.14)$$

Таким образом, параметры состояния в области 5 определены однозначно.

Стоит рассмотреть еще связь интенсивности ударной волны (или ее числа Маха) с начальным соотношением давлений газа на диафрагме. Для идеальных газов это выражение было впервые получено Реслером, Лином и Кантровицем [154]:

$$\frac{p_4}{p_1} = \frac{2\gamma_1 M_1^2 - (\gamma_1 - 1)}{(\gamma_1 + 1)} \left\{ 1 - \frac{(\gamma_4 - 1)a_1}{(\gamma_1 + 1)a_4} \left(M_1 - \frac{1}{M_1} \right) \right\}^{-\frac{2\gamma_4}{\gamma_4 - 1}} \quad (3.15)$$

Из соотношения вытекают два важных следствия, которые более подробно проанализированы в книге Гейдона и Герла [153]: 1) Наиболее интенсивная волна получается при $p_4/p_1 \rightarrow \infty$. В таком случае значение числа Маха стремится к соотношению $\frac{(\gamma_1 + 1)a_4}{(\gamma_1 - 1)a_1}$. 2) Для заданных значений p_4 и p_1 интенсивность ударной волны, распространяющейся в толкаемом газе, зависит от отношения удельных теплоемкостей и скорости звука в газе высокого давления. Именно поэтому чаще всего для создания сильных ударных волн в качестве толкающих газов применяются легкие газы с максимальной скоростью звука – водород и гелий. Поднимая температуру толкающего газа, также можно увеличить скорость звука в нем и, следовательно, интенсивность ударной волны. С этой целью в некоторых ударных трубах (в том числе и на установке «НЕФРИТ» ОИВТ РАН) предусмотрены устройства для подогрева толкающего газа.

3.1.2 Теоретические основы метода АРАС

Спектральные методы исследования широко используются для изучения веществ, их свойств и различных процессов. Эти методы связаны по своей природе с процессами поглощения или испускания электромагнитного излучения в результате переходов между квантованными энергетическими уровнями. Метод атомно резонансной абсорбционной спектроскопии (АРАС) основан на измерении поглощения атомарным паром монохроматического излучения, энергия кванта $h\nu$ которого соответствует резонансному переходу в атомах определяемого элемента.

И в эмиссионных, и в абсорбционных методах спектрального анализа о концентрациях определяемого элемента судят по интенсивности электромагнитного излучения. Однако, если в эмиссионной спектроскопии возникновение анализируемого сигнала обусловлено переходом электрона с возбужденного энергетического уровня на нижележащий уровень с испусканием кванта электромагнитного излучения, то в абсорбционных методах измеряется ослабление светового потока, вызванное поглощением кванта и переходом атома на возбужденный уровень:

$$M + h\nu = M^* \quad (3.16)$$

Из этого следует одно важное достоинство: абсорбционные спектры содержат значительно меньшее число интенсивных линий. Поскольку даже при температурах более 3000 °С заселенность возбужденных уровней ничтожно мала, в спектрах поглощения атомов

проявляются только резонансные линии, связанные с переходом электрона с основного состояния. Таким образом, абсорбционные измерения в резонансных линиях являются удобным инструментом для получения непосредственной информации о полной концентрации исследуемых атомов.

В аналитическую практику метод АРАС был введен благодаря работам австралийского физика Алана Уолша в середине 50-х годов прошлого века, хотя теоретические предпосылки для создания данного метода были известны уже в конце XIX века. При помощи АРАС можно проводить качественный и количественный анализ элементного состава вещества, так как для каждого элемента характерен свой уникальный набор энергий и интенсивностей переходов между электронными уровнями в атоме.

Методы количественного анализа основаны на законе светопоглощения, сформулированном Бугером-Ламбертом-Бером:

$$I = I_0 e^{-\sigma L [C]} \quad (3.17)$$

Основными параметрами фотометрического определения являются длина волны λ , при которой производится измерение, пропускание $T = I/I_0$, оптическая плотность A и концентрация исследуемого компонента C . Существенное влияние оказывают также различные химические факторы, связанные с полнотой и условиями протекания реакции, концентрацией других веществ, их устойчивостью и т. д. Величина оптической плотности A в условиях оптически тонких слоев линейно связана с концентрацией поглощающих C частиц и толщиной поглощающего слоя L :

$$A = \sigma LC \quad (3.18)$$

где σ – коэффициент поглощения. В большинстве случаев этот коэффициент является эмпирической величиной, поскольку зависит от многих факторов и остается постоянным только в определенных условиях.

Для успешного измерения поглощения на атомных линиях необходимо также выполнение следующих условий, сформулированных А. Уолшем [155].

1. Частоты для линии поглощения, соответствующие максимальному поглощению атомных паров исследуемого элемента, и линии излучения, соответствующие длине волны максимальной интенсивности излучения селективного источника света, должны совпадать.
2. Полуширина линии поглощения атомных паров должна быть много больше полуширины просвечивающей линии испускания селективного источника света.

Если не выполнено первое условие, то практически атомная абсорбция не происходит. При невыполнении второго условия резко ухудшается чувствительность анализа.

В случае использования абсорбционной спектроскопии с линейчатым источником излучения, оба условия, как правило, выполняются автоматически, поскольку высокое спектральное

разрешение обеспечивается самим источником излучения, который излучает спектр анализируемого вещества в виде линий, более узких, чем линии поглощения.

В отличие от атомарных линий молекулярные полосы реже используются в абсорбционной спектроскопии для идентификации молекул или радикалов, поскольку они имеют гораздо более сложную спектральную структуру, являющуюся суперпозицией отдельных электронно-колебательно-вращательных переходов. Тем не менее, несмотря на сложности, применение ряда упрощающих моделей позволяет использовать метод, названный молекулярной резонансной абсорбционной спектроскопией (МРАС), для измерения концентрации многих некрупных (до 4–5 атомов) молекулярных соединений.

3.1.3 Реализация эксперимента на стенде «НЕФРИТ»

Все экспериментальные исследования были проведены на установке «НЕФРИТ» в лаборатории «№ 19 – Неравновесных процессов» Объединенного института высоких температур Российской академии наук. Установка «НЕФРИТ» состоит из высоковакуумной ударной трубы стандартной конструкции, системы откачки, системы смешения исследуемых компонентов и диагностирующего оборудования. Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 3.2.

Кинетическая ударная труба представляет собой герметичный цилиндрический канал из нержавеющей стали с внутренним диаметром 107 мм и общей длиной 930 см. Камера низкого давления длиной 660 см отделена от камеры высокого давления длиной 270 см диафрагмой. В зависимости от необходимого перепада давления в качестве диафрагм использовалась отожженная алюминиевая или медная фольга толщиной 170 и 80 мкм, соответственно. В качестве толкающего газа использовался гелий с чистотой 99.99%, который из баллона 3 подавался в КВД (рис.3.1). Для лучшей воспроизводимости экспериментов самопроизвольный прорыв диафрагм контролировался с помощью четырехлепесткового стального ножа, установленного во фланце КНД.

Перед проведением эксперимента КНД и КВД откачивались одновременно безмасляным спиральным форвакуумным насосом (ФН) до давления $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ мбар, затем КНД переключалась на финишную откачку турбомолекулярным насосом (ТМН), в результате чего давление в ней опускалось до $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ мбар. Натекание в УТ составляло не более $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ мбар/мин. При необходимости, для уменьшения дегазации внутренних поверхностей, в процессе откачки мог осуществляться прогрев всех стенок УТ до температуры 50⁰С. Глубина откачки

контролировалась 3 вакуумметрами с различным диапазоном измерений, показания с которых выводились на 6-канальный монитор управления Pfeiffer Vacuum TPG-256A.

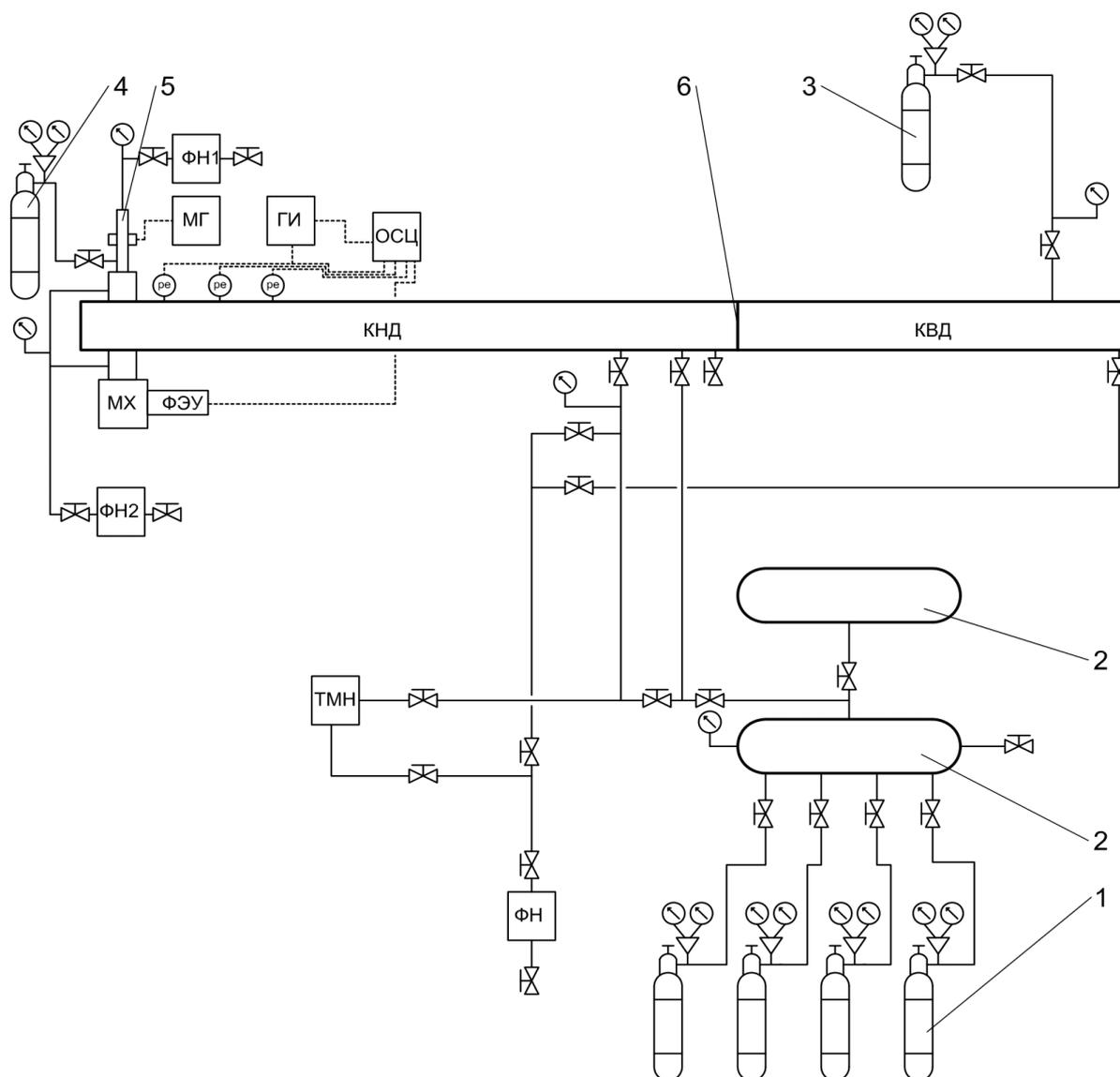


Рисунок 3.2. Схема установки «Нефрит». 1,3,4 - газовые баллоны; 2 - бак смешивающей установки; 5 - проточная кварцевая трубка (ПКТ); 6 - диафрагма; ФН - форвакуумный насос; pe - пьезоэлектрические датчики давления; ТМН - турбомолекулярный насос; МХ – монохроматор; ФЭУ - фотоэлектронный умножитель; МГ - высокочастотный микроволновый генератор; ГИ - генератор импульсов; ОСЦ - осциллограф

Все исследуемые смеси приготовлены в 60-литровом смешивающем баке из нержавеющей стали. Этот бак также предварительно откачивали ТМН до давления $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ мбар. При составлении смесей из газовых компонентов их объемная доля контролировалась двумя электронными вакуумметрами, которые также выведены на монитор управления Pfeiffer Vacuum

TRG-256A. Если один из компонентов исследуемой смеси при нормальных условиях являлся веществом в жидком состоянии, то требуемое количество этого вещества вводилось в смесевой бак через специальный клапан с помощью микрошприца для хроматографических исследований. Используемые шприцы имели разный объем от 1 до 10 μl . Дальнейшее разбавление смеси уже могло быть выполнено с помощью электронных вакуумметров, аналогично первому способу. Перед каждым этапом разбавления смесь выдерживалась в смесевом баке минимум 3 часа для ее полной гомогенизации. Вследствие высокой чувствительности атомной резонансной абсорбционной спектроскопии к различным примесям, при создании исследуемых смесей использовались только сверхчистые компоненты: в рамках диссертационной работы это аргон с чистотой 99.9999% (производства Linde Gas Rus), CF_3I с чистотой 99%, $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ с чистотой 99% (оба производства P&M Invest) и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ с чистотой 99% (производства Sigma-Aldrich). Дальнейшей очистки не проводилось.

Непосредственно перед экспериментом требуемое количество исследуемой смеси под контролем вакуумметра подавалось из смесевого бака 2 в КНД, и сразу после осуществлялась быстрая подача толкающего газа 3 в КВД. В результате этого происходил разрыв диафрагмы.

Расчет всех необходимых параметров за падающей и отраженной ударными волнами осуществлялся в одномерном приближении уравнений газовой динамики на основе приведенных ранее соотношений (3.10–3.15). Начальная температура исследуемых газовых смесей T_1 принималась равной комнатной и контролировалась цифровым термометром. Давление налива в КНД p_1 измерялось одним из двух электронных вакуумметров, с подходящей шкалой. Скорость падающей ударной волны измерялась экспериментально с помощью трех пьезоэлектрических датчиков давления РСВ 113В26. Установленные в торцевой части КНД на равном друг от друга расстояниях в 435 мм, они регистрировали время прохождения ударной волны с точностью 0.5 мкс. По показаниям времени при известном расстоянии между датчиками рассчитывалась усредненная скорость. Неопределенность скорости была оценена как 0.2%, что соответствует погрешности температуры менее 0.4% или 5–15 К. Время наблюдения в условиях эксперимента составляло около 1 мс и было ограничено приходом возмущений от фронта контактной поверхности.

Наблюдение за протекающими в УТ реакционными процессами проводилось с использованием метода атомно резонансной абсорбционной спектроскопии. Более подробная схема реализации этого метода на установке «НЕФРИТ» представлена на рисунке 3.3. Для экспериментальных измерений абсорбционного сигнала в вакуумном УФ и УФ спектре УТ была оснащена четырьмя окнами MgF_2 , прозрачными в диапазоне от 110 нм до 7.5 мкм. Окна диаметром 9 мм были расположены на расстоянии 15 или 35 мм от торца УТ. Это расстояние регулировалось толщиной используемого фланца. В этом же сечении установлен еще один

дополнительный датчик давления РСВ 113В26, который регистрировал момент прихода фронта падающей и отраженной ударной волны и используется для запуска осциллографов.

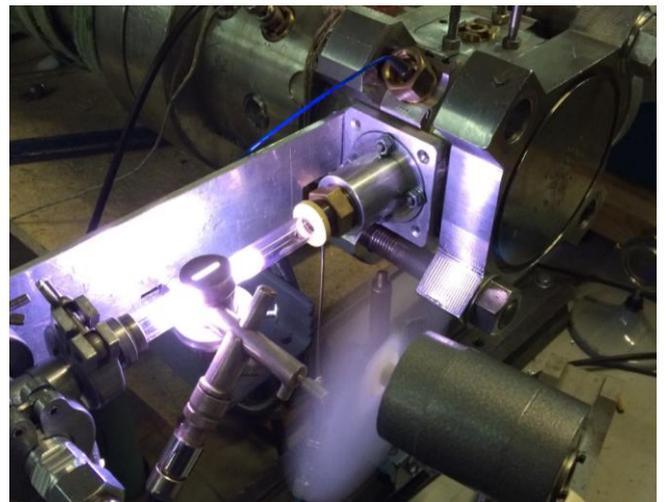
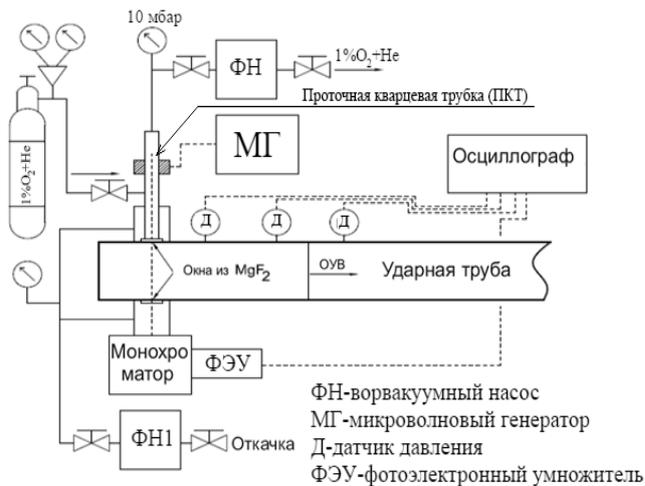
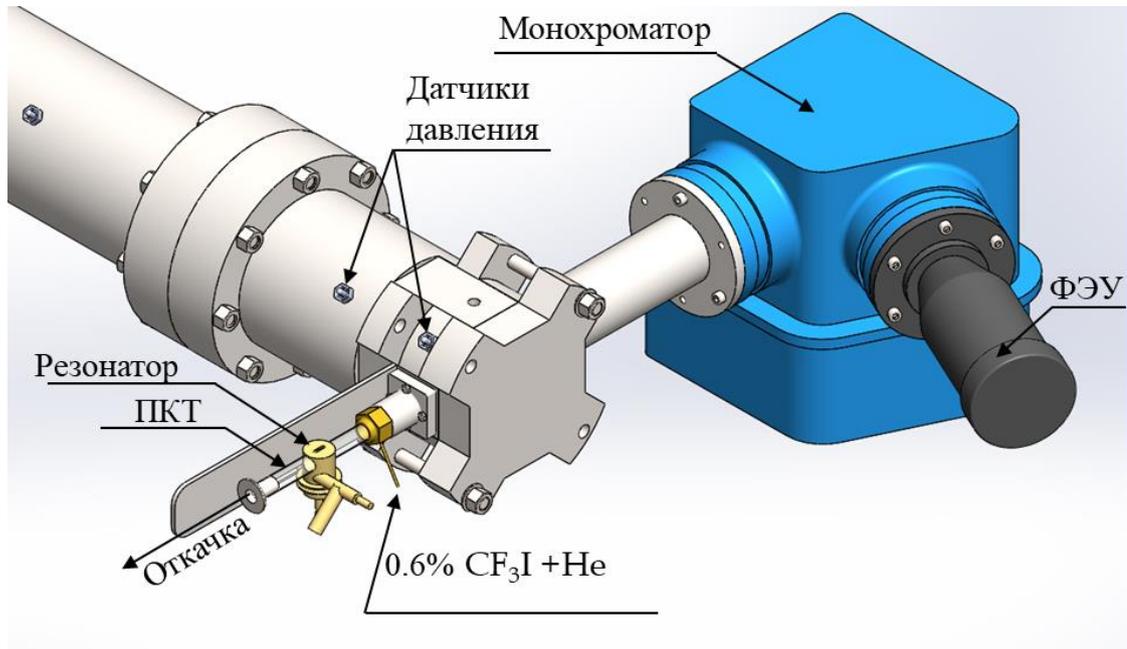


Рисунок 3.3. Верхний и нижний левый – схема реализации метода АРАС на установке «НЕФРИТ»; нижний правый – фотография ПКТ в рабочем режиме.

Зондирующее излучение для АРАС метода генерировалось в проходящем через проточную кварцевую трубку (ПКТ) газе с помощью твердотельного высокочастотного микроволнового генератора Sairem GMS-200 с частотой 2.45 ГГц. Для этого использовалась микроволновая антенна, установленная вокруг ПКТ, диаметр которой 10 мм, и подключенная к генератору. В результате этого в трубке генерировался индуктивно связанный разряд низкого давления. Рабочая мощность генератора составляла 60 Вт, а максимально допустимая - 120 Вт. Для защиты ПКТ от температурного расширения установка оснащена системой воздушного

охлаждения. Требуемый в ПКТ газовый поток через впаянную трубку непрерывно подавался из газового баллона с предварительно составленной смесью. Давление смеси контролировалось манометром и в случае необходимости корректировалось форвакуумным насосом. В данных исследованиях использовалась смесь, содержащая 0.4% CF_3I в He при рабочем давлении в ПКТ 5-7 мбар.

Под действием микроволнового разряда смесь в ПКТ диссоциировала, образующиеся атомы йода возбуждались и начинали излучать на соответствующих атомарных линиях, создавая в результате необходимый для исследования линейчатый эмиссионный спектр требуемого вещества. Чтобы избежать потерь УФ-излучения на поглощение в атмосфере, пространство между окном ударной трубы и окном ПКТ было заключено в вакуумный тракт, воздух из которого предварительно откачивался форвакуумным насосом до давления $5 \cdot 10^{-2}$ мбар. Излучение из ПКТ, пройдя через сечение УТ, попадало на вакуумный монохроматор Acton VM-502, подсоединенный к противоположному окну ударной трубы. По аналогичным соображениям и сам монохроматор и вакуумный тракт между монохроматором и окном ударной трубы откачивался тем же форвакуумным насосом. Ширина входной и выходной щелей монохроматора составляла 30 мкм, что соответствовало спектральному разрешению 1,2 нм. Далее вырезанное монохроматическое излучение регистрировалось фотоэлектронным умножителем ПМТ-181 с диапазоном чувствительности 112–830 нм. Рабочее напряжение фотоумножителя варьировалось от 1350 до 1700 В. Эти параметры подбирались опытным путем, так чтобы отношение сигнал / шум было не менее 100–150.

Все сигналы с ФЭУ и датчиков давления регистрировались на осциллографах (ОСЦ) «Tektronix» и «Leroy». Запуск осциллографов производился одновременно путем синхронизации с генератором импульсов (ГИ) «BNC», на который поступал сигнал от одного из датчиков давления, когда тот регистрировал приход фронта падающей или отраженной ударной волны.

Метод АРАС, реализованный в сочетании с источником излучения с индивидуальным линейчатым эмиссионным спектром, является одним из наиболее чувствительных и прецизионных методов измерения малых концентраций различных атомов. Главным преимуществом такой реализации является то, что условия Уолша [155], как правило, выполняются по умолчанию. В этом случае для постановки измерений не требуется монохроматор высокого разрешения, что делает метод относительно доступным. Однако, существует и главный недостаток, заключающийся в том, что обычно требуется отдельно составленная газовая смесь для каждого исследуемого элемента.

3.1.4 Калибровка АРАС измерений на линии атомарного йода

Чтобы использовать АРАС измерения в изучении кинетики элементарных химических реакций, необходимо иметь возможность корректно переводить непосредственно измеряемые в эксперименте абсорбционные временные профили исследуемого вещества в соответствующие концентрационные профили. Так как в реальных системах атомы находятся в неидеальных условиях и постоянно подвергаются воздействию каких-либо внешних сил (доплеровское уширение, ударное уширение и т. п.), форма спектральной линии, полученная при излучении атомарного йода в лампе в условиях данной экспериментальной схемы, известна лишь приблизительно. К тому же остаются слишком различными условия излучения в ПКТ и условия поглощения этого же излучения исследуемым веществом в объеме УТ, что может приводить к остаточному паразитному излучению и сказываться на выполнении правил Уолша [155]. Поэтому, для учета всех описанных явлений, необходимо проведение калибровочных экспериментов.

Сначала с помощью монохроматора в диапазоне 176–186 нм был получен спектр ПКТ, через которую пропускалась смесь, содержащая 0.4% CF_3I в He . В результате диссоциации йодтрифторметана в трубке, регистрировалось несколько линий, относящихся к продуктам распада. Из рисунка 3.4 можно видеть, что наиболее интенсивная линия приходилась на длину волны 183.0 нм, которая соответствовала резонансному переходу атомарного йода ($^4P_{5/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$) [156]. Именно эта линия была выбрана для всех дальнейших экспериментальных исследований кинетики мономолекулярной диссоциации CF_3I , $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$, проводимых в рамках диссертационной работы.

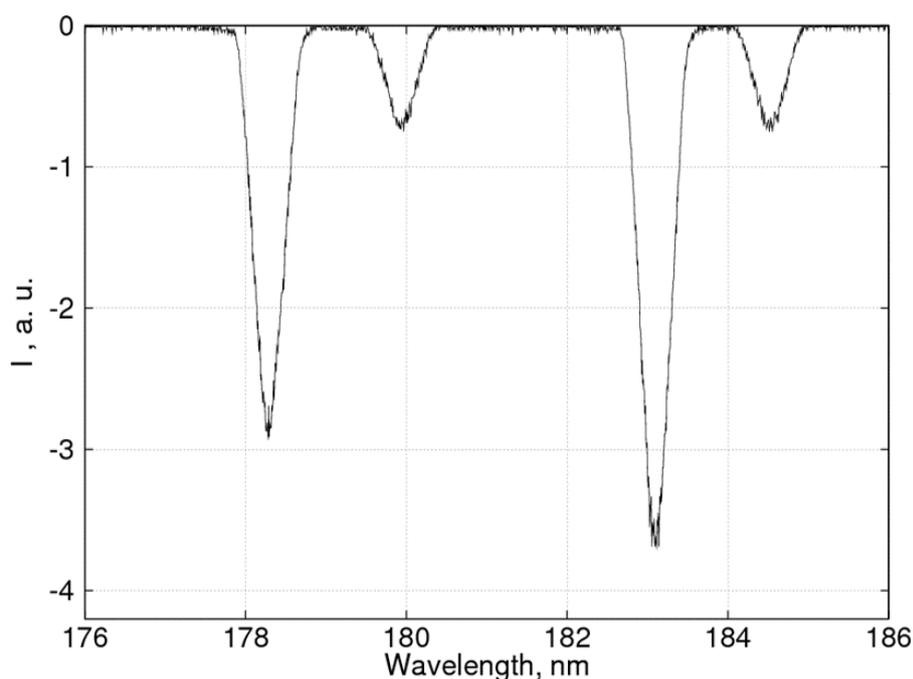


Рисунок 3.4. Спектральные линии излучения ПКТ со смесью 0.4% CF_3I в He .

Далее на выбранной длине волны 183.0 нм проведена серия калибровочных экспериментов. Эксперименты проводились преимущественно в смеси CF_3I в Ar за падающей и отраженной ударными волнами в диапазоне температур 1300–2000 К, давлении от 0.27 до 3.2 бар и относительной концентрации CF_3I от 0.063 ppm до 8 ppm. Йодтрифторметан был выбран в качестве калибровочного источника атомарного йода по причине того, что кинетика его первичной диссоциации не имеет разветвлений и ранее была относительно изучена [157,158]. Из литературы известно, что при температурах выше 1300 К он успевает полностью диссоциировать за характерное время эксперимента (1 мс). Поскольку реакция диссоциации $\text{CF}_3\text{I} + \text{Ar} = \text{CF}_3 + \text{I} + \text{Ar}$ протекает очень быстро, а реакция рекомбинации атомарного йода $\text{I} + \text{I} + \text{Ar} = \text{I}_2 + \text{Ar}$ и другая вторичная кинетика несущественны из-за применения в экспериментах сильноразбавленных смесей, можно с достаточной точностью считать, что весь йод за отраженной или падающей ударной волной находится в атомарной форме и его концентрация равна начальной концентрации CF_3I .

Представленная на рисунке 3.5 типичная осциллограмма поглощения демонстрирует быстрое падение уровня сигнала излучения от ПКТ, связанное с появлением атомов I в результате распада йодтрифторметана CF_3I . Менее чем через 100 мкс величина сигнала выходит на стационарный уровень, что говорит о полной диссоциации CF_3I . Измеряя этот уровень поглощения и сопоставляя его с рассчитанным значением концентрации атомов I в текущем эксперименте, была построена калибровочная кривая. Она представлена на рисунке 3.7.

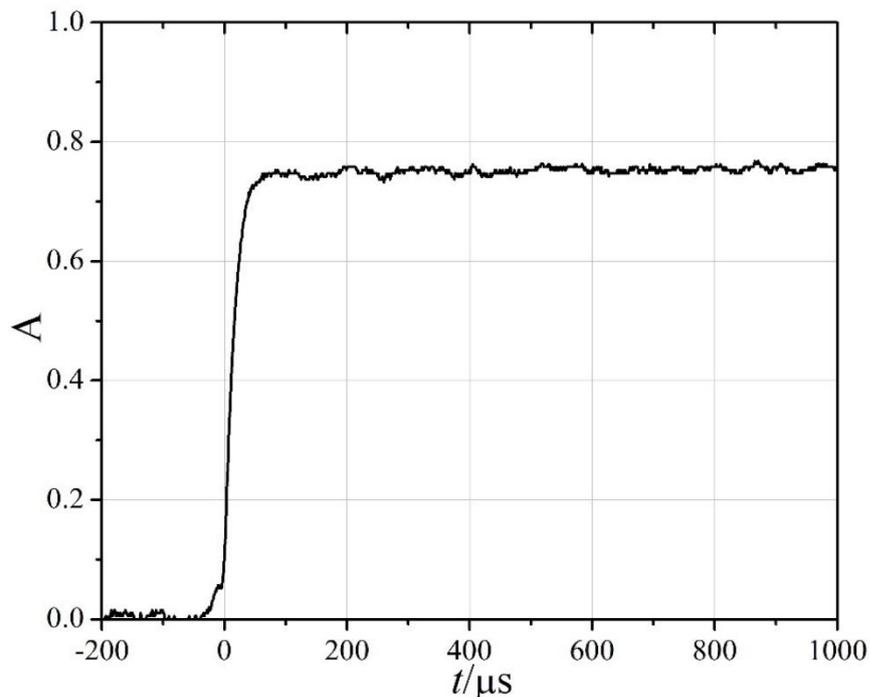


Рисунок 3.5. Абсорбционный профиль поглощения атомарного йода на линии 183.0 нм в смеси 2 ppm CF_3I + Ar. $T_5=2030$ К, $p_5=2.63$ бар.

Вместе с тем дополнительно была оценена возможность использования смесей $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ в Ar и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ в Ar в качестве калибровочных. В данном случае температурный диапазон выбран аналогичным калибровочным измерениям в смеси $\text{CF}_3\text{I} + \text{Ar}$. Он покрывал 1300–2200 К. Давление соответствовало 2.6–3.3 бар, поскольку эксперименты проводились только за отраженными ударными волнами. Относительная концентрация для $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ варьировалась от 0.06 ppm до 2 ppm, а для $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ – от 0.8 до 1.1 ppm. Как видно из рисунка 3.6, полученные абсорбционные профили в данном диапазоне температур практически идентичны профилям, полученным в смесях $\text{CF}_3\text{I} + \text{Ar}$. Уровень поглощения в них был также замерен в предположении полной диссоциации $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ в Ar и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ в Ar и добавлен на калибровочную кривую (рисунок 3.7). Поскольку все калибровочные точки вне зависимости от смеси, легли на единую калибровочную зависимость, можно однозначно заключить, что не только CF_3I , но и $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ полностью распадаются при температурах выше 1300 К.

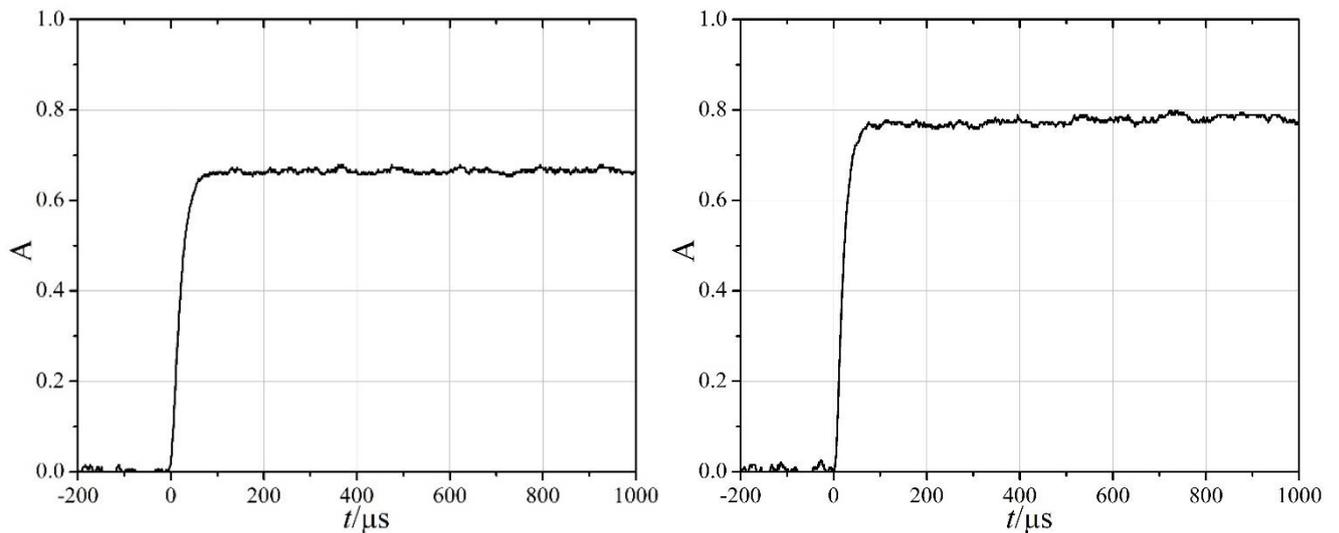


Рисунок 3.6 Абсорбционный профиль поглощения атомарного йода на линии 183.0 нм в смеси 0.8 ppm $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I} + \text{Ar}$. $T_5=1355$ К, $P_5=3.25$ бар и смеси 1.1 ppm $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I} + \text{Ar}$. $T_5=1374$ К, $P_5=3.21$ бар

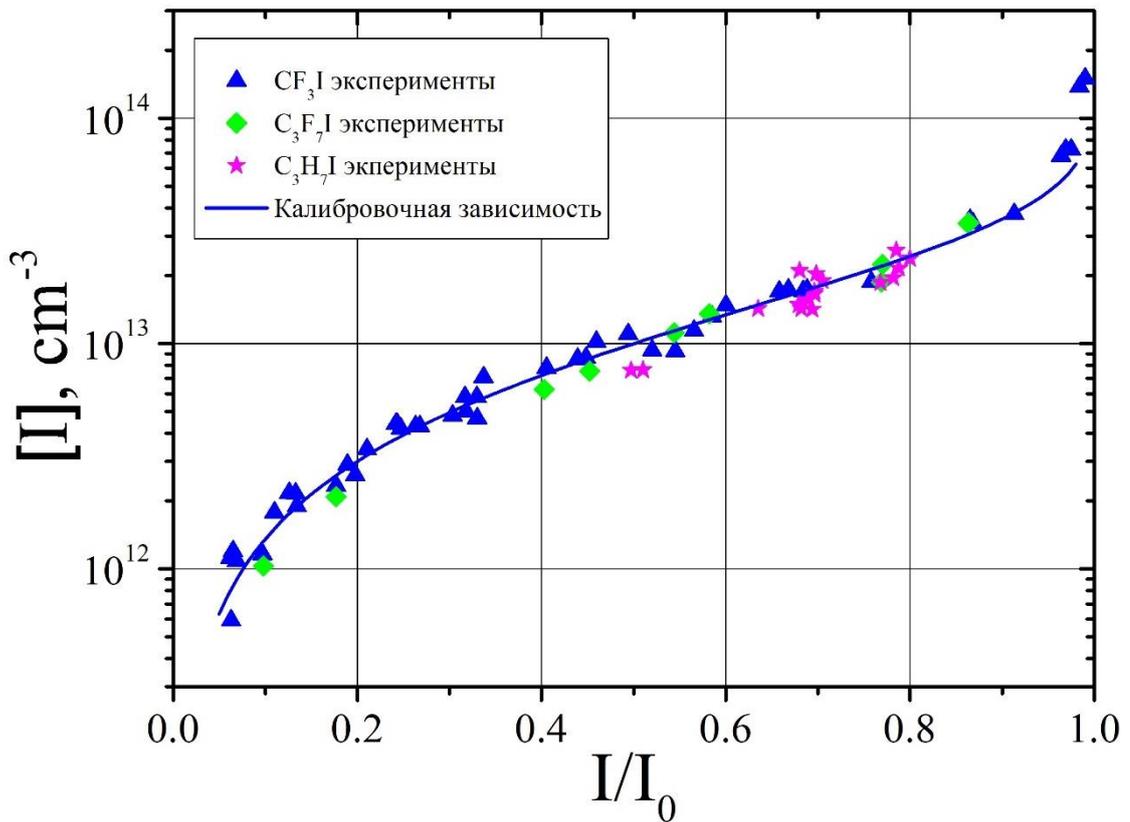


Рисунок 3.7. Зависимость концентрации атомарного йода от величины поглощения на длине волны 183.0 нм в различных смесях CF_3I , $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ в Ar.

Поскольку, как уже отмечалось ранее, формы спектральных линий в смесях ПКТ и УТ слишком различны и их трудно описать теоретически из-за процессов самопоглощения и самообращения, закон Бугера-Ламберта-Бэра напрямую не применим для получения функциональной зависимости между измеренным поглощением и концентрацией. В подобных случаях используется эмпирическая модификация закона Бугера-Ламберта-Бэра, как это, например, сделано в работах [159,70]:

$$\frac{I}{I_0} = 1 - \exp(\sigma L [I]^n) \quad (3.19)$$

где I/I_0 – отношение интенсивности прошедшего через исследуемую смесь излучения к первоначальному, σ – приведенное сечение поглощения, $L=10.7$ см – толщина оптического слоя (диаметр ударной трубы), $[I]$ – концентрация атомарного йода в исследуемой смеси, n – показатель степени при концентрации. Коэффициенты σ , n этого выражения являются параметрами модели, с помощью которых достигается наилучшее соответствие с экспериментальными данными. Их величина была определена графически из калибровочных данных при их представлении в координатах $y: \text{Ln}(-\text{Ln}(1-I/I_0))$, $x: \text{Ln}([I])$ (см. рисунок 3.8). В таком случае, аппроксимировав экспериментальные точки по методу наименьших квадратов

линейной функцией $y = a+bx$ (черная прямая на рисунке 3.8), было получено значение $n = b = 0.906$, $\sigma = \exp(a)/L = 3.50 \cdot 10^{-14} \text{ см}^{1.718}$.

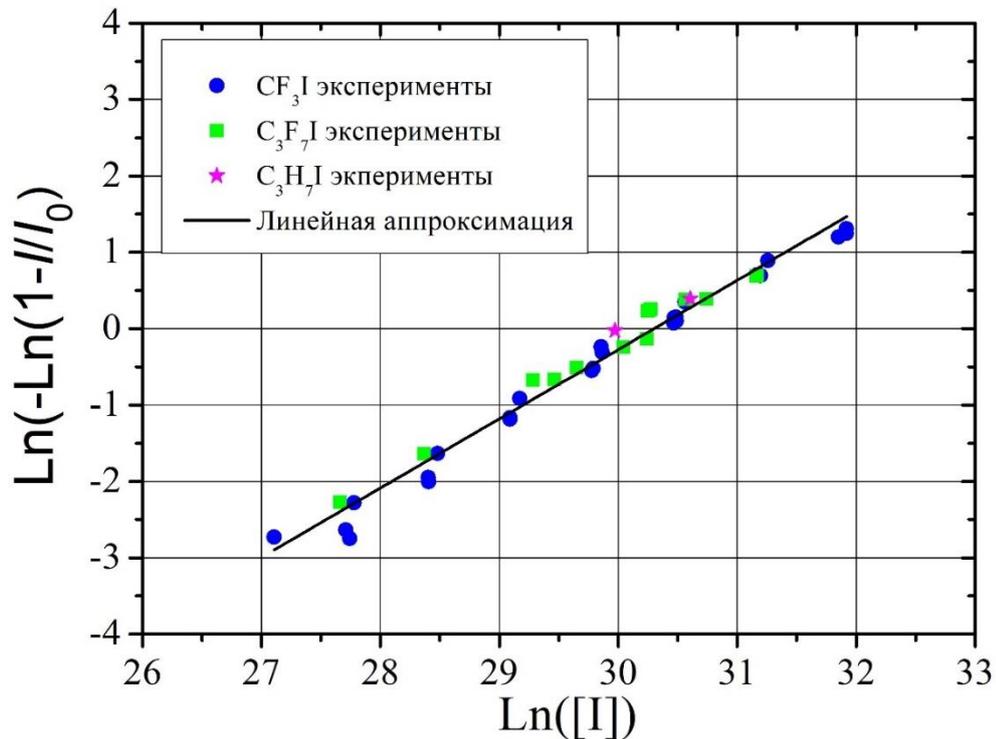


Рисунок 3.8. Графическое определение параметров модифицированного закона Бугера-Ламберта-Бэра (из уравнения 3.19). Черная прямая – аппроксимация экспериментальных данных линейным уравнением $y = a+bx$.

Теперь, используя представленную калибровочную зависимость, по уровню поглощения может быть определена текущая концентрация атомарного йода в различных реагирующих газовых смесях неизвестного состава. Минимально регистрируемая величина концентрации при текущей реализации АРАС измерений составляла $6 \cdot 10^{11}$ молекул/см³, максимальная $1 \cdot 10^{14}$ молекул/см³.

3.1.5 Оценка экспериментальной неопределенности

В данном разделе проанализированы наиболее вероятные погрешности, которые могут возникать при непосредственном измерении абсорбционных профилей атомарного йода и расчете на их основе соответствующих концентрационных профилей с помощью калибровочной кривой.

Погрешность, возникающая при составлении смесей из газовых компонентов, по большей части определяется измерительной погрешностью электронных вакуумметров и погрешностью

объема смесового бака. В случае составления смесей из компонентов в жидком состоянии, дополнительно накладывается погрешность от применения хроматографических микрошприцов. Чтобы уменьшить ее влияние, составление смесей в данном случае осуществляется шприцом максимально заполненного объема. Как результат, суммарная погрешность в относительной концентрации составленных смесей, по нашим оценкам, не превышает 2% даже при использовании жидких компонентов.

Погрешность, возникающая при расчете параметров ударной волны, определяется по большей части измерительной погрешностью электронного вакуумметра, термометра, использующихся для определения температуры и давления смеси перед приходом ударной волны, а также погрешностью экспериментального определения скорости падающей ударной волны по пьезоэлектрическим датчикам давления. Как уже было показано выше, расчетная погрешность температуры и давления за отраженной ударной волной в таком случае не превышает 0.4%. Таким образом, учитывая погрешность в составлении исследуемой смеси, величина абсолютной концентрации за падающей и отраженной ударной волной определена с суммарной относительной погрешностью, не превышающей 3%.

Наибольший вклад в ошибку измерений вносит полученная калибровочная кривая, поскольку в законе Бугера-Ламберта-Бэра присутствует экспоненциальная зависимость величины измеряемой абсорбции от величины рассчитываемой концентрации. В этом случае экспериментальная погрешность сигнала, составляющая около 3%, может приводить к существенно большей ошибке в величине концентрации. Это особенно характерно в области низких поглощений, где погрешность может достигать 15–20%. По этой причине практически все эксперименты были проведены в диапазоне сигналов абсорбции от 20 до 60%, где суммарная погрешность в концентрации, как правило, не превышает 10%.

Помимо экспериментальной погрешности измерений, также была проведена оценка влияния различных газовых примесей на возможную убыль концентрации атомарного йода в ходе вторичных химических реакций. При использовании Ag с паспортной чистотой 99.9999%, суммарное количество примесей в исследуемой смеси не превышает 1 ppm, из которых около 0.3 ppm приходится на молекулярный кислород O₂, 0.3 ppm на N₂, 0.2 ppm на H₂. Остальные 0.2 ppm распределены между CO₂ и CH₄. Примеси от CF₃I, n-C₃F₇I и n-C₃H₇I, несмотря на то, что паспортная чистота этих веществ гораздо хуже (99%), ничтожны, поскольку исследуются только сильноразбавленные смеси. Другим источником примесей является проблема натекания атмосферного газа в УТ и процессы десорбции со стенок УТ и вакуумно-резиновых уплотнителей. Чтобы уменьшить влияние первой причины, путем автоматизации процессов было минимизировано время проведения эксперимента (не более 40 с), когда ударная труба отсечена от ТМН насоса. Чтобы уменьшить влияние десорбции, перед экспериментом КНД

непрерывно грелась и откачивалась ТМН в течение минимум четырех часов. Такой подход позволил сократить общее количество атмосферных примесей примерно до 0.5 ppm. Их состав идентичен составу воздуха, т. е. в основном приходится на N_2 и O_2 .

Таким образом, учитывая все возможные источники загрязнений, суммарный вклад примесей оценен сверху в величину не более чем 1.5 ppm, что полностью подтвердилось проверочными экспериментами, выполненными в чистом аргоне на длине волны 130.6 нм. По поглощению на этой линии количественно определялась величина атомарного кислорода. Как видно из рисунка 3.9, концентрация примесного O, при температуре более 4500 К, когда весь имеющийся кислород заведомо находится в атомарном состоянии, не превышает $1 \cdot 10^{11}$ молекул/см³. Причем, очевидно, что при типичных экспериментальных температурах общее количество примесей еще меньше, поскольку вклад натекания и дегазации падает.

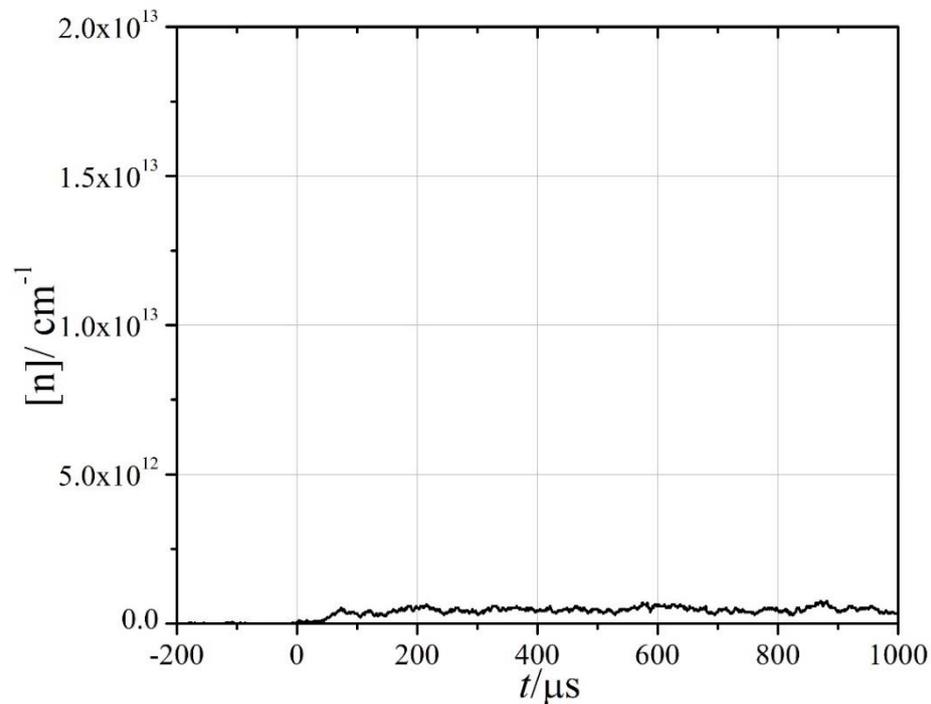


Рисунок 3.9. Общий выход атомов O из всех кислородосодержащих примесей. (паспортные примеси Ag + натекание + десорбция). Эксперимент в чистом Ar. $T_5 = 4529$ К, $p_5 = 1.32$ бар.

Такое количество примесей не может существенно повлиять на процессы формирования и расходования атомарного йода, поскольку в сильноразбавленных исследуемых смесях скорость бимолекулярных вторичных реакций ничтожна по сравнению со скоростью первичной диссоциации CF_3I , $n-C_3F_7I$ и $n-C_3H_7I$. Дополнительно отметим, что большинство из имеющихся примесей в условиях эксперимента абсолютно инертны как по отношению к исходным галогенированным углеродам и углеводородам, так и по отношению к йоду и первичным продуктам диссоциации. Исключение составляет $n-C_3H_7I$, для которого примеси водорода,

кислорода, а также метана (но только в случае их значительно больших примесных концентраций), могли бы привести к существенному изменению кинетического механизма распада и, соответственно к сдвигу равновесной концентрации атомарного йода, прямо измеряемого в эксперименте.

И наконец, для учета поглощения, напрямую не связанного с атомарным йодом, были проведены тестовые эксперименты в чистом аргоне на длине волны 183.0 нм. Рисунок 3.10 подтверждает отсутствие какого-либо паразитного сигнала на этой длине волны, который мог быть вызван возможным перекрытием линии йода атомными линиями или молекулярными полосами компонентов примесей.

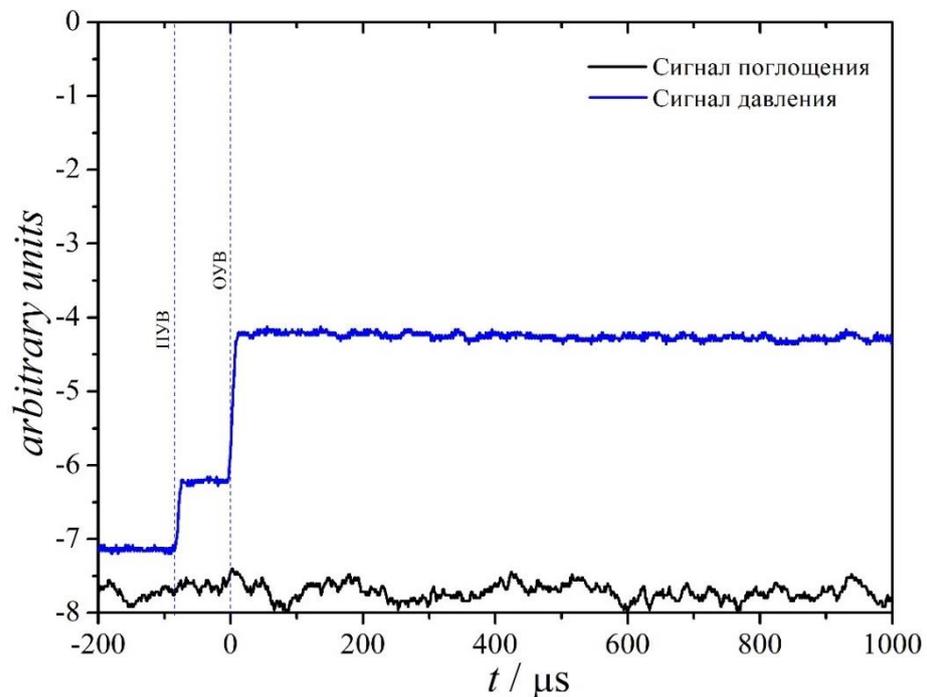


Рисунок 3.10. Тестовый эксперимент в чистом Аг на длине волны 183.0 нм. $T_5 = 2064$ К, $p_5 = 2.51$ бар

Таким образом, рассмотрев все возможные неопределенности, можно заключить, что максимальная суммарная погрешность концентрационных профилей атомарного йода, рассчитанных по измеренным экспериментально абсорбционным профилям, составляет около 20%, но обычно ее величина не превышает 12–15%.

3.2 Результаты исследования кинетики диссоциации CF_3I

Перед тем как выполнить основные исследования йодсодержащих галоген углеводородов пропанового ряда, было проведено предварительное изучение йодтрифторметана. Несмотря на то, что свойства CF_3I относительно хорошо представлены в литературе, данное исследование важно по нескольким причинам. Во-первых, наличие сведений о некоторых кинетических и термодинамических закономерностях позволяет провести валидацию собственной экспериментальной методики для последующих исследований молекул $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$. Во-вторых, теоретическое описание константы скорости CF_3I ограничено представлено только в двух работах [73,157] и только для температур выше 1000 К в криптоне, что явно недостаточно, поскольку часть полуэмпирических параметров, требуемых для РПКМ расчета константы скорости диссоциации $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ проверялась на РПКМ расчете CF_3I . И в-третьих, некоторые диапазоны температур в переходной области по давлению в CF_3I также все еще плохо экспериментально исследованы. По этим причинам принято решение подробнее остановиться на изучении кинетических свойств распада CF_3I . Термодинамические данные йодтрифторметана хорошо изучены ранее во всем значимом диапазоне температур (см., например, температурные зависимости в справочниках NIST [149] и Бурката [77]), поэтому дополнительно акцентировать внимание на их расчете не было необходимости.

Эксперименты по изучению кинетики мономолекулярной диссоциации CF_3I проведены за падающими и отраженными ударными волнами при давлении 2.0–3.0 бар. Исследуемый температурный диапазон покрывал значения от 950 до 1200 К. Относительная концентрация CF_3I в аргоне варьировалась от 1 до 4 ppm. Типичные профили поглощения на длине волны 183.0 нм приведены на рисунке 3.11. Виден характерный рост абсорбционного сигнала атомарного йода в начальные времена эксперимента и последующее достижение стационарного уровня при повышенных температурах. Принимая во внимание чрезвычайно низкую относительную концентрацию CF_3I , вторичными реакциями, как было показано выше, можно пренебречь. В таком случае установившийся равновесный уровень концентрации атомарного йода указывает на полное разложение CF_3I , что подтверждается имеющимися в литературе сведениями [72,73,157] и было показано в ходе калибровочных экспериментов.

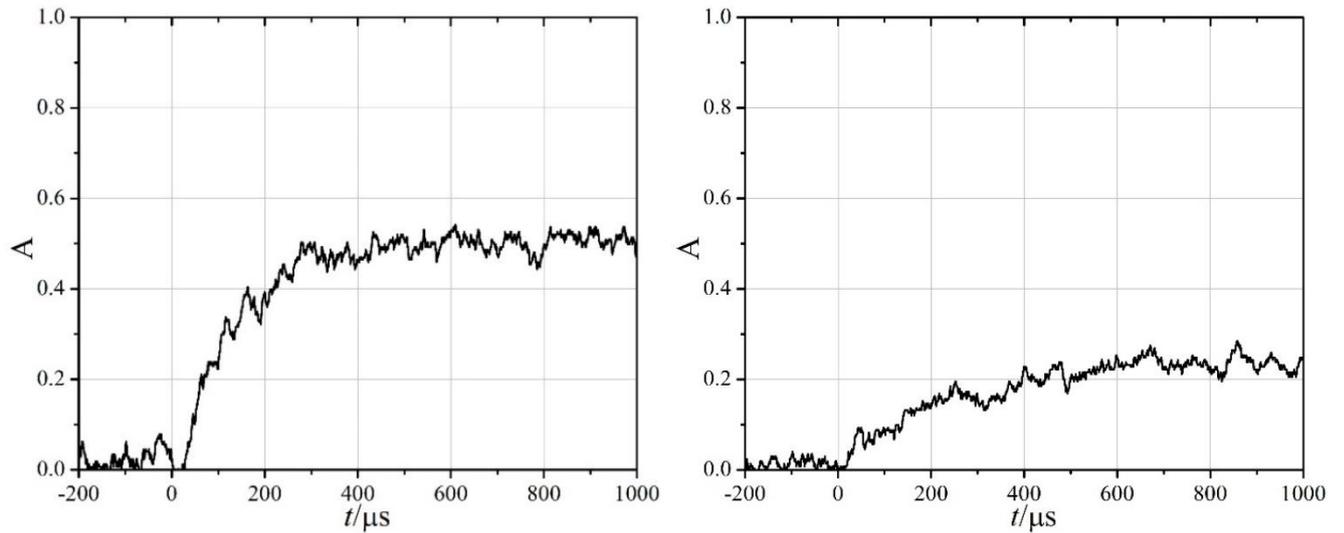


Рисунок 3.11. Типичные примеры профиля поглощения атомарного йода на длине волны 183.0 нм. Экспериментальные условия: слева – 1 ppm CF_3I в Ar, $T_5 = 1153$ К, $p_5 = 2.66$ бар; справа – 4 ppm CF_3I в Ar, $T_5 = 985$ К, $P_5 = 2.70$ bar.

Используя полученную ранее калибровочную зависимость (уравнение 3.19), все экспериментальные абсорбционные профили были переведены в соответствующие время-разрешенные профили концентрации атомарного йода. Один из них представлен на рисунке 3.12 (черная кривая). Поскольку С-И связь самая слабая в данной молекуле CF_3I [71], единственным каналом первичной диссоциации является реакция [72,73]:



В таком случае, пренебрегая вторичными и обратной реакциями, применив закон действующих масс в виде кинетического уравнения:

$$r = k \prod [n_j]^{v_j} \quad (3.21)$$

где r - скорость химической реакции. k - константа скорости химической реакции. $[n_j]$ – концентрация j -го вещества. v_j – стехиометрический коэффициент j -го вещества в химической реакции, с учетом выражения 3.20 можно записать:

$$r = k_{2\text{nd}}[\text{CF}_3\text{I}][\text{Ar}] \quad (3.22)$$

Скорость химической реакции 3.20 (т. е. количество элементарных актов взаимодействия в единице объема в единицу времени) можно определить по изменению концентрации исходного галогенированного углерода:

$$r = -d[\text{CF}_3\text{I}]/dt \quad (3.23)$$

А поскольку в реакции 3.20 все стехиометрические коэффициенты равны единице, т. е. $d[\text{CF}_3\text{I}]/dt = -d[\text{I}]/dt$, окончательно видим, что константа скорости второго порядка $k_{2\text{nd}}$ может быть определена из решения следующего дифференциального уравнения:

$$d[I]/dt = k_{2nd}[CF_3I][Ar] \quad (3.24)$$

Или, исходя из того, что концентрация аргона на порядки выше концентрации йодтрифторметана и практически неизменна, в предположении реакции псевдопервого порядка получим:

$$d[I]/dt = k_{1st}[CF_3I] \quad (3.25)$$

где k_{1st} – константа скорости реакции 3.20 первого порядка.

Во всех экспериментах определение производных $d[I]/dt$, необходимых для решения уравнений (3.24) и (3.25) осуществлялось графически с использованием метода первоначального наклона. В этом случае $d[I]/dt$ – это угол между профилем концентрации и осью t в начальный момент времени (смотрите серую пунктирную линию на рис. 3.11). Концентрация $[CF_3I]$ в начальный момент времени стремится к начальной концентрации $[CF_3I]_0$, величина которой известна. Это позволяет в выражениях (3.24) и (3.25) при $t \rightarrow 0$ заменить концентрацию $[CF_3I]$ на приблизительно равную $[CF_3I]_0$.

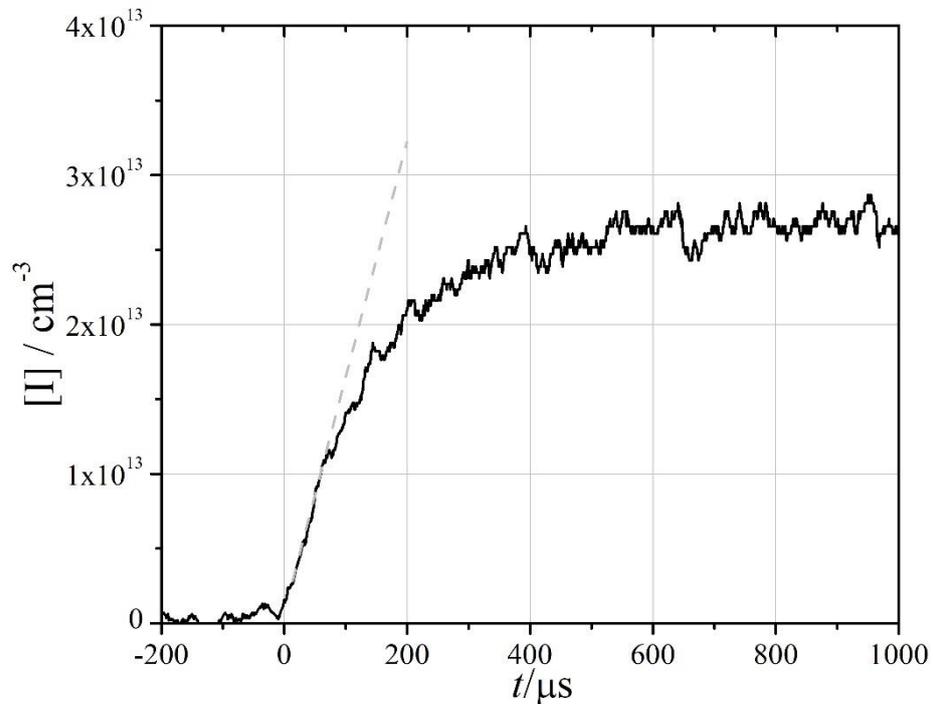


Рисунок 3.12. Типичный профиль концентрации атомарного йода: $T_5 = 1095$ К, $P_5 = 2.66$ bar при 4 ppm CF_3I в Ar. Серая пунктирная линия - первоначальный наклон экспериментального профиля концентрации, величина которого используется в уравнениях (3.24) и (3.25).

Ниже в таблице 3.1 приведен список индивидуальных экспериментальных условий, а также рассчитанных по экспериментальным профилям атомарного йода с помощью уравнений (3.24) и (3.25) констант скоростей мономолекулярной диссоциации CF_3I .

Таблица 3.1. Полный набор экспериментальных результатов по CF₃I.

[CF ₃ I], ppm	<i>p</i> ₅ , бар	<i>T</i> ₅ , К	[Ar], 10 ¹⁹ см ⁻³	[CF ₃ I] _{max} , 10 ¹³ см ⁻³	<i>k</i> _{1st} , с ⁻¹	<i>k</i> _{2nd} , см ³ /моль·с
4	2.659	914	2.1	8.4	27.21	7.80·10 ⁵
4	2.680	946	2.1	8.4	62.09	1.78·10 ⁶
4	2.706	985	2.0	8.0	185.05	5.57·10 ⁶
2	2.559	1018	1.8	3.6	463.46	1.55·10 ⁷
1	2.588	1021	1.9	3.8	295.73	9.37·10 ⁶
4	2.740	1055	1.9	7.6	669.10	2.12·10 ⁷
2	2.577	1080	1.8	3.6	1447.2	4.84·10 ⁷
1	2.660	1095	1.8	1.8	1420.3	4.75·10 ⁷
4	2.659	1095	1.8	7.2	2571.4	8.60·10 ⁷
4	2.681	1137	1.7	6.8	3586.4	1.27·10 ⁸
1	2.657	1153	1.7	1.7	4377.1	1.55·10 ⁸
1	2.626	1196	1.6	1.6	8797.3	3.31·10 ⁸
1	2.566	1234	1.5	1.5	12832.2	5.15·10 ⁸
1	2.562	1263	1.5	1.5	21951.8	8.81·10 ⁸

Данные из таблицы 3.1 обобщены в Аррениусовских координатах и представлены на рисунках 3.13 и 3.14 в приближении второго и первого порядка (уравнения (3.24) и (3.25), соответственно). На графиках дополнительно показаны все имеющиеся по кинетике распада CF₃I литературные данные, а также данные теоретического расчета, результаты которого приведены ниже. В некоторых случаях константы скорости предыдущих исследований были переопределены в приближении первого или второго порядка, если это не было сделано самими авторами и, если это позволяли сделать опубликованные в статьях индивидуальные экспериментальные данные. Как итог, можно сказать, что результаты этого исследования лежат в общем диапазоне данных и хорошо согласуются с наиболее новыми литературными значениями констант скоростей из работы Кумарана с соавторами [73], Кифера с соавторами [157], а также из работы Трое [160] и Скоробогатова [161]. Этот вывод позволяет дополнительно подтвердить тот факт, что используемая экспериментальная методика на основе калибровочной зависимости (3.19) является полностью состоятельной. Несоответствие результатов данной работы с результатами работы Залесского [162], Модики [71] и их коллег может быть объяснено косвенными измерениями константы скорости (3.10) в этих исследованиях, в ходе которых из-за необходимости учета большого числа вторичных реакций, может накапливаться существенная ошибка.

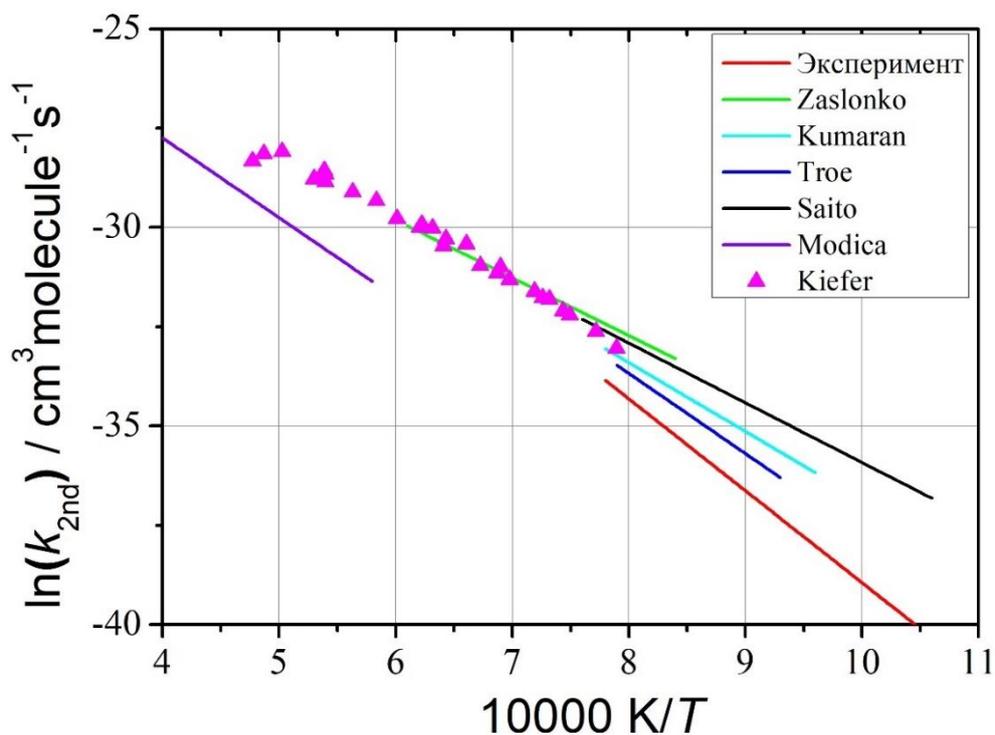


Рисунок 3.13. Температурная зависимость измеренной константы скорости второго порядка для реакции $\text{CF}_3\text{I} + \text{Ar} = \text{CF}_3 + \text{I} + \text{Ar}$, представленная в Аррениусовских координатах и имеющиеся литературные данные: Zaslanko – [163], Kumaran – [73], Troe – [160], Saito – [72], Modica – [71], Kiefer – [157].

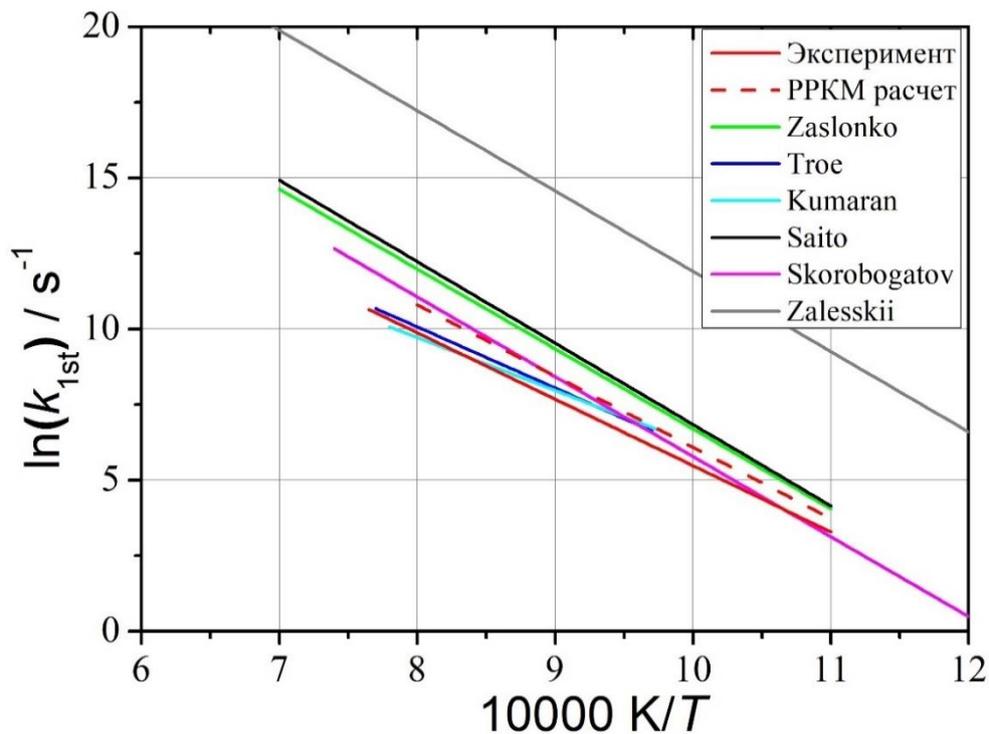


Рисунок 3.14. Температурная зависимость измеренной константы скорости первого порядка для реакции $\text{CF}_3\text{I} = \text{CF}_3 + \text{I}$, представленная в Аррениусовских координатах и имеющиеся литературные данные: Zaslanko – [163], Troe – [160], Kumaran – [73], Saito – [72], Skorobogatov – [161], Zalesskii – [162]

Полученные экспериментальные результаты, как в приближении константы скорости первого, так и второго порядка, были также аппроксимированы с помощью феноменологического уравнения Аррениуса в трехпараметричной форме:

$$k_{1st,2nd} = A \cdot T^n \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3.26)$$

где A – предэкспоненциальный множитель (размерность – с^{-1} для константы первого порядка и $\text{молекул} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ для константы второго порядка), n – показатель степени, E_a – энергия активации (Дж/моль), R – универсальная газовая постоянная (Дж/моль·К). В итоге метод наименьших квадратов дает температурные зависимости констант скоростей в следующем виде:

$$k_{1st} = 8.44 \cdot 10^{11} \exp(-182.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} / RT) \quad (3.27)$$

$$k_{2nd} = 8.37 \cdot 10^{16} \exp(-192.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} / RT) \quad (3.28)$$

В данном случае в обоих выражениях показатель степени n принят равным нулю.

Однако, в предыдущих исследованиях [73,160] было показано, что константа скорости в экспериментальном диапазоне температур и давлений находится в переходной области по давлению. В этом случае графики 3.13, 3.14 неоднозначно отражают поведение константы скорости, а выражения (3.27) и (3.28) справедливы только в узком диапазоне термодинамических параметров. Чтобы полностью описать кинетику диссоциации CF_3I в переходной области по давлению и в широком диапазоне температур были проведены теоретические РРКМ расчеты константы скорости в пределах высокого и низкого давления.

Константа скорости в пределе низкого давления рассчитывалась с использованием аналитической модели Трое [164]:

$$k_0 = \beta_c Z_0 k \rho(E_0) Q_v^{-1} F_{anh} F_E F_r F_{r,in} \exp\left(\frac{-E_0}{RT}\right) N_A \quad (3.29)$$

где k – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро. Параметр эффективности соударений β_c в данном случае определялся по упрощенной процедуре, где $\beta_c \approx 100/T$ [165]. Z_0 – частота газокинетических соударений – определена по модели на основе потенциала Леннарда-Джонса. Сечение столкновений σ_d и глубина потенциальной ямы ϵ потенциала Леннарда-Джонса для Ag адаптированы из работы Камби [166], для CF_3I использованы значения из работы Кифера [157]. Поскольку исследования проводились для сильно разбавленных смесей, где мольная фракция CF_3I в Ag не превышает 10^{-4} , значимость соударений с остальными соединениями пренебрежимо мала. Это позволяет не вводить в модель данные σ_d и ϵ для продуктов реакции и вторичных соединений. Расчет плотности колебательных состояний $\rho(E_0)$ при энергии, равной порогу реакции E_0 , проводился в приближении Виттена-Рабиновича [167]. Само значение пороговой энергии E_0 была непосредственно вычислено из квантово-химических расчетов на уровне теории V3LYP/cc-pVTZ-PP/6-311G** в рамках данной работы. Ее величина эквивалентна энергии

разрыва С-І связи и равняется 224.6 кДж/моль при 0 К и 227.3 кДж/моль при 298 К. Частоты гармонических колебаний исходной молекулы были также получены в ходе *ab initio* расчетов на том же уровне теории. Эти данные необходимы для расчета колебательной статической суммы Q_v . Методика оценки остальных параметров, таких как поправка на ангармоничность колебаний F_{anh} , фактор учета ширины больцмановского распределения по внутренним степеням свободы F_E , фактор учета вращений молекулы как целого F_r , фактор учета внутренних вращений $F_{r,in}$ подробно описана в книге Лосева [165]. Все необходимые данные приведены в таблице 3.2. В результате РРKM расчета константа скорости в пределе низких давлений в Аррениусовкой форме аппроксимирована в следующем виде:

$$k_0(\text{CF}_3\text{I} + \text{Ar}) = 1.99 \cdot 10^{14} \exp(-104.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} / RT) \quad (3.30)$$

Таблица 3.2. Параметры, используемые для РРKM расчета константы скорости мономолекулярной диссоциации CF_3I .

$\sigma, \text{Å}/\varepsilon, \text{K}$	$\sigma, \text{Å}$ ε, K
CF_3I Ar	5.05/125 3.33/135
$\beta_c(T)$	0.105 при 950 К 0.083 при 1250 К
$E_0(T), \text{кДж/моль}$	224,6 при 0 К 227.3 при 298 К
Частоты колебаний CF_3I , см^{-1}	260.61 261.31 272.60 531.46 533.52 740.47 1052.96 1176.81 1178.75
$F_c^{sc}(T)$	0.247 при 950 К 0.225 при 1250 К
$N_{sc}(T)$	1.507 при 950 К 1.547 при 1250 К
$F_c^{wc}(T)$	0.798 при 950 К 0.798 при 1250 К
$N_{wc}(T)$	2.538 при 950 К 2.764 при 1250 К

Константа скорости в пределе высоких давлений рассчитана в вариационном приближении, т. е с использованием процедуры варьирования свободной энергии переходного комплекса по величине растяжения разрываемой связи (уравнения 2.36 и 2.37). Необходимые для расчета статистических сумм параметры переходного комплекса также рассчитаны в рамках данной диссертации. Как итог, константа скорости в пределе высоких давлений имеет следующий вид в форме Аррениуса:

$$k_\infty(\text{CF}_3\text{I}) = 1.70 \cdot 10^{15} \exp(-232.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} / RT) \quad (3.31)$$

Константа скорости в переходной области по давлению аппроксимирована в диапазоне температур от 300 до 2000 К и давлении от 10^{-4} до 10^2 бар с использованием модели Трое в симметричном представлении [168], удобной для кинетических расчетов:

$$k(T, p) = k_{\infty} \frac{x \cdot F(x)}{1 + x} \quad (3.32)$$

$$x = \frac{k_0}{k_{\infty}} \cdot \frac{p}{kT} \quad (3.33)$$

$$\log F(x) = \frac{\lg F_c^{sc}}{1 + \left(\frac{\lg x}{N_{sc}}\right)^2} + \frac{\lg F_c^{wc}}{1 + \left(\frac{\lg x}{N_{wc}}\right)^2} \quad (3.34)$$

$$F_c = F(x) \quad (3.35)$$

Параметры модели F_c^{sc} , F_c^{wc} , N_{sc} , N_{wc} отвечающие за учет влияния сильных и слабых взаимодействий, более подробно описаны в литературе [165]. В таблице 3.2 представлены только их характерные значения. Рассчитанный таким образом коэффициент центрального уширения F_c равен:

$$F_c = 0.188 \pm 0.010 \quad (3.36)$$

Теперь, имея все необходимые данные, было проведено сравнение экспериментальных и теоретически полученных констант скоростей мономолекулярной диссоциации CF_3I . Представленные на графике 3.15 в зависимости от величины общей концентрации результаты РРKM расчета демонстрируют прекрасное совпадение как с собственными данными, так и с данными из литературы [164,163,169]. Таким образом отчетливо подтверждено, что константа скорости действительно лежит в переходной области по давлению, причем во всем исследованном диапазоне температур. Вместе с тем важно отметить, что хорошее соответствие теоретического расчета с экспериментами позволяет с уверенностью опираться на используемые оценочные методики в последующих РРKM вычислениях констант скоростей молекул $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$.

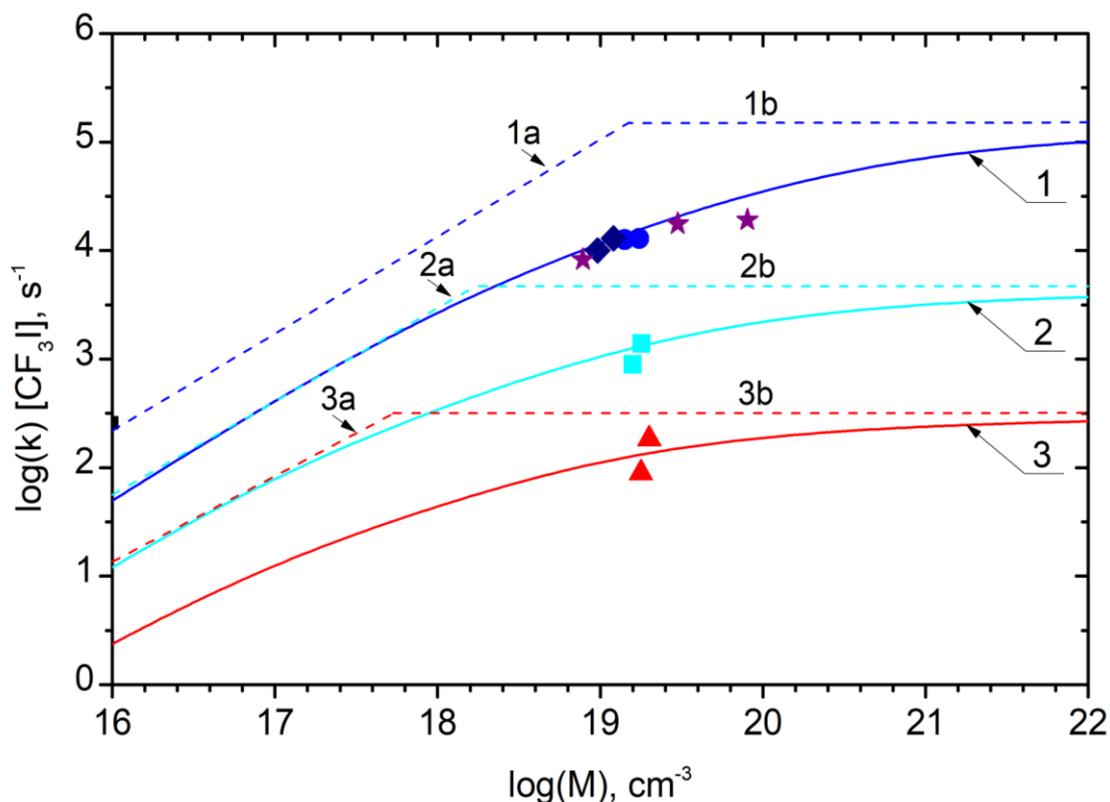


Рисунок 3.15. Измеренная и расчетная константа скорости реакции $\text{CF}_3\text{I} + \text{Ar} = \text{CF}_3 + \text{I} + \text{Ar}$ и ее зависимость от общей концентрации. Числами 1, 2, 3 обозначены аппроксимированные на основании РРКМ расчетов константы скорости по модели Трое [168] при температурах $T = 1200$, 1050 и 950 К, соответственно. Пунктирные линии - константы скорости в пределе низкого и высокого давления при тех же температурах. Символы представляют экспериментальные данные – круг при $T = 1215 \pm 15$ К, квадрат при $T = 1070 \pm 10$ К, треугольник при $T = 965 \pm 20$ К, ромб - данные Трое [164] при $T = 1200$ К, звезда - данные Заслонко и соавтором [163,169] при $T = 1190$ К

3.3 Результаты исследования кинетики диссоциации $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$

Основная серия экспериментов по изучению кинетики мономолекулярной диссоциации $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ была проведена при температурах от 800 до 1200 К и давлении от 0.6 до 8.3 бар. Относительная концентрация $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ в аргоне варьировалась от 0.13 до 10 ppm. Абсорбционные сигналы атомарного йода регистрировались как за падающими, так и за отраженными ударными волнами.

Типичные экспериментальные профили поглощения на длине волны 183.0 нм приведены на рисунке 3.16. Виден характерный для большинства йодированных углеводородов рост абсорбционного сигнала атомарного йода в начальные времена эксперимента и последующее достижение стационарного уровня. В данном случае можно также наблюдать, что при различных

давлениях и аналогичных температурах скорость нарастания сигнала примерно одинакова. Принимая во внимание чрезвычайно низкую относительную концентрацию $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$, вторичными реакциями, так же, как и ранее для CF_3I , можно пренебречь. Тогда установившийся равновесный уровень концентрации атомарного йода указывает на полное разложение $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$, что было дополнительно подтверждено проведенными калибровочными экспериментами (рисунок 3.7).

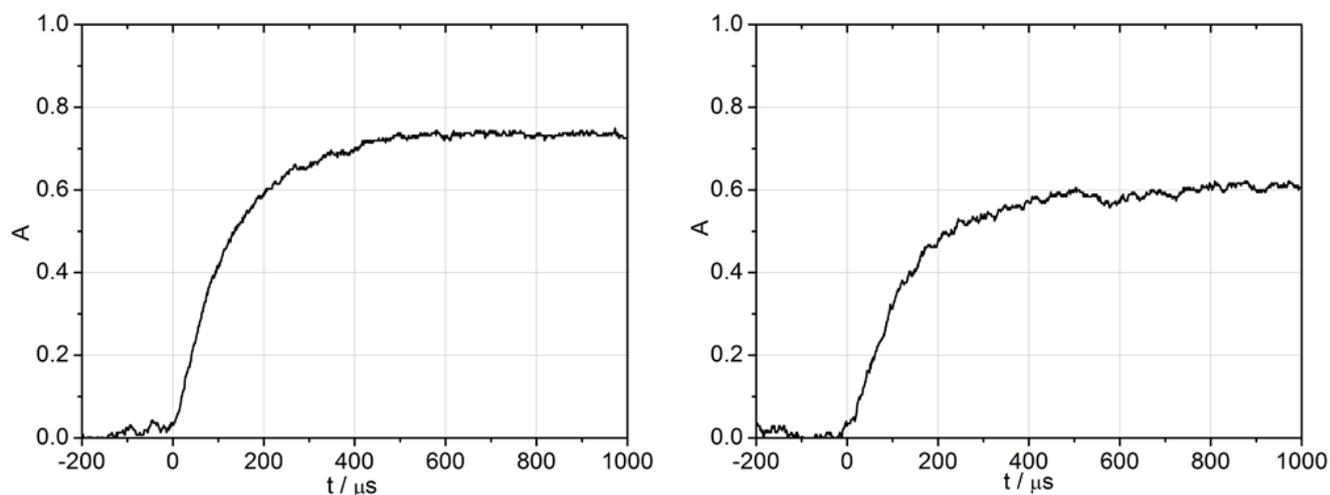


Рисунок 3.16. Типичные примеры профиля поглощения на длине волны 183.0 нм. Экспериментальные условия: слева – 2.5 ppm $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ in Ar, $T_5 = 972$ К, $P_5 = 2.53$ bar; справа – 1 ppm $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ in Ar, $T_5 = 976$ К, $P_5 = 7.85$ bar.

Используя единую в данной диссертации калибровочную зависимость (уравнение 3.19), все экспериментальные абсорбционные профили атомарного йода были переведены в соответствующие концентрационные профили. На рисунке 3.17 представлен типичный пример такого профиля (черная кривая). Поскольку, так же, как и для CF_3I , связь C-I в молекуле $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ самая слабая, единственным каналом первичной диссоциации, что также показано в предыдущих исследованиях [109,84,81], является реакция 1.1 ($n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I} + \text{Ar} = n\text{-C}_3\text{F}_7 + \text{I} + \text{Ar}$). В таком случае, используя аналогичные для выражений (3.20)–(3.25) предположения, константа скорости мономолекулярной диссоциации $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ второго ($k_{2\text{nd}}$) и первого ($k_{1\text{st}}$) порядка может быть определена из решения следующих дифференциальных уравнений:

$$d[\text{I}]/dt = k_{2\text{nd}}[n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}][\text{Ar}] \quad (3.37)$$

$$d[\text{I}]/dt = k_{1\text{st}}[n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}] \quad (3.38)$$

В таблице 3.3 приведен список индивидуальных экспериментальных условий, а также значений констант скоростей, полученных с помощью аппроксимации экспериментальных профилей концентрации атомарного йода уравнениями (3.37) и (3.38).

Таблица 3.3. Полный набор экспериментальных результатов по n-C₃F₇I.

[C ₃ F ₇ I], ppm	P ₂ , бар	T ₂ , К	P ₅ , бар	T ₅ , К	[Ar], 10 ¹⁹ см ⁻³	[C ₃ F ₇ I]max, 10 ¹³ см ⁻³	k _{1st} , с ⁻¹	k _{2nd} , 10 ⁻¹⁹ см ³ /МОЛЬ·с
4	-	-	2.724	1183	1.7	6.8	30441	1.08·10 ⁹
4	-	-	2.700	1092	1.8	7.2	21402	7.16·10 ⁸
4	-	-	2.684	934	2.1	8.4	1057	3.03·10 ⁷
2	-	-	2.709	1056	1.9	3.8	13000	4.12·10 ⁸
2	-	-	2.737	1060	1.9	3.8	23184	7.35·10 ⁸
2	-	-	2.722	923	2.2	4.4	730	2.00·10 ⁷
2	-	-	2.745	879	2.3	4.6	102	2.67·10 ⁶
1	-	-	2.684	873	2.3	2.3	102	2.67·10 ⁶
10	-	-	2.669	798	2.5	25	4.48	1.08·10 ⁵
10	-	-	2.686	838	2.4	24	41.6	1.04·10 ⁶
10	-	-	2.662	812	2.4	24	11.3	2.83·10 ⁵
10	-	-	2.668	853	2.3	23	59.6	1.56·10 ⁶
2.5	-	-	2.668	969	2.0	5.0	1654	4.98·10 ⁷
2.5	-	-	2.531	972	1.9	4.8	2273	7.20·10 ⁷
2.5	-	-	2.616	972	2.0	5.0	2100	6.32·10 ⁷
2.5	-	-	2.592	875	2.2	5.5	80.7	2.21·10 ⁶
2.5	-	-	2.736	1021	2.0	3.4	9020	2.72·10 ⁸
3	-	-	2.669	910	2.2	6.6	285	7.80·10 ⁶
0.125	-	-	8.516	851	7.3	0.91	164	1.35·10 ⁶
0.125	-	-	8.250	948	6.4	0.80	692	6.51·10 ⁶
3	-	-	7.946	846	6.9	21	60.4	5.27·10 ⁵
3	-	-	8.233	1126	5.4	16	13734	1.53·10 ⁸
1	-	-	7.966	1047	5.6	5.6	7700	8.28·10 ⁷
1	-	-	7.878	880	6.6	6.6	91.3	8.33·10 ⁵
1	-	-	7.853	976	5.9	5.9	3114	3.18·10 ⁷
0.2	-	-	8.116	1087	5.5	1.1	12727	1.39·10 ⁸
0.2	-	-	8.319	1030	5.9	1.2	7627	7.78·10 ⁷
10	0.666	855	-	-	0.57	5.7	135	1.43·10 ⁷
10	0.692	1012	-	-	0.43	4.3	1864	2.61·10 ⁸
10	0.617	981	-	-	0.46	4.6	2410	3.15·10 ⁸
10	0.642	905	-	-	0.52	5.2	239	2.77·10 ⁷
10	0.653	875	-	-	0.55	5.5	301	3.29·10 ⁷
10	0.667	868	-	-	0.56	5.6	118	1.27·10 ⁷

Определение производных d[I]/dt, так же, как и для молекулы CF₃I, осуществлялось графически с использованием метода первоначального наклона. Однако в рамках этого исследования дополнительно использовался альтернативный анализ экспериментальных данных, который позволяет определить константу скорости первого порядка k_{1st} непосредственно

из абсорбционных профилей атомарного йода, без использования калибровочной кривой. В этом случае константа k_{1st} определяется из выражения:

$$k_{1st} = -\ln \left[\frac{\ln \left(\frac{I_t}{I_0} \right)}{\ln \left(\frac{I_o}{I_\infty} \right)} \right] / t \quad (3.39)$$

где I_0, I_t, I_∞ - интенсивности в момент времени $t = 0, t$ и ∞ , соответственно. Альтернативный анализ использовался только для тех экспериментов, где значение поглощения не превышало 50%, поскольку уравнение (3.25) предполагает следование закону Бугера-Ламберта-Бера. Несмотря на использованный нами модифицированный закон Бугера-Ламберта-Бера для описания всего диапазона экспериментальных точек методом первоначального наклона, указанное выше условие хорошо выполняется для низких значений абсорбционного сигнала. Корректность расчетов подтвердилась тем, что оба метода привели к практически одинаковым значениям константы скорости первого порядка k_{1st} .

Погрешность экспериментально полученных значений константы скорости k_{1st} для обоих методов в диапазоне 800–1200 К не превышала 20%. Самая существенная часть ошибки, как было показано выше (в разделе «оценка экспериментальной неопределенности»), вызвана неточностями в калибровочной кривой и непосредственном измерении абсорбционных профилей. Верхний диапазон надежных измерений ограничен температурой 1200 К. При температурах больше указанной время диссоциации $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ становится слишком коротким, менее 30 мкс, что соизмеримо с временным разрешением экспериментальной установки. В этом случае точность измерений производной $d[I]/dt$ и, соответственно, константы скорости, быстро падает. Нижний диапазон температур ограничен чувствительностью метода АРАС, так как в результате, наоборот, слишком медленной скорости диссоциации $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$, выход атомарного йода до прихода возмущений от контактной поверхности становится незначительным.

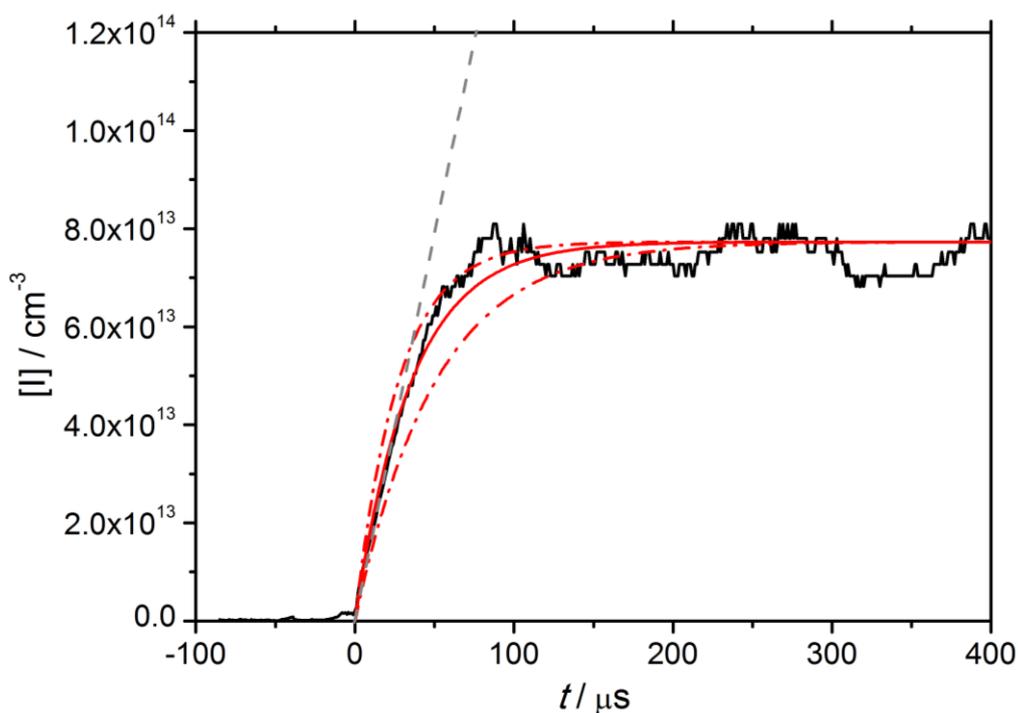


Рисунок 3.17. Черная кривая - типичный профиль концентрации атомарного йода: $T_5 = 1092$ К, $P_5 = 2.70$ bar при 4 ppm n-C₃F₇I in Ar. Сплошная красная линия - аппроксимация профиля концентрации атомарного йода при тех же условиях, используя выражение для k_{1st} из уравнения (3.40). Верхняя и нижняя штрихпунктирные линии соответствуют решению уравнения (3.38) с величиной константы скорости, равной $1.3 \cdot k_{1st}$ и $0.7 \cdot k_{1st}$, соответственно. Серая пунктирная линия - первоначальный наклон экспериментального профиля концентрации.

На рисунках 3.18 и 3.19 представлены обобщенные экспериментальные данные константы скорости реакции 1.1, полученные из решения уравнений (3.37) и (3.38), что соответствует приближению реакции второго и первого порядка. Эти данные представлены в Аррениусовских координатах и отсортированы по давлению. Как видно из рисунка 3.18, в приближении реакции второго порядка, константы скорости диссоциации при различных давлениях образуют три прямые линии, практически одинакового наклона.

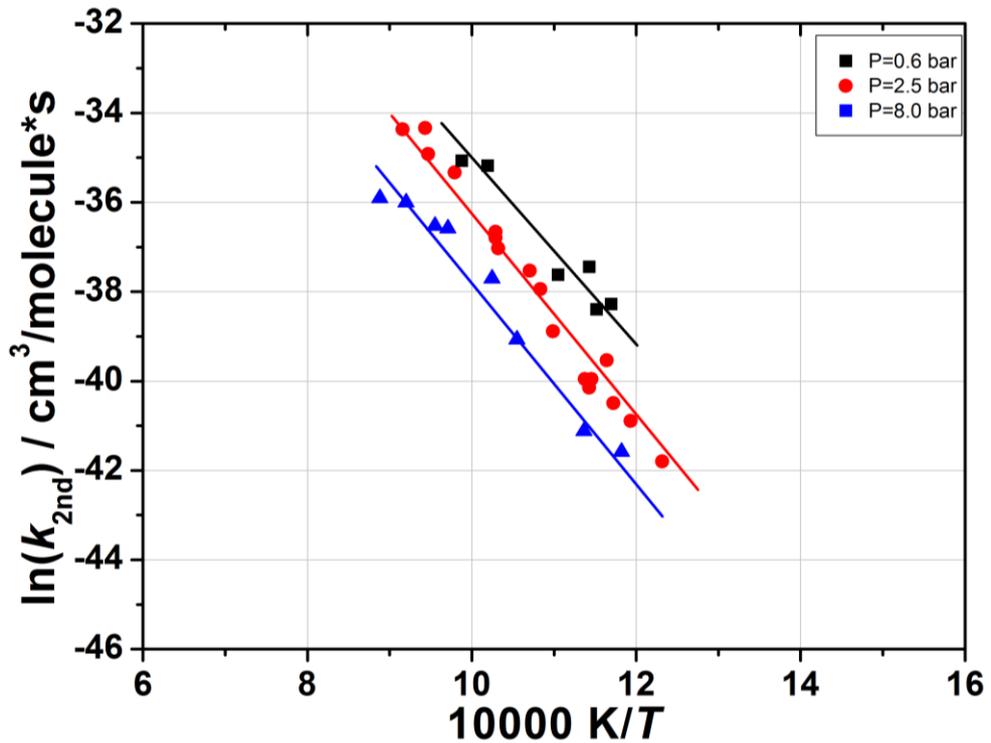


Рисунок 3.18. Температурная зависимость измеренной константы скорости второго порядка для реакции $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I} + \text{Ar} = n\text{-C}_3\text{F}_7 + \text{I} + \text{Ar}$, представленная в Аррениусовских координатах. Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных методом наименьших квадратов.

На рисунке 3.19 те же данные, обработанные в предположении реакции первого порядка, хорошо аппроксимируются одной зависимостью. Используя общее феноменологическое уравнение Аррениуса в трехпараметрической форме (3.26), константа скорости в зависимости от температуры имеет вид:

$$k_{1st} = 1.05 \cdot 10^{14} \exp(-200.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} / RT) \quad (3.40)$$

На рисунке 3.17 для примера также приведен расчетный профиль атомарного йода, который получен с использованием константы скорости из уравнения (3.40). Кроме того, на рисунок 3.17 добавлены профили концентрации, где константа скорости соответствовала величине, на $\pm 30\%$ отличающейся от величины из уравнения (3.40). Это сделано для того, чтобы показать возможное влияние экспериментальных погрешностей. Как видно, оно не столь существенно. Однако стоит отметить, что погрешность константы скорости в условиях эксперимента, как правило, влияет только на начальный рост концентрации атомарного йода и не влияет на величину его равновесной концентрации, которая чаще всего устанавливается быстрее прихода возмущений от контактной поверхности. В таком случае расхождение именно в равновесных концентрациях может быть отнесено исключительно к погрешности калибровочной кривой.

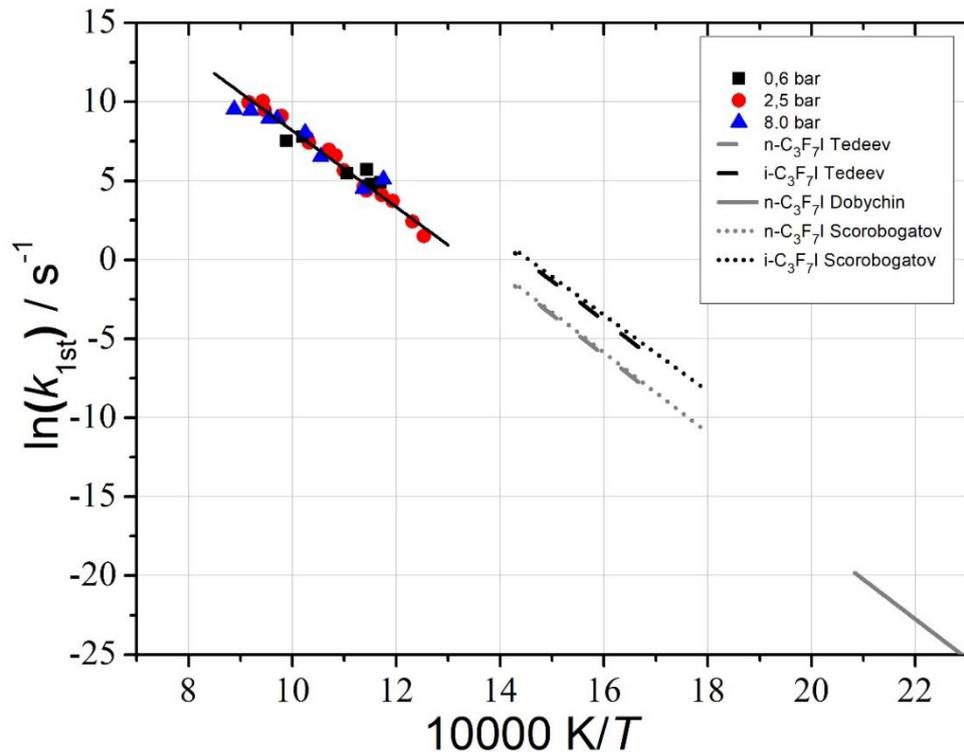


Рисунок 3.19. Температурная зависимость измеренной константы скорости первого порядка для реакции $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I} = n\text{-C}_3\text{F}_7 + \text{I}$, представленная в Аррениусовских координатах и имеющиеся литературные данные: Tedeev – [92], Dobychin – [84], Scorobogatov – [81]. Сплошная линия – аппроксимация экспериментальных данных методом наименьших квадратов.

Таким образом, близкие значения констант скоростей реакции в приближении первого порядка, полученные при различном давлении (рисунок 3.19), указывают на то, что в исследованных условиях диссоциация $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ протекает вблизи предела высокого давления. Это заключение подтверждается предыдущими литературными данными, диапазон температур в которых варьировался от 560 до 700 К [92,84,81]. Все авторы этих работ пришли к выводу, что при низких температурах до 700 К константа скорости диссоциации реакции 1.1 находится в пределе высоких давлений во всем исследованном ими диапазоне давлений (0.04–0.40 бар). Отметим также, что экстраполяция литературных данных в высокотемпературную область показывает хорошее количественное соответствие с текущими экспериментальными результатами.

Далее был проведен подробный теоретический расчет константы скорости мономолекулярной диссоциации реакции 1.1 с использованием теории Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса (РРKM) [133,134] в широком диапазоне термодинамических параметров. Все необходимые для кинетического анализа энергетические характеристики продуктов, реагентов и переходных состояний, их частоты гармонических колебаний, вращательные постоянные были получены в ходе квантово-химических вычислений, выполненных в пакете программ Gaussian09

[15]. Все вычисления проведены ранее и подробно описаны в ходе термодинамического анализа в главе 2 данной диссертации. Здесь только еще раз повторим, что в *ab initio* расчетах использовался B3LYP DFT функционал [127,128] в сочетании с базисным набором cc-pVTZ-PP [137,138] для атомов йода и базисным набором 6-311G** [139,138] для атомов водорода, углерода и фтора. Так называемая «кинетическая точность» достигалась использованием поправки на ангармоничность колебаний $f_{\text{vib}} = 0.97$ [140]. Дополнительные поправки в расчеты не вводились. Высоты торсионных барьеров определялась с использованием процедуры мягкого сканирования ППЭ. Остальные требуемые для расчета данные представлены в таблицах 2.2, 2.3 и на графиках 2.4 главы 2.

Теоретический расчет соответствующей константы скорости диссоциации в зависимости от давления по модели РПКМ был выполнен с использованием пакета программ ChemRate [18, 19]. Поскольку как было показано ранее, в реакции 1.1 энергия C-I связи равна энтальпии этой реакции (или, что эквивалентно, обратная реакция не имеет барьера активации), константа скорости определялась с использованием процедуры варьирования длины связи C-I в мнимом переходном состоянии. Эта процедура использована в работе [18] и внедрена в код программы ChemRate [19].

Для оценки величины средней энергии, передаваемой при столкновительной дезактивации, была использована экспоненциально падающая модель. В этой модели параметр средней энергии был задан в зависимости от температуры в виде:

$$\alpha(T) = \alpha_0 + \alpha_1 T \quad (3.41)$$

где α_0 (см^{-1}) и α_1 ($\text{см}^{-1} \text{K}^{-1}$) – коэффициенты модели. Их величина в данном расчете была оценена как $\alpha_0 = 50 \text{ см}^{-1}$, $\alpha_1 = 0.2 \text{ см}^{-1} \text{K}^{-1}$, поскольку схожие значения обеспечили наилучшее соответствие между экспериментальной и теоретически определенной константой скорости диссоциации CF_3I в схожих экспериментальных условиях.

Число всех соударений, подобно РПКМ расчету для CF_3I , было определено по модели на основе потенциала Леннарда-Джонса. Для *n*- $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ сечение столкновений и глубина потенциальной ямы потенциала Леннарда-Джонса в литературе не представлены, поэтому они были оценены с использованием методологии [170], основанной на расчете геометрических структур и электрических свойств молекулы (дипольного момента и поляризуемости). Данная методология дает величину $\sigma_d = 6.03 \text{ \AA}$ и $\varepsilon = 135 \text{ K}$. Поскольку расчеты проводились для сильноразбавленных смесей, параметры σ_d и ε для продуктов реакции 1.1 и вторичных соединений в модель не вводились.

Как результат, полученные в ходе РПКМ расчета в диапазоне температур от 300 до 3000 К и давлении от 10^{-4} до 10^2 бар константы скорости мономолекулярной диссоциации в дальнейшем были аппроксимированы по модели Трое [168] на основании уравнений (3.32)–(3.35). Их

величина в пределе низкого и высокого давления в трехпараметричной форме Аррениуса лучше всего аппроксимируются с помощью следующих выражений:

$$k_0(\text{n-C}_3\text{F}_7\text{I} + \text{Ar}) = 8.849 \times 10^{19} T^{-1.444} \exp(-11454.4/T) \text{ (cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}) \quad (3.42)$$

$$k_\infty(\text{n-C}_3\text{F}_7\text{I}) = 9.676 \times 10^{16} T^{-0.378} \exp(-26956.8/T) \text{ (s}^{-1}) \quad (3.43)$$

Коэффициент центрального уширения F_c , необходимый для расчета константы скорости диссоциации в переходной области по давлению, равен:

$$F_c = 0.119 \pm 0.050 \quad (3.44)$$

На рисунке 3.20 представлена теоретически рассчитанная константа скорости мономолекулярной диссоциации $\text{n-C}_3\text{F}_7\text{I}$ в Ar в зависимости от давления и температуры. На этом же рисунке также приведены точечные значения константы скорости, полученные экспериментально при близких к расчетным температурам. Сравнение экспериментальных и теоретических результатов показывает хорошее совпадение. Дополнительно на рисунке 3.20 продемонстрированы литературные данные Тедеева и др. [92] в области низких температур, которые также прекрасно согласуются с РРKM расчетом.

Стоит отметить важный вывод, следующий из рисунка 3.20. Несмотря на тот факт, что в пределе экспериментальной ошибки не было выявлено зависимости константы скорости от величины давления, проведенный РРKM расчет указывает на ее наличие при температурах выше 900–950 К. Этот факт не позволяет однозначно заключить, что предел высокого давления достигнут во всем диапазоне экспериментальных условий. В таком случае не рекомендуется использовать полученное в ходе экспериментальной аппроксимации выражение (3.40) для давлений, выходящих за диапазон значений 0.6–8.3 бар и температур 800–1200 К. При других условиях представленное уравнение Аррениуса (3.40) может несколько занижать эффективное значение энергии активации, поскольку ее величина не может быть напрямую соотнесена со значением истинной энергии активации и, соответственно, энергии разрыва $\text{C}-\text{I}$ связи. Целесообразней в таком случае использовать общую зависимость на основе уравнений (3.32)–(3.35) с учетом коэффициентов (3.42)–(3.44), которые применимы в очень широком диапазоне термодинамических условий.

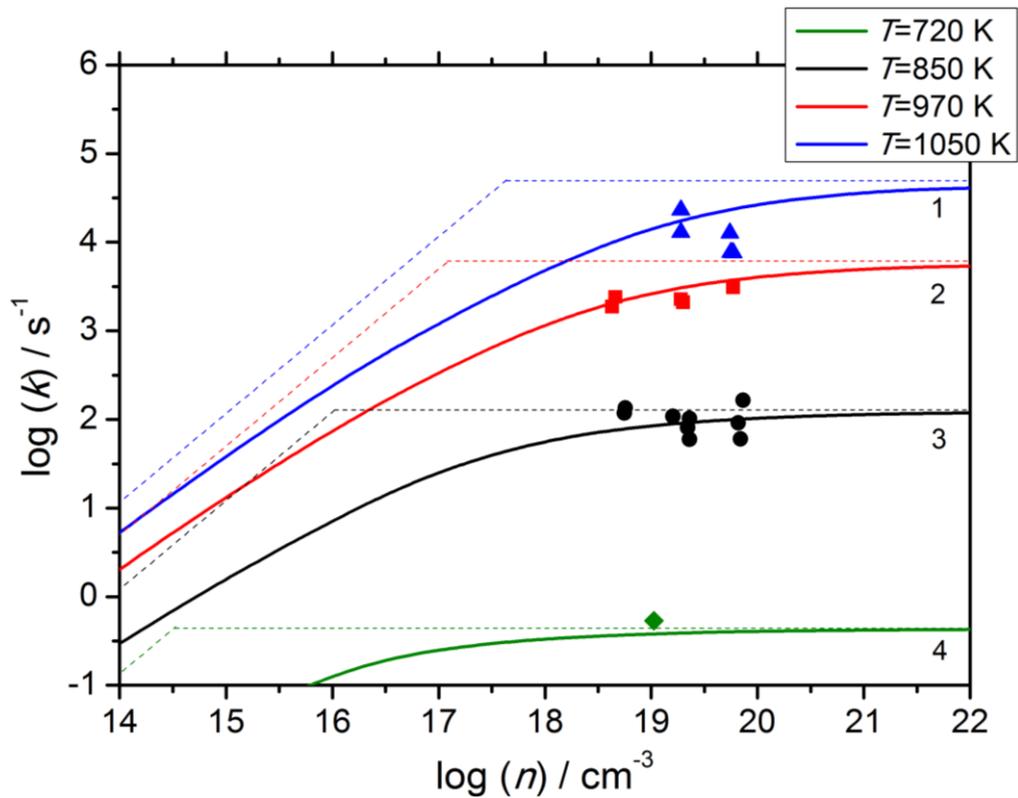


Рисунок 3.20. Измеренная и расчетная константа скорости реакции $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I} + \text{Ar} = n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I} + \text{Ar}$ и ее зависимость от общей концентрации. Числами 1, 2, 3 и 4 обозначены аппроксимированные на основе РРКМ расчеты константы скорости по модели Трое при температурах $T = 1050, 970, 850$ и 720 К, соответственно. Пунктирные линии - константы скорости в пределе низкого и высокого давления при тех же температурах. Символы представляют экспериментальные данные – треугольник при $T = 1050 \pm 20$ К, квадрат при $T = 970 \pm 10$ К, круг при $T = 850 \pm 25$ К, ромб - данные Тедеева и др. [92] при $T = 720$ К.

3.4 Результаты исследования кинетики диссоциации $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$

Экспериментальное исследование кинетики мономолекулярной диссоциации $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ было проведено исключительно за отраженными ударными волнами в расширенном по сравнению с $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и CF_3I диапазоне температур – от 830 до 2150 К. Давление во всех экспериментах варьировалось от 2.6 до 4 бар, а относительная концентрация $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ в аргоне составляла 0.8 или 1.1 ppm. Типичные экспериментальные осциллограммы, полученные на длине волны 183.0 нм представлены на рисунке 3.21. В области температур до 1230 К профили поглощения $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ практически идентичны профилям $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ – аналогичный по скорости рост абсорбционного сигнала атомарного йода и достижение им стационарного уровня. Однако, при температурах более 2000 К (рис 3.20 снизу) начинает незначительно проявляться плавный рост уровня йода в поздние времена реакции, чего не наблюдалось в калибровочных экспериментах

по разложению CF_3I и $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$. Это, по-видимому, вызвано дальнейшей диссоциацией HI , который в ходе первичного распада $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ формируется из параллельного канала реакции 1.3. Наличие этого факта подтверждает сделанные в литературе [97,117] выводы о конкуренции канала радикального разрыва C-I связи ($\text{C}_3\text{H}_7\text{I} = \text{C}_3\text{H}_7 + \text{I}$) и HI элиминации ($\text{C}_3\text{H}_7\text{I} = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{HI}$) и необходимости их совместного учета при кинетическом моделировании.

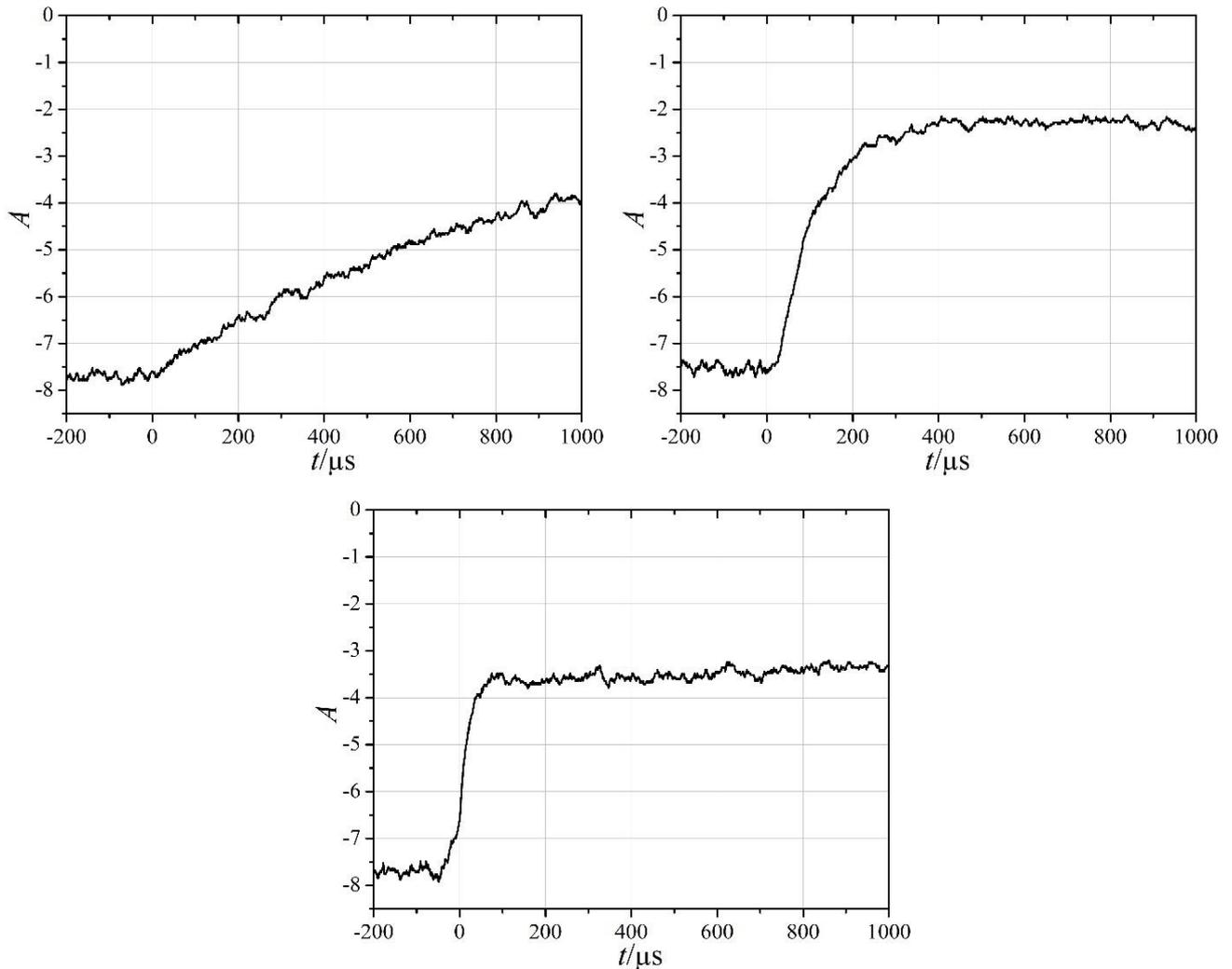


Рисунок 3.21. Типичные примеры профиля поглощения на длине волны 183.0 нм. Экспериментальные условия: слева – 1.1 ppm $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ в Ar, $T_5 = 948$ K, $p_5 = 3.79$ bar; справа – 0.8 ppm $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ в Ar, $T_5 = 1055$ K, $p_5 = 3.72$ bar; снизу – 0.8 ppm $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ в Ar, $T_5 = 2068$ K, $p_5 = 2.98$ bar.

Полный набор индивидуальных экспериментальных условий приведен в таблице 3.4. Представленная величина экспериментальной константы скорости реакции (1.2) мономолекулярной диссоциации $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ рассчитана методом первоначального наклона с использованием схожих с (3.22–3.25) уравнений и той же калибровочной зависимости (3.19). Альтернативный анализ данных, основанный на уравнении (3.39), не применялся, поскольку на поздних временах вклад канала реакции (1.3) может приводить к дополнительной ошибке. При

повышенных температурах из-за ограниченного временного разрешения экспериментальной установки k_{1st} так же определяется некорректно, поэтому количественные расчеты константы скорости проводились только в диапазоне от 830 до 1230 К из-за чего в соответствующей графе таблицы 3.4 вместо значений оставлены пропуски. В указанном выше диапазоне температур суммарная погрешность константы скорости, как и в случае с $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$, не превышала 20%.

Таблица 3.4. Полный набор экспериментальных результатов по $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$.

$[n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}]$, ppm	p_5 , bar	T_5 , К	$[\text{Ar}]$, 10^{19} cm^{-3}	$[n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}]_0$, 10^{13} cm^{-3}	k_{1st} , s^{-1}
1.10	2.663	2045	0.94	1.04	–
1.10	2.679	2056	0.94	1.04	–
1.10	3.16	1287	1.78	1.96	35885.3
1.10	3.212	1374	1.69	1.86	–
1.10	3.378	1246	1.96	2.16	30386.7
1.10	3.494	1167	2.17	2.39	21446.0
1.10	3.592	1108	2.35	2.58	13103.2
1.10	3.59	968	2.69	2.96	762.6
1.10	3.793	948	2.90	3.19	473.3
0.80	2.691	2035	0.96	0.77	–
0.80	2.74	2039	0.97	0.78	–
0.80	2.668	2029	0.95	0.76	–
0.80	2.134	2843	0.54	0.44	–
0.80	3.225	1310	1.78	1.43	–
0.80	2.665	2028	0.95	0.76	–
0.80	2.711	2052	0.96	0.77	–
0.80	3.238	1322	1.77	1.42	–
0.80	2.171	2865	0.55	0.44	–
0.80	2.75	2040	0.98	0.78	–
0.80	3.262	1326	1.78	1.43	–
0.80	3.288	1282	1.86	1.49	38062.8
0.80	3.381	1256	1.95	1.56	34465.0
0.80	3.396	1157	2.13	1.70	24325.3
0.80	3.511	1227	2.07	1.66	30755.1
0.80	3.667	1120	2.37	1.90	14502.4
0.80	3.715	1055	2.55	2.04	6160.7
0.80	3.68	1011	2.64	2.11	1749.7
0.80	3.655	973	2.72	2.18	709.7
0.80	3.708	909	2.96	2.36	137.3
0.80	2.723	2068	0.95	0.76	–
0.80	3.62	930	2.82	2.26	226.2
0.80	3.696	886	3.02	2.42	65.08
0.80	3.945	874	3.27	2.62	47.72
0.80	2.778	2090	0.96	0.77	--
0.80	2.706	2054	0.95	0.76	--
0.80	2.838	2115	0.97	0.78	--
0.80	3.988	927	3.12	2.49	185.5
0.80	3.999	898	3.23	2.58	94.31445

0.80	3.928	861	3.31	2.64	30.9557
0.80	3.922	836	3.40	2.72	16.32845
0.80	2.547	680	2.71	2.17	--
0.80	4.094	867	3.42	2.74	40.92397

Экспериментальные значения были также обобщены в Аррениусовских координатах в приближении реакции первого порядка (рисунок 3.22) и аппроксимированы уравнением Аррениуса в форме (3.26). Наилучшее согласие наблюдается при показателях энергии активации и предэкспоненциального множителя, указанных ниже:

$$k_{1st} = 1.97 \cdot 10^{13} \exp(-193.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} / RT) \quad (3.45)$$

На графике видно, что с температуры около 1200 К и выше температурная зависимость константы скорости выполаживается и ее значения начинают расходиться с величиной k_{1st} , предсказываемой уравнением (3.45). Этот эффект как раз наглядно отражает влияние ограниченности временного разрешения экспериментальной установки и разъяснен ранее.

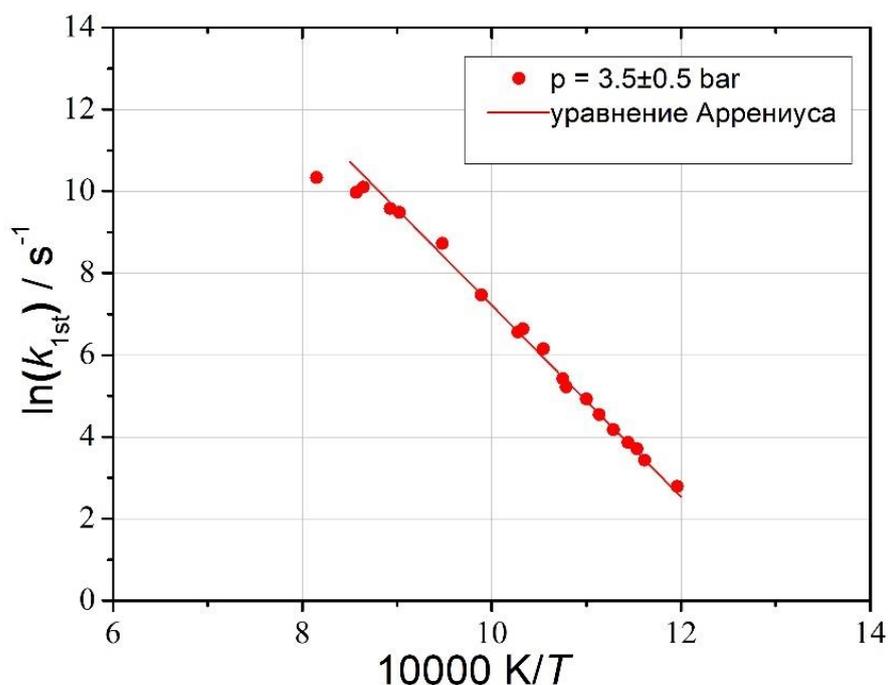


Рисунок 3.22. Температурная зависимость измеренной константы скорости первого порядка для реакции $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I} = n\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{I}$, представленная в Аррениусовских координатах. Сплошная линия – аппроксимация экспериментальных данных методом наименьших квадратов.

На следующем этапе было проведено вычисление константы скорости мономолекулярной диссоциации $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ с использованием теории Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса (РПКМ) [133,134]. Теоретический расчет был выполнен с использованием программного пакета «MESS» [20, 21, 22] в широком диапазоне термодинамических параметров: температура от 300 до 3000 К, давление от 10^{-4} до 10^2 бар.

Поскольку, исходя из последних литературных данных [97, 117], процесс распада $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ протекает через две конкурирующие реакции 1.2 и 1.3, взаимное влияние этих каналов было учтено с помощью мультисканального решения одномерного основного уравнения на микроканоническом уровне. Данный подход по умолчанию реализован в программе «MESS» [20, 21, 22]. Для этого константа скорости реакции 1.2 определялась с использованием процедуры варьирования длины связи C-I в мнимом переходном состоянии, а для константы скорости 1.3 переходное состояние было определено через явно выраженный энергетический барьер. Все необходимые для РПКМ расчета характеристики продуктов, реагентов и переходных состояний, полученные в ходе квантово-химических вычислений представлены в главе 2. Остальные параметры модели описаны ниже.

Величины средней энергии, передаваемой при столкновительной дезактивации, в экспоненциально падающей модели представлена в отличной от уравнения (3.41) форме. В данном случае было использовано выражение, которое по умолчанию внедрено в код программы «MESS» в виде:

$$\alpha(T) = \alpha_0 \cdot \left(\frac{T}{300}\right)^n \quad (3.46)$$

где α_0 (см^{-1}) и n – коэффициенты модели, T – температура (К). Так как в литературе не найдено сведений о величине средней энергии соударения для молекулы $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, было сделано предположение, что эта величина не должна сильно отличаться от величины для молекулы $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$. В таком случае, в уравнении (3.46) были использованы коэффициенты $\alpha_0 = 70 \text{ см}^{-1}$, $n = 0.84$, что дает отличие не более чем в 20% от соответствующего параметра для молекулы $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ при том же буферном газе.

Сечение столкновений σ_d и глубина потенциальной ямы ϵ потенциала Леннарда-Джонса для $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ были также оценены с использованием методологии [170]. Их величина оценена как 6.03 \AA и 130 К для σ_d и ϵ , соответственно. При проведении РПКМ расчета подразумевалось, что мольная фракция $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ в Ag не превышает значения 10^{-4} .

Как результат, теоретическое значение константы скорости мономолекулярной диссоциации $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ при различных давлениях приведено на рисунке 3.23. Помимо этого, на графике представлены полученные экспериментальные значения (вместе с их аппроксимацией уравнением Аррениуса) и имеющиеся литературные данные. Отчетливо видно хорошее соответствие проведенного РПКМ расчета и эксперимента. Однозначно можно сделать вывод, что, так же, как и для молекулы $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$, константа скорости лежит близко к пределу высоких давлений, однако при повышенной температуре (более 900 К) зависимость от давления все еще значительна. Подобный вывод был сделан и в недавней работе Миоши с соавторами [97], но в их статье близость к пределу высоких давлений заявлена во всем диапазоне исследуемых

температур. По абсолютным значениям определенные из эксперимента константы скорости также хорошо совпадают с экспериментом Миоши [97]. Некоторые несоответствия можно отнести к экспериментальной неопределенности и особенностям в использовании калибровочных кривых. Различия в значении константы скорости в пределе высоких значений однозначно вызвано значительно менее точным РРКМ расчетом [97]. Хотя расчеты и были поддержаны квантово-химическими вычислениями на уровне теории HF/3-21G и HF/6-31G-(d), значимая часть параметров модели подбиралась путем лучшего соответствия с экспериментальными результатами. По этой причине, возможно, и не было замечено все еще существенного влияния давления в области высоких температурах. Тем не менее, работа [97] показала необходимость учета обоих каналов распада $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, конкурирующих между собой. Этот эффект был обнаружен и в нашем расчете (красная и пурпурная пунктирные линии), однако его влияние в диапазоне 3–4 бар незначительно.

Эксперименты 1934 года, представленные в статье Огга [74] и пересмотренные потом в статье Салливана [111] сильно перепредсказывают величину константы скорости (1.2). Это может быть следствием как недостаточной в то время точности в постановки эксперимента, так и сложностью последующей интерпретации полученных результатов, которые требовали корректного учета большого класса вторичных реакций, особенно с участием молекулярного йода. В отличие от вышесказанного, представленные в работе Батлера [85] эксперименты в диапазоне температур 703–767 К и давлении $\sim 7\text{--}9 \cdot 10^{-3}$ бар с хорошей точностью воспроизводятся выполненным в аналогичных условиях РРКМ расчетом. К сожалению, эксперименты Кинга и соавторов [116] было невозможно соотнести с РРКМ расчетом, поскольку представленных в статье данных недостаточно для однозначного определения диапазона используемых давлений. Можно только сказать, что исследования пиролиза $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ [116] проводились в условиях «очень низких давлений». Это факт позволяет предположить, что представленная на графике 3.23 величина константы скорости уже практически линейно зависит от общей концентрации газа, что соответствует приближению константы скорости в пределе низких давлений, о чем и было сообщено авторами.

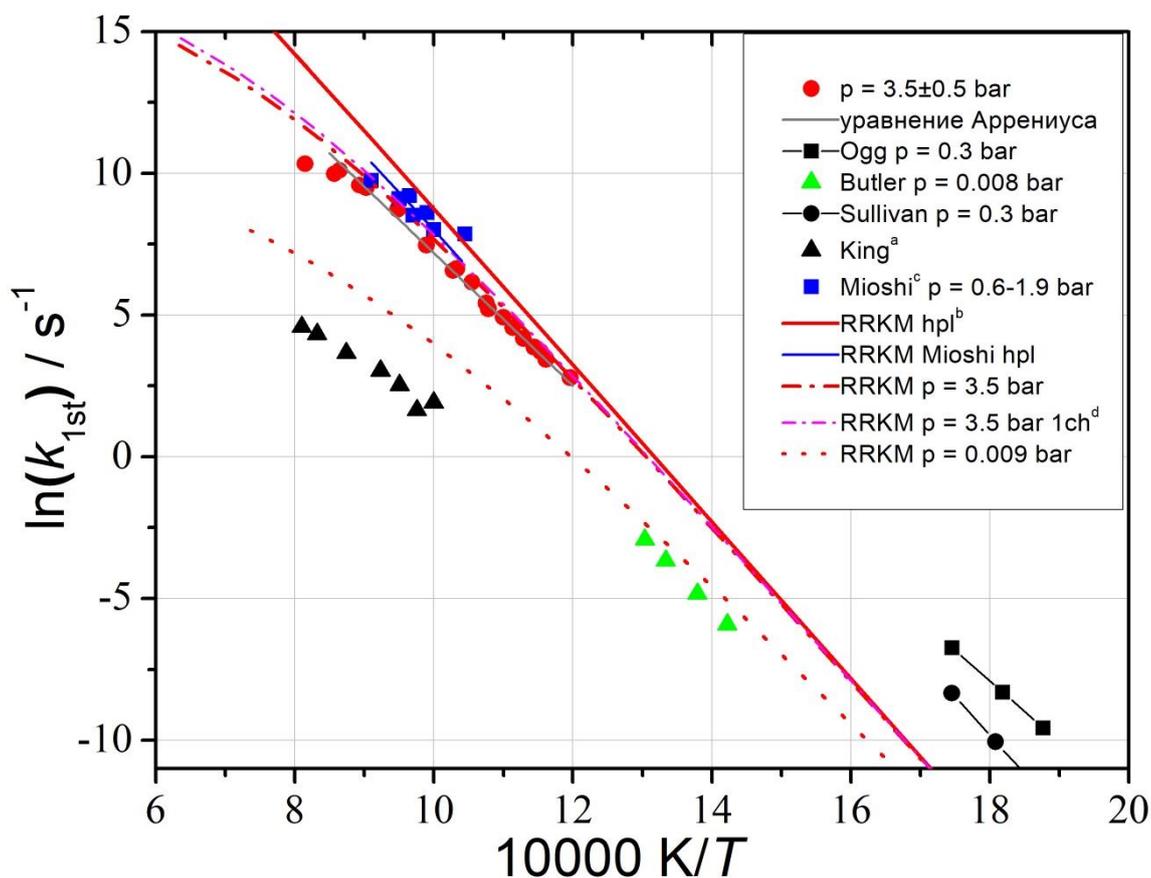


Рисунок 3.23. Температурная зависимость теоретической и экспериментальной константы скорости первого порядка для реакции $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I} = n\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{I}$, представленная в Аррениусовских координатах и имеющиеся литературные данные (Ogg – [74], Butler – [85], Sullivan – [111], King – [116], Miyoshi – [97]). Серая линия – аппроксимация экспериментальных данных уравнением Аррениуса (3.35).

^a В работе [116] явно не указан исследуемый диапазон давлений. Из представленных в статье данных выделить его не представляется возможным.

^b hpl – константа скорости в пределе высоких давлений (high pressure limit).

^c В работе [97] явно не указаны значения температуры и константы скорости в индивидуальной точке. Эти данные получены из представленных в статье графиков.

^d 1ch – выполненный в данной работе РРKM расчет с учетом единственного канала диссоциации $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$.

Так же, как и ранее, результаты расчетов по данной молекуле дополнительно аппроксимированы по форме Трое [168] с помощью уравнений (3.32) – (3.35). Аррениусовская форма предельных значений низкого и высокого давления, а также коэффициент центрального уширения приведен ниже:

$$k_0(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{I} + \text{Ar}) = 1.87 \times 10^{15} T^{-0.31} \exp(-9413.4/T) \text{ (cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}) \quad (3.47)$$

$$k_\infty(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{I}) = 5.54 \times 10^{16} \exp(-27495.8/T) \text{ (s}^{-1}) \quad (3.48)$$

$$F_c = 0.173 \pm 0.082 \quad (3.49)$$

Теперь, опираясь на полученные данные, в качестве проверки было проведено сравнение экспериментальных профилей атомарного йода с расчетными при тех же термодинамических параметрах. Кинетический расчет выполнен в программе «Chemkin [23]». Типичный пример такого сравнения представлен на рисунке 3.24. На этом графике так же показано моделирование с помощью константы скорости реакции 1.2 из аппроксимационного уравнения (3.45) (серая линия) и константы скорости на $\pm 30\%$ по величине отличающейся от экспериментальной (серая пунктирная линия).

Наблюдается хорошее соответствие результатов сравнения как при использовании теоретических значений (красная линия), так и при экспериментальной аппроксимации (серая линия). Атомарный йод при повышенных температурах достигает равновесных концентраций, а при температурах до 1000 К планомерный рост концентрации в течение времени эксперимента все еще продолжается. Отметим, что равновесная концентрация атомарного йода не достигает 100% величины первоначальной концентрации йодпропана. Кинетическое моделирование показало, что причина этого – влияние канала реакции (1.3) (салатовая линия). Данный факт в очередной раз подтверждает необходимость одновременного учета обоих каналов реакции распада $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{I}$. Это полностью согласуется с выводами, представленными в ходе работы Мийоши с соавторами [97] и Вебера с соавторами [117]. Коэффициент ветвления $[\text{I}]/[\text{n-C}_3\text{H}_7\text{I}]$, полученный в ходе данной работы при всех экспериментальных условиях (T от 830 до 2150 К), лежит в диапазоне от 0.7 до 0.95 и увеличивается при повышении температуры. В работе Мийоши [97] эта величина варьировалась от 0.6 до 0.9, что находится в хорошем соответствии с текущими результатами. Другие данные Кумарана и соавторов [171], полученные для схожего по строению гомолога $\text{n-C}_2\text{H}_5\text{I}$, дают величину коэффициента ветвления, равную 0.89 ± 0.07 .

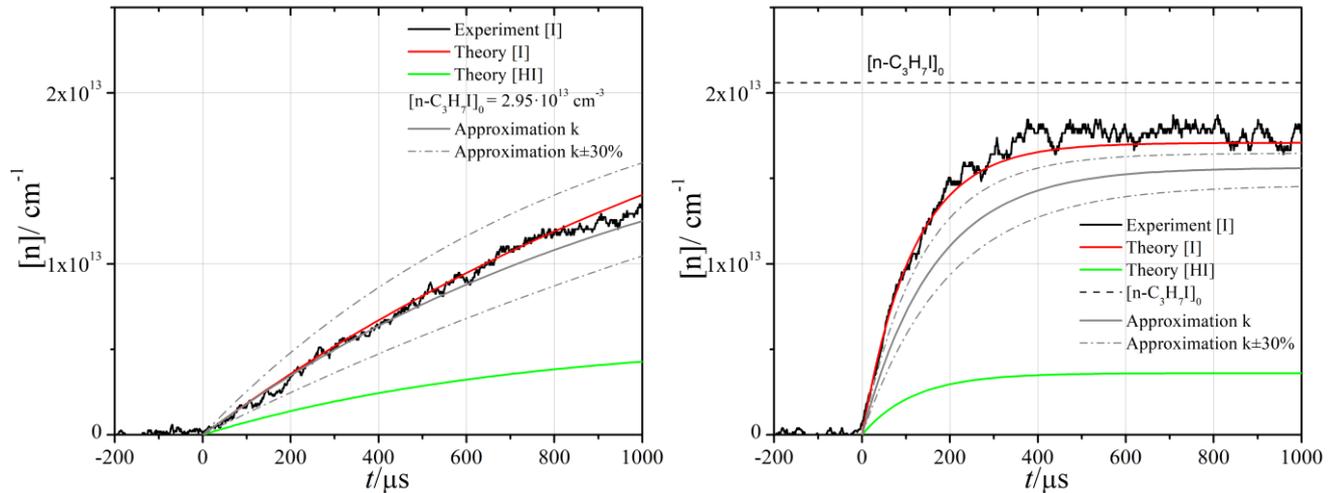


Рисунок 3.24. Типичный пример сравнения концентрационных профилей, полученных с помощью экспериментально и теоретически определенной константы скорости (1.2) и теоретически переделённой константы скорости (1.3). Черная кривая – профиль концентрации атомарного йода: $T_5 = 968$ К, $P_5 = 3.59$ бар при 1.1 ppm n-C₃H₇I in Ar слева; $T_5 = 1055$ К, $P_5 = 3.71$ бар при 0.8 ppm n-C₃H₇I in Ar справа. Сплошная серая линия – концентрационный профиль атомарного йода, полученный на основе уравнения (3.45). Пунктирные серые линии – концентрационные профили атомарного йода, полученные на основе величины константы скорости на $\pm 30\%$ отличающейся от уравнения (3.45). Сплошная красная и салатовая линия – концентрационные профили атомарного йода и HI, соответственно, полученные на основе теоретически рассчитанной величины константы скорости диссоциации n-C₃H₇I.

3.5 Общие закономерности в кинетике линейных йодалканов

Наконец, интересно было бы обобщить полученные в этой диссертации кинетические свойства веществ с имеющимися литературными данными по константам скорости диссоциации подобных молекул. Для базового сравнения были выбраны все линейные молекулы гомологических рядов C_nH_{2n+1}I и C_nF_{2n+1}I в широком температурном интервале (650–1450 К), который выходит за рамки исследованного в этой работе. Причем галогенированные углероды и углеводороды анализировались не только между собой или внутри одного гомологического ряда, но также и непосредственно между рядами. На рисунках 3.25 и 3.26 приведено сопоставление этих результатов. Из-за большого количества представленных молекул данные по гомологам пришлось разнести на отдельные графики, однако для большей ясности использовался идентичный масштаб. Чтобы выполнить корректный анализ, сравнение проводилось для константы скорости первого порядка только в пределе высоких давлений или близко к нему, если такое предположение сделано авторами или в ходе этой работы. По этой причине на рисунке 3.26

практически полностью отсутствуют экспериментальные данные для молекулы CH_3I , так как кинетика ее распада, как правило, находится в переходной области ближе к пределу низких давлений. Это справедливо и для молекулы CF_3I , хотя и в меньшей степени. На графике 3.26 к линейным молекулам ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{I}$ также дополнительно добавлены данные по циклическим йодированным углеводородам, углеводородам с двойной связью и разветвленной молекуле $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$.

Как видно из графиков, величина константы скорости мономолекулярной диссоциации как внутри гомологического ряда $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$, так и внутри ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{I}$ лежит в узком диапазоне значений и обладает схожим наклоном в Аррениусовских координатах. В качестве исключения можно выделить работу Кумарана с соавторами по $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ [171], где константа скорости значительно выпадает из общего диапазона данных. Это, по-видимому, вызвано тем, что в исследованном интервале давлений измеренная константа скорости диссоциации все еще существенно не достигает предела высоких давлений при повышенных температурах, вследствие чего в Аррениусовских координатах занижается экспериментальное значение энергии активации. По аналогичной причине представление энергии активации может быть несколько занижено и в работе Цанга [86], однако однозначно это сказать нельзя, поскольку молекула $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ при прочих равных лежит ближе к пределу высоких давлений в области низких температур.

Какую-либо тенденцию в зависимости скорости мономолекулярной диссоциации от числа углеродов в молекуле или пространственной изомеризации проследить сложно. И в ряду $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$ и в ряду $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{I}$, если не считать указанных выше работ [171,86], разброс данных может относиться к погрешностям в постановке экспериментов и неопределенности теоретических расчетов. Если обратиться к расчетам РРKM, выполненным в данной работе на одном уровне теории, то константа скорости распада в молекуле CF_3I все-таки несколько ниже, чем в молекуле $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$, что может говорить об ускорении диссоциации в более крупных молекулах. Однако для однозначного вывода необходимы дополнительные РРKM расчеты в других соединениях того же гомологического ряда.

Интересно также отметить, что молекулы из разных гомологических рядов показывают очень близкие значения скорости их радикального распада. По-видимому, замена всех атомов водорода на атомы фтора в молекуле не сильно влияет на величину константы скорости разрыва C-I связи. Этот факт подтверждается и РРKM расчетом: в молекулах $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ теоретические значения предельной константы скорости в исследованном диапазоне температур очень близки, хотя энергия активации выше для молекулы $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$. Присутствие конкурирующего канала элиминации HI в молекулах группы $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{I}$ также не влияет в пределе высоких давлений на скорость разрыва C-I связи. Этот вывод дополнительно следует исходя из

современных теоретических представлений. Тем не менее, важно заметить, что роль разветвленного распада возрастает в пределе низких давлений или в переходной области.

Для циклических йодсодержащих углеводородов или углеводородов с двойной связью, график 3.26 однозначно показывает, что константа скорости их диссоциации существенно отличается от линейных молекул как по абсолютной величине, так и по энергии активации. Сюда же можно отнести разветвленную молекулу *t*-C₄H₉I. Ее константа скорости сильно выше по сравнению с молекулами *n*-C₄H₉I и *i*-C₄H₉I (данные по соединению *sec*-C₄H₉I в литературе не представлены). Это указывает на другой механизм распада и сильно отличную энергетику C-I связи, что не позволяет распространять на подобные молекулы сделанные в данной диссертации обобщения.

Что касается энергии активации E_a , то ее абсолютная величина также была сопоставлена среди молекул одного гомологического ряда и между рядами. В работах [92, 81] отмечалось, что среднее значение энергии активации в ряду CF₃I, C₂F₅I, C₃F₇I, C₄F₉I и C₆F₁₃I падает с ростом размера молекулы следующим образом: 228, 219, 211, 206 и 201 кДж·моль⁻¹, соответственно. Аналогичная закономерность упоминалась теми же авторами в статье [81], указывающими на уменьшение энергии активации с увеличением молекулярной массы не только в йод-, но и в фтор-, хлор- и бромсодержащих углеводородах. В этой работе данные по энергии активации были обобщены с помощью всех доступных на данный момент литературных источников, где константа скорости представлена в пределе высоких давлений или в близком к нему экспериментальном диапазоне. Результаты приведены в таблице 3.5. Проводимое именно в пределе высоких давлений сравнение целесообразно тем, что для безбарьерных реакций эта величина имеет еще один физический смысл, поскольку примерно соответствует энергетике разрыва C-I связи. В анализ также включены низкотемпературные данные Огга с коллегами [74], Добычина с коллегами [84] и Салливана [111], чьи значения вышли за температурный диапазон на графиков 2.25 и 3.26, но представлены на графиках 3.23 и 3.19. Их величина энергии активации может быть точнее при прочих равных, поскольку чем ниже температура, тем ближе экспериментальная константа скорости к пределу высоких давлений.

Таблица 3.5. Среднее значение энергии активации в зависимости от размера молекулы в гомологических рядах $C_nF_{2n+1}I$ и $C_nH_{2n+1}I$.

Молекула $C_nF_{2n+1}I$	CF_3I	C_2F_5I	C_3F_7I	C_4F_9I	$C_5F_{11}I$	$C_6F_{13}I$
Энергия активации, кДж/моль	223±9	219±4	213±8	206	Нет данных	201
Молекула $C_nH_{2n+1}I$	CH_3I	C_2H_5I	C_3H_7I	C_4H_9I	$C_5H_{11}I$	$C_6H_{13}I$
Энергия активации, кДж/моль	233±1	212±20	221±9	231	206	199

Таким образом для ряда $C_nF_{2n+1}I$ однозначно можно сделать аналогичный с работой [81] вывод о снижении энергии активации с ростом числа атомов углерода в молекуле. Похоже, что в гомологическом ряду $C_nH_{2n+1}I$ тенденция на уменьшение энергии активации идентична, однако слишком большой разброс данных для молекулы C_2H_5I и, наоборот, наличие лишь одной работы с оценочным РРКМ расчетом для молекулы C_4H_9I [79], оставляют право для дискуссии. Если сравнивать энергию активации между указанными выше гомологическими рядами, то для молекул $C_nF_{2n+1}I$ ее средняя величина составляет 212 кДж/моль, а для молекул $C_nH_{2n+1}I$ – 219 кДж/моль. Аналогичное заключение следует из проведенных в рамках данной работы РРКМ расчетов. Однако, очевидно, что энергия активации с ростом молекулы должна стремиться к некоторому пределу. Это следует из взаимосвязи энергии активации и энергии С-І связи. Дело в том, что формирование дополнительных С-С связей в линейных молекулах приводит к разрыхлению С-І связи (так же, как и С-Н связей, С-СІ связей и т.п). Тем не менее, такое разрыхляющее воздействие новых атомов в молекулярной системе ограничено, поскольку на определенном удалении от рассматриваемой связи они перестают оказывать на нее существенное влияние. Для алканов, например, воздействие на крайнюю С-Н связь ограничено после 5-го, 8-го атома углерода [140]. Что касается сравнения молекул $C_nF_{2n+1}I$ и $C_nH_{2n+1}I$, то, как показано в таблице, атомы фтора оказывают более сильное влияние на разрыхление С-І связи, нежели атомы водорода.

И в конце отразим еще один важный вывод, который не может быть прямо продемонстрирован на основании только графиков константы скорости первого порядка, но он несколько раз косвенно упоминался в ходе данной диссертационной работы: с ростом размера молекулы гомологические ряды $C_nF_{2n+1}I$ и $C_nH_{2n+1}I$ находятся все ближе к пределу высоких давлений; при одинаковом количестве атомов углерода в молекуле и одинаковых термодинамических условиях, молекулы ряда $C_nH_{2n+1}I$ всегда лежат дальше от предела высоких давлений, чем молекулы ряда $C_nF_{2n+1}I$. С точки зрения теории, это, по-видимому, следует из разного соотношения плотности колебательных уровней вблизи энергетического барьера.

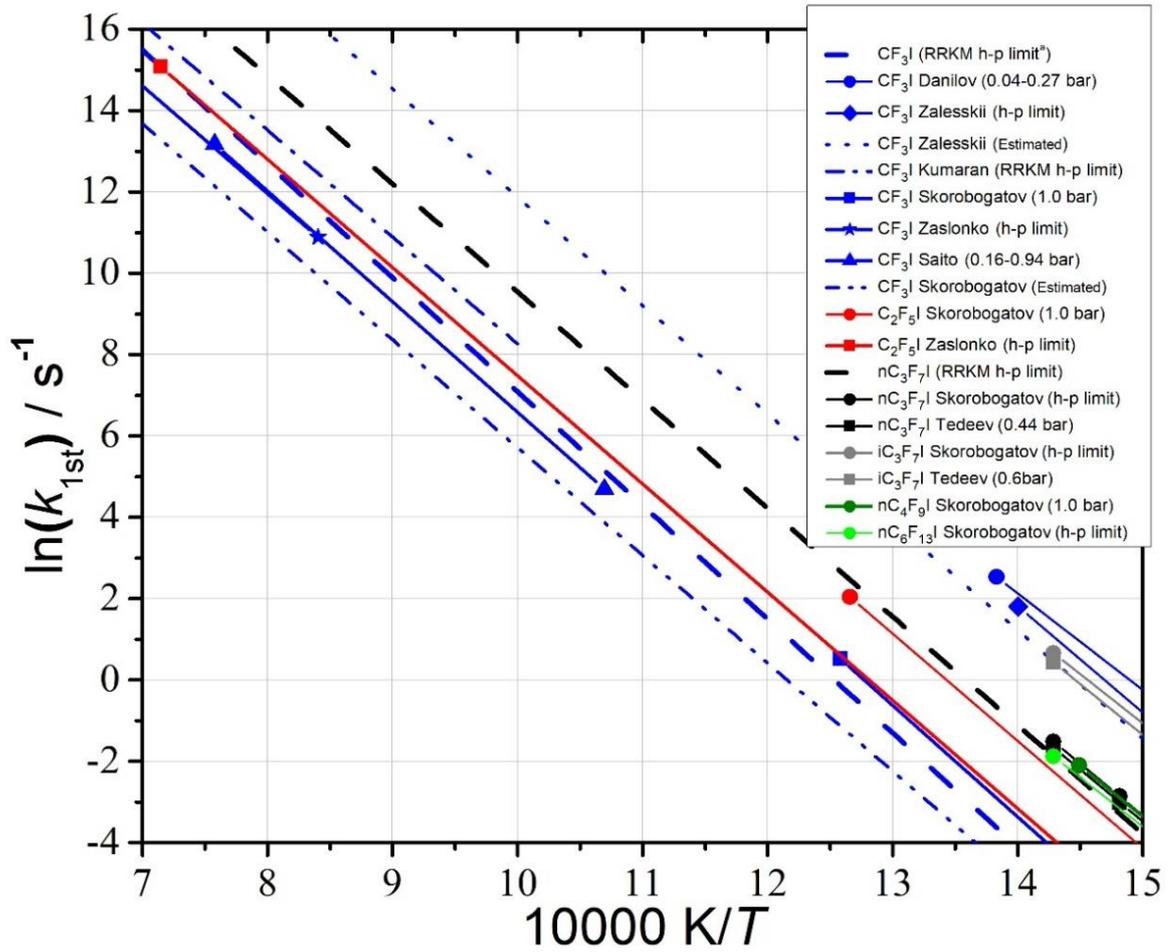


Рисунок 3.25. Аррениусовская зависимость константы скорости разрыва C-I связи в приближении первого порядка для некоторых йодсодержащих галогенированных углеводородов гомологического ряда $C_nF_{2n+1}I$. Литературные данные: Danilov-[172], Zalesskii – [162,173], Kumaran – [73], Skorobogatov – [81,174,161], Zaslonko – [82,163,169], Saito – [72], Tedeev – [92].

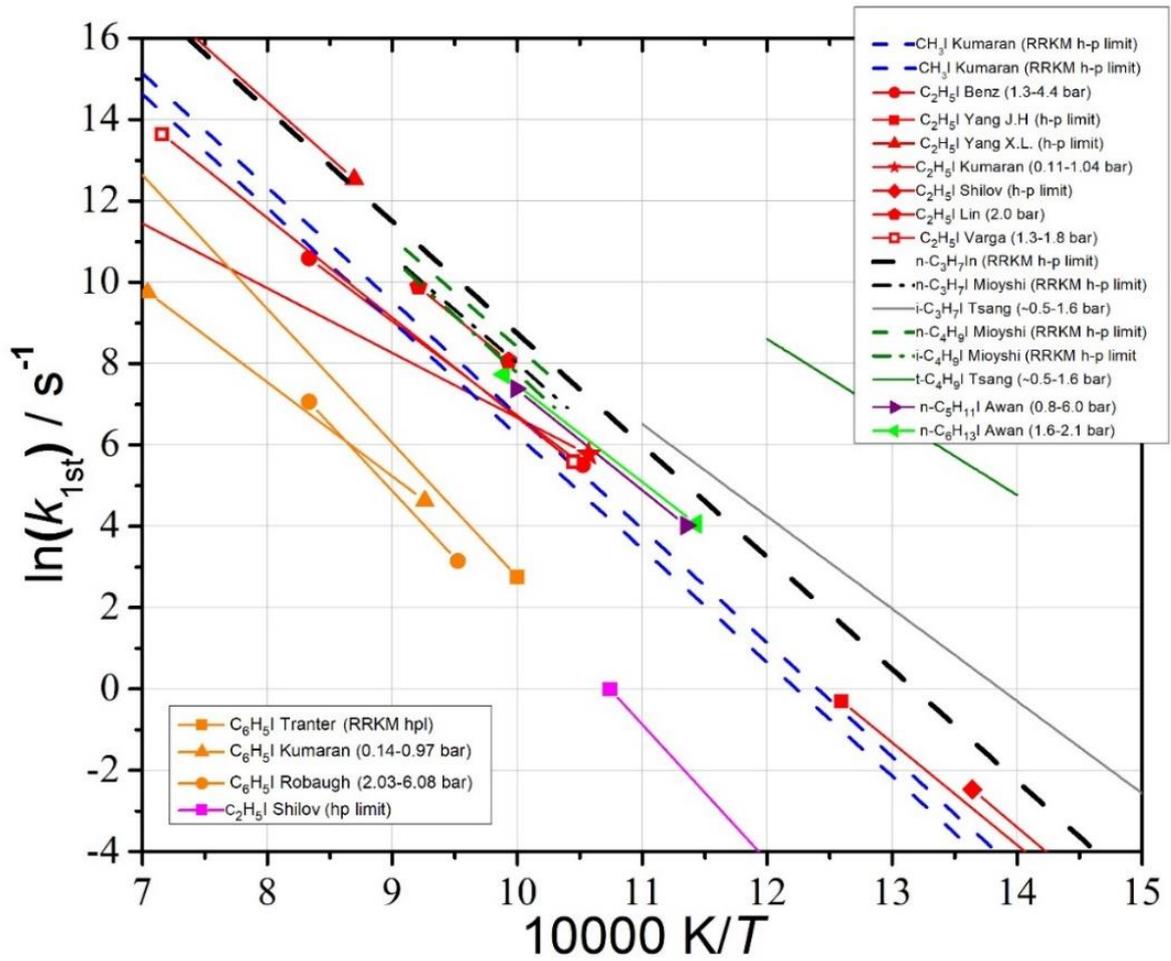


Рисунок 3.26. Аррениусовская зависимость константы скорости разрыва C-I связи в приближении первого порядка для некоторых йодсодержащих галогенированных углеводородов гомологического ряда $C_nH_{2n+1}I$, циклических йодированных углеводородов и углеводородов с двойной связью. Литературные данные: Kumaran – [75,78,171], Benz – [64], Yang J.H. – [175], Yang X.L. – [79], Shilov – [176], Lin – [177], Varga – [80], Miyoshi – [97], Tsang – [86], Awan – [88]. Trantner – [178], Robaugh – [179]

3.6 Выводы к главе 3

Успешно применив высокочувствительный и прецизионный метод атомно резонансной абсорбционной спектроскопии АРАС, были экспериментально измерены время-разрешенные абсорбционные профили атомарного йода на длине 183.0 нм. Эти данные, вместе с разработанной калибровочной процедурой, были использованы для получения экспериментальных данных о константах скоростей диссоциации йодтрифторметана, йодгексафторпропана и йодпропана в диапазоне температур 800–1200 К и давлении от 0.6 до 8.3

бар. Для CF_3I и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ диапазоны температур и давлений по сравнению с предыдущими исследованиями были значительно расширены. Для $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ прямое измерение константы скорости диссоциации выполнено впервые.

РРKM расчеты, проведенные на основе квантово-химических вычислений, также выполненных в рамках данной диссертации, позволили теоретически рассчитать величину констант скоростей мономолекулярной диссоциации CF_3I , $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ в широком диапазоне термодинамических параметров. Для всех веществ представлены Аррениусовские зависимости констант скоростей в пределе высокого и низкого давления, а также фактор центрального уширения. Сравнение теоретических расчетов с экспериментальными результатами и данными литературных источников подтвердило их достоверность. РРKM расчеты позволили заключить, что в исследованных условиях константа скорости CF_3I лежит в переходной области по давлению, а константы скорости $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ находятся близко к пределу высоких давлений, тем не менее при повышенных температурах (более 900 К) влияние давления все еще значимо.

И наконец, проведенное обобщение результатов данной работы с результатами других научных исследований позволило выявить закономерности, характерные для всех линейных йодсодержащих углеводородов и углеводородов.

Основные выводы и заключения

1. Выполнен всесторонний обзор пожаротушащих характеристик и физических свойств галогенированных углеводородов и углеродов, используемых как современные экологически чистые химически активные средства ингибирования горения и аварийного взрывоподавления. Заключено, что несмотря на долгие поиски новых пожаротушащих агентов, невозможно выделить одно вещество, полностью удовлетворяющее всем современным требованиям по безопасности, эффективности, экологичности и экономичности. Показано, что существующая база данных кинетических и термодинамических свойств йодсодержащих галогенуглеродов пропанового ряда, таких как C_3F_7I и C_3H_7I , практически отсутствует и нуждается в расширении и уточнении. Эта информация важна для широкого класса теоретических и прикладных задач, в частности для разработки кинетических моделей, необходимых для понимания природы химического ингибирования и точного предсказания процессов взаимодействия хладонов с топливами в очаге возгорания.

2. В соответствие с целями и задачами диссертационной работы экспериментальная установка была модернизирована. Для получения время-разрешенных абсорбционных профилей атомарного йода на длине волны 183.0 нм был успешно применен высокочувствительный и прецизионный метод атомно резонансной абсорбционной спектроскопии (АРАС) с использованием источника излучения с линейчатым эмиссионным спектром. Для успешного перевода измеренных абсорбционных профилей в соответствующие концентрационные профили была разработана собственная калибровочная процедура.

3. На основании полученных концентрационных профилей была экспериментально исследована кинетика мономолекулярной диссоциации йодтрифторметана CF_3I , йодгексафторпропана $n-C_3F_7I$ и йодпропана $n-C_3H_7I$. Определена абсолютная величина констант скоростей их первичного разложения в диапазоне температур 800–1200 К и давлении от 0.6 до 8.3 бар. Получены экспериментальная энергия активации и Аррениусовская зависимость для указанных величин. Для CF_3I и $n-C_3H_7I$ диапазоны температур и давлений по сравнению с предыдущими исследованиями были значительно расширены. Для $n-C_3F_7I$ прямое измерение константы скорости диссоциации выполнено впервые.

4. Используя современные методы квантово-химических вычислений на уровне теории B3LYP/cc-pVTZ-PP, были определены индивидуальные характеристики исходных молекул $n-C_3F_7I$, $i-C_3F_7I$, $n-C_3H_7I$, $i-C_3H_7I$, их продуктов и переходных комплексов. Среди них – оптимизированная геометрия, частоты гармонических колебаний, вращательные постоянные, полная электронная энергия, энергия нулевых колебаний и т. д. На основании этих данных построена схематичная диаграмма поверхностей потенциальных энергий (ППЭ) и исследованы

возможные каналы первичной диссоциации C_3F_7I и C_3H_7I . Были определены стандартная энтальпия реакций их диссоциации и изомеризации, а также рассчитаны константы равновесия в процессах $n-C_3F_7I = i-C_3F_7I$ и $n-C_3H_7I = i-C_3H_7I$ при нормальных условиях. Большинство из указанных параметров ранее не были представлены в литературе.

5. Результаты квантово-химических расчетов также позволили получить термодинамические свойства молекул $n-C_3F_7I$, $i-C_3F_7I$ и $n-C_3H_7I$, $i-C_3H_7I$ в приближении идеального газа. Энтальпия образования, энтропия и изобарная теплоемкость рассчитаны в широком диапазоне температур от 200 до 5000 К. Для молекул $n-C_3F_7I$, $i-C_3F_7I$ подобные расчеты выполнены впервые. Для молекул $n-C_3H_7I$ и $i-C_3H_7I$ термодинамические характеристики были уточнены на более высоком, чем ранее, уровне теории. Полученные значения энтропии и изобарной теплоемкости лучше соответствуют имеющимся литературным данным. И как результат, все термодинамические функции были аппроксимированы в виде стандартных семи-параметрических полиномов NASA, которые удобны в практическом использовании.

6. На основании квантово-химических вычислений выполнен теоретический расчет константы скорости мономолекулярной диссоциации CF_3I , $n-C_3F_7I$ и $n-C_3H_7I$ по модели Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса (РПКМ) в широком диапазоне термодинамических параметров ($T = 300-3000$ К, $p = 10^{-4}-10^2$ бар). Для всех веществ представлены Аррениусовские зависимости констант скоростей в пределе высокого и низкого давления, а также фактор центрального уширения. Сравнение теоретических расчетов с экспериментальными результатами и данными литературных источников подтвердило их достоверность. РПКМ расчеты позволили заключить, что в исследованных условиях константа скорости CF_3I лежит в переходной области по давлению, а константы скорости $n-C_3F_7I$ и $n-C_3H_7I$ находятся близко к пределу высоких давлений, тем не менее при повышенных температурах (более 900 К) влияние давления все еще значимо.

7. На основе анализа собственных данных и всех имеющихся литературных сведений по кинетике молекул гомологических рядов $C_nF_{2n+1}I$ и $C_nH_{2n+1}I$ выявлены общие закономерности в энергетике C-I связи и поведении констант скоростей диссоциации в зависимости от давления, размера молекул, влияния замещающих атомов водорода или фтора и т.п.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Cote A., Linville J. Fire Protection Handbook, 17th ed., National Fire Protection Association, Quincy, MA, 1991.
2. Hamins A., Gmurczyk G., Grosshandler W., Rehwoldt R., Vazquez I., and Cleary T. "Flame Suppression Effectiveness," in Evaluation of Alternative In-Flight Fire Suppressants for Full-Scale Testing in Simulated Aircraft Engine Nacelles and Dry Bays, NIST SP 861, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 1994.
3. Robin M.L. "Properties and Performance of FM-200™," in Proceedings of the Halon Options 44 Clean Agent Total Flooding Fire Extinguishing Systems 1527 Technical Working Conference 1994, New Mexico Engineering Research Institute, Albuquerque, NM, 1994. p. 531–542.
4. Tapscott R.E. "Best Values of Cup Burner Extinguishing Concentration," in Proceedings of the Halon Technical Options Technical Working Conference 1999, New Mexico Engineering Research Institute, Albuquerque, NM, 1999. p. 27–29.
5. Senecal J.A. "Agent Inerting Concentrations for Fuel-Air Systems," CRC Technical Note No. 361, Fenwal Safety Systems, 1992.
6. Heinonen E. "Laboratory-Scale Inertion Results," Halon Substitutes Program Review, 1993.
7. Senecal J.A. "Explosion Protection in Occupied Spaces: The Status of Suppression and Inertion Using Halon and Its Descendants," in Proceedings of the 1993 International CFC and Halon Alternatives Conference, Washington, DC, 1993. p. 767–772.
8. Senecal J.A., Ball D.N., and Chattaway A. "Explosion Suppression in Occupied Spaces," in Proceedings of the Halon Options Technical Working Conference 1994, Albuquerque, NM, 1994. p. 79–86.
9. Grant C.C. Fire Protection Halons and the Environment: An Update Symposium // Fire Technology. 1988. V. 24. p. 1
10. Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer. Report of the Halon Technical Options Committee. December 2018. V. 1.
11. Hurley M.J. SFPE Handbook of Fire Protection Engineering. Fifth Edition, V. I. Springer, 2016.
12. Fehler F. // Fire Research Abstracts Review. 1962. V. 4. p. 142.
13. Баратов А.Н. // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. 1967. Т. 12, №3. с. 276
14. Hastie J. W. Molecular Basis of Flame Inhibition // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1973. V. 77A. p. 733
15. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., et al. Gaussian 09; Gaussian. Inc.: Wallingford, CT, 2009.
16. Canneaux S., Bohr F., Henon E. KiSTheLP: A Program to Predict Thermodynamic Properties and Rate Constants from Quantum Chemistry Results // J. Comput. Chem. 2014, V. 356 № 1, p. 82–93.

17. Miyoshi A. GPOP Software, Rev. 2013.07.15m5, 2013, available at URL: <http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/gpop/>. (accessed: 22.01.2021)
18. Knyazev V. D., Tsang W. Chemically and thermally activated decomposition of secondary butyl radical // *J Phys Chem A*. 2000. V. 104. p. 10747–10765.
19. Mokrushin V., Bedanov V., Tsang W., Zachariah M., Knyazev V., McGivern W.S. ChemRate, version 1.5.10; 2011.
20. Kee R. J, Rupley F. M, Miller J. A. et al. Chemkin Collection, Release 3.6. San Diego, CA: Reaction Design, Inc.; 2000.
21. Klippenstein S. J., Miller J. A. From the Time-Dependent, Multiple-Well Master Equation to Phenomenological Rate Coefficients // *J. Phys. Chem. A*. 2002. V. 106. p. 9267-9277.
22. Miller J. A., Klippenstein S. J. Master Equation Methods in Gas Phase Chemical Kinetics // *J. Phys. Chem. A*. 2006. V. 110. p. 10528-10544.
23. CHEMKIN-PRO Release 15101, Reaction Design, Inc., San Diego, CA, 2010.
24. The Halogenated Extinguishing Agents, NFPA Quarterly, National Fire Protection Association, Quincy, MA, 1954.
25. Wharry D., Hirst R. Fire Technology: Chemistry and Combustion, Institution of Fire Engineers, Leicester, UK, 1974.
26. NFPA 12A-T, Standard on Halogenated Fire Extinguishing Agent Systems, National Fire Protection Association, Quincy, MA, 1968.
27. NFPA 12B, Standard on Halon 1211 Fire Extinguishing Systems, National Fire Protection Association, Quincy, MA, 1990.
28. NFPA 12C-T, Tentative Standard on Halon 2402 Fire Extinguishing Systems, National Fire Protection Association, Quincy, MA, 1983.
29. DuPont Halon 1301 Fire Extinguishant, Technical Bulletin B-29E, DuPont Co., Wilmington, DE.
30. Bryan J. L. Fire Suppression and Detection Systems, Macmillan, New York, 1982.
31. Sax N. Dangerous Properties of Industrial Materials, Section 12, 2 ed., Reinhold, New York, 1963.
32. Molina M., Rowland F.S. Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine Atom-Catalysed Destruction of Ozone // *Nature*. 1974. V. 249. p. 810-814.
33. NFPA 2001, Standard on Clean Agent Fire Extinguishing Systems, National Fire Protection Association, Quincy, MA, 2012.
34. Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. URL: https://www.mnr.gov.ru/press/news/s_1_yanvary_a_2021_goda_v_rossii_vstupit_v_silu_kigaliyskaya_popravka/ (дата обращения: 17.04. 2021).
35. СП 5.13130.2009. Установки пожарной сигнализации и пожаротушения автоматические. Нормы и правила проектирования. Дата введения 01.05.2009.

35. Jager D. et al. Technical Summary, Safeguarding the Ozone Layer and the Global Climate System: Issues Related to Hydrofluorocarbons and Perfluorocarbons, IPCC/TEAP Special Report, United Nations Environment Programme, 2005.
36. ХЛАДОНЫ: виды и свойства. URL: https://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=817 (дата обращения: 18.04. 2021)
37. GWP фреонов. URL: <https://freons.xyz/gwp-freonov> (дата обращения: 18.04. 2021).
38. Копылов С.Н. Новые классы эффективных гомогенных ингибиторов газофазного горения и развитие научных основ их использования. Диссертация. Москва. 2000.
39. ISO 14520-1. Gaseous Fire Extinguish Systems – Physical Properties and System Design, Part 1: General Requirements, International Standards Organization, 2006.
40. NFPA 2001, Standard on Clean Agent Fire Extinguishing Systems, National Fire Protection Association, Quincy, MA, 2012.
41. Filipczak R. A. AGENT DECOMPOSITION PRODUCTS OF HALON ALTERNATIVE AGENTS Federal Aviation Administration Technical Center Atlantic City, N. J. 08405 (609-485-4529) URL: https://www.nist.gov/system/files/documents/el/fire_research/R9302932.pdf (дата обращения: 18.04. 2021).
42. Meldrum M. Toxicology of Substances in Relation to Major Hazards: Hydrogen Fluoride, Health and Safety Executive (HSE) Information Centre, Sheffield, England, 1993.
43. Back G.G., Beyler C.L., DiNenno P.J., Peatross M. Draft Report: Full-Scale Machinery Space Testing of Gaseous Halon Alternatives, USCG R&D Center, Groton, CT, 1994.
44. Forssell E.W., DiNenno P.J. Evaluation of Alternative Agents for Use in Total Flooding Fire Protection Systems, Contract NAS 10–1181, National Aeronautics and Space Administration, John F. Kennedy Space Center, FL, 1994.
45. Hanauska C.P. Hazard Assessment of HFC Decomposition Products, presented at the 1994 International CFC and Halon Alternatives Conference, Washington, DC, 1994.
46. Hanauska C.P., Forssell E., DiNenno P. Hazard Assessment of Thermal Decomposition Products of Halon Alternatives, in Proceedings of the Halon Alternatives Technical Working Conference 1993, New Mexico Engineering Research Institute, Albuquerque, NM, 1993.
47. Pedley M.D. Corrosion of Typical Orbiter Electronic Components Exposed to Halon 1301 Pyrolysis Products, NASA TR-339-001, National Aeronautics and Space Administration, 1995.
48. Dumayas W.A. Effect of HF Exposure on PC Multifunction Cards, Senior Research Project, University of Maryland, College Park, 1992.
49. Forssell E.W. et al. Draft Report: Performance of FM-200 on Typical Class A Computer Room Fuel Packages, Hughes Associates, Inc., Columbia, MD, 1994.

50. Drakon A.V. Eremin A.V. Mikheyeva E.Yu. On chemical inhibition of shock wave ignition of hydrogen-oxygen mixtures // Journal of Physics: Conference Series. 2018. V. 946, № 123. p. 012062.
51. IV. Accident response at TEPCO's Fukushima Dai-ichi NPS. Interim Report: Investigation Committee on the Accident at Fukushima Nuclear Power Stations of Tokyo Electric Power Company, 2011
52. Code of Federal Regulations, 14 CFR 25.851 (a)(6). URL: <https://www.govinfo.gov/app/details/CFR-2011-title14-vol1/CFR-2011-title14-vol1-sec25-851/summary> (дата обращения: 18.04. 2021).
53. Hill R.G. et.al. In-flight Aircraft Seat Fire Extinguishment Test (Cabin Hazard Measurement), DOT/FAA/CT-82/111, 1982.
54. Батов Д. В., Мочалова Т. А., Сторонкина О. Е. Определение огнетушащей эффективности микрoэмульсий на основе воды и 2-йодгептафторпропана // Пожарная и аварийная безопасность. 2017. № 4 (7). URL: <http://pab.edufire37.ru> (дата обращения: 9.05.2021).
55. Лившиц Ю. Я. Способ получения огнегасящих микрокапсул (варианты) и огнегасящая микрокапсула. Изобретение №218.016.0883. от 19.01.2018. № охранного документа 0002631866. Дата охранного документа 27.09.2017.
56. Microcapsules for fire extinguishing, manufacturing method and fire extinguishing devices based on it. URL: <http://engpat.kipris.or.kr/engpat/biblioa.do?method=biblioFrame&start=biblio&searchFg=N> (дата обращения: 10.05.2021).
57. Kasper J. V. V., Pimentel G. C. // Appl. Phys. Letts. 1964. V. 5. p. 231.
58. Скоробогатов Г. А., Максимов Б. Н., Селезнев В. Г., Слесарь О. Н., Торбин Н. Д., Костырева Л. Н. // Квантовая электроника. 1982, Т. 9, № 2. с. 253–259
59. Smedley J. E. Leone S. R. Relative quantum yield of $I^*(2P^{1/2})$ in the tunable laser UV photodissociation of $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ and $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$: Effect of temperature and exciplex emission // The Journal of Chemical Physics. 1983. V. 79. p. 2687.
60. Миськевич А.И. Эффективное образование заряженными частицами высокой энергии эксимерных молекул Xe_2I в газовых смесях $\text{Xe}\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ с низким содержанием $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ // Журнал технической физики. 2015. Т. 85, № 9. с.111-119.
61. Алексеев А. Б., Правиллов А. М., Сидоров И. И., Скороходов В. А. // Квантовая электроника. 1987, Т. 14, № 12. с. 2421–2427.
62. Ranzi, E., Cavallotti, C., Cuoci, A., Frassoldati, A., Pelucchi, M., Faravelli, T. New reaction classes in the kinetic modeling of low temperature oxidation of n-alkanes // Combustion and Flame. 2015. V. 162, № 5. p. 1679-1691.
63. Zhou C-W., Li Y., Burke U., Banyon C., Somers K.P., Khan S., Hargis J.W., Sikes T., Petersen E.L., AlAbbad M., Farooq A., Pan Y., Zhang Y., Huang Z., Lopez J., Loparo Z., Vasu S.S., Curran H.J. An

- experimental and chemical kinetic modeling study of 1,3-butadiene combustion: Ignition delay time and laminar flame speed measurements // *Combustion and Flame*. 2018. V. 197 p. 423–438.
64. Bentz T., Szori M., Viskolcz B., Olzmann M. Pyrolysis of Ethyl Iodide as Hydrogen Atom Source: Kinetics and Mechanism in the Temperature Range 950–1200 K // *Z. Phys. Chem*. 2011. V. 225. p. 1117–1128.
65. Ackermann L., Hippler H., Pagsberg P., Reihs C., Troe J. // *J. Phys. Chem*. 1990. V. 94. p. 5247.
66. Herzler J., Frank P. High temperature reactions of phenylacetylene // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*. 1992. V. 96 p. 1333.
67. Takahashi K., Yamamoto O., Inomata T., Kogoma M. Shock-tube studies on the reactions of dimethyl ether with oxygen and hydrogen atoms // *Int. J. Chem. Kinet*. 2007. V. 39 p. 97.
68. Kunz A., Roth P. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*. 1998. V. 102 p. 73.
69. Peukert S., Herzler J., Fikri Mu., Schulz C. High-Temperature Rate Constants for H + Tetramethylsilane and H + Silane and Implications about Structure–Activity Relationships for Silanes // *International Journal of Chemical Kinetics*. 2018. V. 50. p. 57-72.
70. Peukert S., Yatsenko P., Fikri Mu., Schulz C. High-temperature rate constants for the reaction of hydrogen atoms with tetramethoxysilane and reactivity analogies between silanes and oxygenated hydrocarbons // *J. Phys. Chem. A*. 2018. V. 122 p. 5289–5298.
71. Modica A. P. Sillers S. J. Experimental and theoretical kinetics of high-temperature fluorocarbon chemistry // *J. Chem. Phys*. 1968. V. 48 p. 3283.
72. Saito K., Yoneda Y., Tahara H., Kidoguchi S., Murakami I. The thermal decomposition of CF₃I in Ar // *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1984. V. 57. P. 2661.
73. Kumaran S. S., Su M. C., Lim K. P., Michael J. V. Thermal decomposition of CF₃I using I-atom absorption // *Chem. Phys. Lett*. 1995. V. 243 p. 59–63.
74. Jones J. L. Ogg, R. A. Kinetics of the Thermal Decomposition of Isopropyl Iodide // *J. Am. Chem. Soc*. 1937. V. 59, p. 1939-1942.
75. Kumaran S. S., Su M. C., Michael I.V. Thermal decomposition of CH₃I using I-atom absorption // *Int. J. Chem. Kinet*. 1997. V. 29. p. 535-543.
76. Yang X.L., Goldsmith C.F., Tranter R.S. Decomposition and Vibrational Relaxation in CH₃I and Self-Reaction of CH₃ Radicals // *J. Phys. Chem. A*. 2009. V. 113. p. 8307 – 8317.
77. Extended Third Millennium Ideal Gas Thermochemical Database with updates from Active Thermochemical Tables URL: <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html> (accessed: 25.01.2021)
78. Kumaran S. S., Su M. C., Michael J. V. Thermal decomposition of iodobenzene using I-atom absorption // *Chem Phys Lett*. 1997. V. 269. p. 99–106.
79. Yang X. L., Tranter R. S. High-temperature dissociation of ethyl radicals and ethyl iodide // *Int J Chem Kinet*. 2012. V. 44. p. 433–443.

80. Varga T., Zsely I. G., Turanyi T., Bentz T., Olzmann M. Kinetic Analysis of Ethyl Iodide Pyrolysis Based on Shock Tube Measurements // *Int. J. Chem. Kinet.* 2014. V. 46. p. 295–304.
81. Skorobogatov G. A., Dymov B. P., Khripun V. K. Determination of rate constants and equilibrium constants of $RI = R + I$ and $I + RI = I_2 + R$ for $R = CF_3$, C_2F_5 , or C_4F_9 // *Kinet Catal.* 1991. V. 32 p. 220–227.
82. Zaslanko I. S., Mukoseev Yu. K., Skorobogatov G. A., Smirnov V. N., Khripun V. K. Rate constant of thermal dissociation of gaseous C_2F_5I // *Kinet Catal.* 1991. V. 32. p. 468–473.
83. Cobos C. J., Solter L., Tellbach E., Troe J. Shock wave and modelling study of the dissociation kinetics of C_2F_5I // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. p. 4394.
84. Dobychin S. L., Mashendzhinov V. I., Mishin V. I., Semenov V. N., Shpak V. S. Kinetics of thermal decomposition of perfluoroalkyl iodides and $D(R-I)$ binding energy, $R = CF_3$, C_2F_5 , $n-C_3F_7$, $iso-C_3F_7$, $n-C_4F_9$, $tert-C_4F_9$ // *Dokl Phys Chem (Engl Transl)*. 1990. V. 312. p. 494–496.
85. Butler E. T., Polanyi M. Rates of pyrolysis and bond energies of substituted organic iodides (Part I) // *Trans. Faraday Soc.* 1943. V. 39. p. 19.
86. Tsang W. Thermal decomposition of some alkyl halides by a shock-tube method // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 41. p. 2487–2494.
87. Hippler H., Riedl A., Troe J., Willner J. Thermal decomposition of t-butyl bromide and t-butyl iodide in shock waves // *Z. Phys. Chem. (Neue Folge)*. 1991. V. 171. p. 161–177.
88. Awan I. A., Burgess D. R., Manion J. A. Pressure dependence and branching ratios in the decomposition of 1-pentyl radicals: shock tube experiments and master equation modeling // *J Phys Chem A*. 2012. V. 116. p. 2895–2910.
89. Yu-Ran Luo. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, 1st ed., CRC Press, Boca Raton, 2007.
90. Okafo E. N., Whittle E. Competitive study of the reactions $Br + R_F I \rightarrow IBr + R_F$ and determination of bond dissociation energies $D(R_F-I)$ where $R_F = CF_3$, C_2F_5 , $n-C_3F_7$, $i-C_3F_7$, and $n-C_4F_9$ // *Int. J. Chem. Kinet.* 1975. V. 7. p. 287.
91. Ahonkai S. I., Whittle E. Kinetics of the Competitive Chlorinations of Some Perfluoroalkyl Iodides Determination of the Bond Dissociation Energies $D(CF_3-I)$, $D(C_2F_5-I)$, and $D(i-C_3F_7-I)$ // *International Journal of Chemical Kinetics*. 1984. V. 16. p. 543–558.
92. Tedeev R. S., Dymov B. P., Skorobogatov G. A. Measurement of the equilibrium constant for reactions $RI = R+I$ // *Vestn Leningr Univ.* 1989. V. 1, № 4 Fiz, Khim. p. 37–42.
93. Cheng L., Shen Z., Lu J., Gao H., Lu Z. Theoretical study on the dissociation energies, ionization potentials and electron affinities of three perfluoroalkyl iodides // *Chem Phys Lett.* 2005. V. 416. p. 160–164.

94. Pedley J. B., Naylor R. D., Kirby, S. P. Thermochemical Data of Organic Compounds. 2nd ed., Chapman and Hall, New York, 1986.
95. Stein, S. E. NIST Structure and Properties, version 2.0; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, 1994.
96. Denoosv E. T., Tumanov V. E. Estimation of the bond dissociation energies of kinetic characteristics of liquid-phase radical reactions // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. p. 825 – 858.
97. Miyoshi A., Yamauchi N., Kosaka K., Koshi M., Matsui H. J. Two-Channel Thermal Unimolecular Decomposition of Alkyl Iodides // Phys. Chem. A. 1999. V. 103. p. 46-53.
98. Trotman-Dickenson. Gas Kinetics, Butterworths, London, 1955.
99. Benson S. W., Amano A. Thermodynamic Properties of Tertiary Iodides // J. Chem. Physics. 1962. V. 36. p. 3464.
100. Furuyama S., Golden D.M., Benson S.W. Thermochemistry of the gas phase equilibria $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I} = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{HI}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I} = i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, and $\text{C}_3\text{H}_6 + 2\text{HI} = \text{C}_3\text{H}_8 + \text{I}_2$ // J. Chem. Thermodyn. 1969. V. 1. p. 363-375.
101. Andreevskii D. N., Rozhnov A. M. The thermodynamics of alkyl halides. The isomerization of propyl iodide // Neftekhimiya. 1962. V. 2. p. 378.
102. Thermochemical Data of Organic Compounds. 2nd ed., London, New York, Chapman and Hall, 1986.
103. Gardiner, W.C. Gas-Phase Combustion Chemistry, Springer, 2000.
104. Lide D. R. Handbook of Chemistry and Physics., 84 ed., CRC PRESS, 2003-2004.
105. Mortimer C.T., Pritchard H.O., Skinner H.A. Thermochemistry of metallic alkyls. Part V - Mercury di-propyl and mercury di-isopropyl // Trans. Faraday Soc. 1952. V. 48. p. 220-229.
106. Cox J.D., Pilcher G. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, New York, 1970.
107. von Reis M.A. Die spezifische Wärme flüssiger organischer Verbindungen und ihre Beziehung zu deren Molekulargewicht // Ann. Physik. 1881. V. 13. p. 447-464.
108. Shehatta I. Heat capacity at constant pressure of some halogen compounds // Thermochim. Acta. 1993. V. 213. p. 1-10.
109. Comes F. J., Pionteck S. UV Photolysis of $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$. Radiative lifetime of metastable iodine atoms // Chemical Physics Letters. 1978. V. 58. №4. p. 616.
110. Butler E.T., Mandel E., Polanyi M. Rates of pyrolysis and bond energies of substituted organic iodides. Part II // Trans. Faraday Soc. 1945. V. 41. p. 298-306.
111. Sullivan J. The Thermal Reactions of Hydrogen iodine with Alkyl Iodides // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. p. 722.
112. Benson W. Kinetics of the Pyrolysis of Organic Iodides // J. Chem. Phys. 1963. V. 38, № 8. p. 1945.

113. Teranishi H., Benson W. Kinetics of Pyrolysis of Isopropyl Iodide // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 40. p. 2946.
114. Holmes J. L., Maccoll A. Gas-phase Eliminations. Part IV. The Pyrolyses of Isopropyl and s-Butyl Iodide // *J. Chem. Soc.* 1963. V. 1127. p. 5919.
115. Choudhary G., Holmes J. L. Surface Problems in Kinetic Studies of the Gas-phase Pyrolyses of Alkyl Halides. Part II. Pyrolyses of Alkyl Iodides // *Phys. Org.* 1968. p. 1265.
116. King K.D., Golden D.M., Spokes G.N., Benson S.W. Very low-pressure pyrolysis. IV. The decomposition of i-propyl iodide and n-propyl iodide // *Int. J. Chem. Kinet.* 1971. V. 3. p. 411-426.
117. Weber K.H., Lemieux J.M., Zhang J.S. Flash Pyrolysis of Ethyl, n-Propyl, and Isopropyl Iodides as Monitored by Supersonic Expansion Vacuum Ultraviolet Photoionization Time-of-Flight Mass Spectrometry // *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113. p. 583 – 591.
118. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). 4 изд. М.: Наука, 1989.
119. Игнатов С. К. Квантово-химическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности. Часть 1. Обзор современных методов электронной структуры и теории функционала плотности. Нижний Новгород, ННГУ, 2007.
120. Майер И. Избранные главы квантовой химии. Доказательства теорем и вывод формул. Бинум. Лаборатория Базовых Знаний, 2006.
121. Moller C., Plesset M. S. Note on an Approximation Treatment for Many Electron Systems // *Physical Review.* 1934. V. 46. p. 618–622.
122. Bartlett R. J. Coupled-cluster approach to molecular structure and spectra: a step toward predictive quantum chemistry // *Journal of Physical Chemistry.* 1989. V. 93. p. 1697–1708.
123. Watts J. D., Gauss J., Bartlett R. J. Coupled-cluster methods with noniterative triple excitations for restricted open-shell Hartree–Fock and other general single determinant reference functions. Energies and analytical gradients // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. p. 8718.
124. Roos B. O. The complete active space self-consistent-field method and its applications in electronic structure calculations. // *Advances in Chemical Physics.* 1987. V. 68. p. 399–445.
125. Hohenberg P. and Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* 1964. V. 136. B864.
126. Kohn W., Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* 1965. V. 140. A1133.
127. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. p. 5648.
128. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev.* 1988. V. 37. p. 785.

129. Eyring H. The Activated Complex and the Absolute Rate of Chemical Reactions // *Chemical Reviews*, 1935. V. 17. p. 65.
130. Wigner E. Crossing of Potential Thresholds in Chemical Reactions // *Z. Phys. Chem. B*. 1932. V. 19. p. 203.
131. Eckart C. The Penetration of a Potential Barrier by Electrons // *Phys. Rev.* 1930. V. 35. p. 1303.
132. Fernandez-Ramos A., Ellingson B. A., Garrett B. C., Truhlar D. G. Variation Transition State Theory with Multidimensional Tunneling // Chapter 3 in *Reviews in Computational Chemistry*. 2007. V. 23, edited by K. B. Lipkowitz and T. R. Cundari (Wiley-VCH, Hoboken, NJ), p. 125-232.
133. Marcus R.A. Unimolecular Dissociations and Free Radical Recombination Reactions // *J. Chem. Phys.* 1952. V. 20. p. 359.
134. Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции, пер. с англ., М., 1975.
135. Кубасов А.А. Химическая кинетика и катализ. Часть 2. Теоретические основы химической кинетики. М., 2005.
136. Whitten G. Z., Rabinovitch B. S. Accurate and Facile Approximation for Vibrational Energy-Level Sums // *J. Chem. Phys.* 1963. V. 38. p. 2466.
137. Peterson K. A., Shepler B. C., Figgen D., Stoll H. On the spectroscopic and thermochemical properties of ClO, BrO, IO, and their anions // *J Phys Chem A*. 2006. V. 110. p. 13877–13883.
138. Pritchard B. P., Altarawy D., Didier B., Gibson T. D., Windus T. L. A New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-date Resource for the Molecular Sciences Community // *J. Chem. Inf. Model.* 2019. V. 59, №. 11. p. 4814-4820.
139. Krishnan R., Binkley J. S., Seeger R., Pople J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 72, p. 650-654.
140. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, Release 21, August 2020, Editor: Russell D. Johnson III, URL: <http://cccbdb.nist.gov> (accessed: 3.11.2020)
141. Шамов А. Г., Николаева Е. В., Храпковский Г. М. Критерии выбора квантово-химического метода исследования механизмов химических реакций. часть 2. анализ точности расчета энтальпий образования соединений и радикалов, энергий диссоциаций связей в молекулах // Структура вещества и теория химических процессов. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/kriterii-vybora-kvantovo-himicheskogo-metoda-issledovaniya-mehanizmov-himicheskikh-reaktsiy-chast-2-analiz-tochnosti-rascheta-entalpiy/viewer> (дата обращения 11.08.2021).
142. Rice B.M., Pai S.V., Hare J. // *Combustion and Flame*, 1999. V. 188. p. 445-458.
143. Ruscic B. Uncertainty quantification in thermochemistry, benchmarking electronic structure computations, and Active Thermochemical Tables // *Int J Quantum Chem.* 2014. V. 114. p. 1097-1101.
144. Ochterski J. W. *Thermochemistry in Gaussian*. Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2009.

145. Ruscic B., Pinzon R. E., Morton M.L. et al. Introduction to Active Thermochemical Tables: several “key” enthalpies of formation revisited // *J Phys Chem A*. 2004. V. 108. p. 9979-9997.
146. Ruscic B., Pinzon R. E., Von Laszewski G. et al. Active Thermochemical Tables: thermochemistry for the 21st century // *J Phys Conf Ser*. 2005. V. 16. p. 561.
147. Ruscic B., Bross D. H., Active Thermochemical Tables (ATcT) values based on ver. 1.122p of the Thermochemical Network (2020); URL: <https://atct.anl.gov/> (accessed: 7.01.2021).
148. Curtiss L. A., Raghavachari K., Redfern P. C., Pople J. A. Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. p. 1063.
149. Chase M. W. NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 9, 1998.
150. Ho P., Melius C. F. Theoretical study of the thermochemistry of molecules in the Si-OHC system // *J Phys Chem*. 1995. V. 99. p. 2166–2176.
151. Zeleznik F. J., Gordon S. Simultaneous least square approximation of a function and its first integrals, with application to thermodynamic data. NASA Technical Note 1961. D-767.
152. Cuoci A., Frassoldati A., Faravelli T., Ranzi E. OpenSMOKE++: An object-oriented framework for the numerical modeling of reactive systems with detailed kinetic mechanisms // *Computer Physics Communications*. 2015. V. 192. p. 237-264.
153. Гейдон А., Герл И. Ударная труба в химической физике высоких температур. Изд. «МИР», Москва, 1966.
154. Resler E. L., Lin S. C., Kantrowitz A. The Production of High Temperature Gases in Shock Tubes // *J. Appl. Phys.* 1952. V. 23. p. 1390.
155. Гарифзянов А.Р. Эмиссионная фотометрия пламени и атомно-абсорбционная спектроскопия. Из-во Казан. гос. ун-та им. В.И.Ульянова-Ленина, 2009.
156. Kramida A., Ralchenko Y., Reader J. and NIST ASD Team (2014). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.2). National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2015.
157. Kiefer J.H., Sathyanarayana R. Vibrational relaxation and dissociation in the perfluoromethyl halides, CF₃Cl, CF₃Br, and CF₃I // *Int. J. Chem. Kinet.* 1997. V. 29. p. 705-716.
158. Cobos C.J., Solter L., Tellbach E., Troe J. Falloff curves and mechanism of thermal decomposition of CF₃I in shock waves // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019. V. 21, Iss 43. p. 23893–23899.
159. Naudet V., Abid S., Paillard C.E. A High Temperature Chemical Kinetics Study of the O₂ Dissociation and the O Atoms Recombination by ARAS // *J. Chim. Phys.* 1999. V. 96. p. 1123-1145.
160. Brouwer L., Troe J. Shock wave study of the UV spectrum of CF₃I // *Chem. Phys. Lett.* 1981. V. 82 p. 1–4.

161. Skorobogatov G. A. Rate constant of thermal dissociation of gaseous trifluoromethyl iodide // *Kinet. Catal.* 1982. V. 23. p. 18–21.
162. Zalesskii V. Yu. Determination of the rate constant for thermal dissociation of molecules by the shock-tube method // *Kinet. Catal.* 1988. V. 29. p. 453.
163. Zaslanko I. S., Mukoseev Y. K., Skorobogatov G. A., Slinkin S. V. Parameters of the thermal dissociation of gaseous CF_3I // *Kinet. Catal.* 1986. V. 27. p. 734.
164. Troe J. Theory of thermal unimolecular reactions at low pressures. II. Strong collision rate constants. Applications // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 66. p. 4758.
165. Черный Г.Г. Лосев С.А. Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Том 1: Динамика физико-химических процессов в газе и плазме. Второе издание. Москва, 2007.
166. Cambi R., Cappelletti D., Liuti G., Pirani F. Generalized correlations in terms of polarizability for van der Waals interaction potential parameter calculations // *J Chem Phys.* 1991. V. 95 p. 1852–1862.
167. Forst W. *Theory of Unimolecular Reactions.* NY: Acad. Press, 1973.
168. Gilbert R. G., Luther K., Troe J. Theory of thermal unimolecular reactions in the fall-off range. II. Weak collision rate constants // *Ber Bunsenges Phys Chem.* 1983. V. 87. p. 168.
169. Zaslanko I. S., Mukoseev Yu. K., Skorobogatov G. A., Khripun V. K. Measurement of the rate constant for the thermal dissociation of gaseous CF_3I in a shock tube // *Kinet. Catal.* 1990. V. 31 p. 1046.
170. Sharipov A. S., Loukhovitski B. I., Tsai C-J., Starik A. M. Theoretical evaluation of diffusion coefficients of $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ clusters in different bath gas // *Eur Phys J D.* 2014. V. 68. p. 99.
171. Kumaran S. S., Su M.-C., Lim K. P., Michael J. V. The thermal decomposition of $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ // *Proc. Symp. (Int.) Combust.* 1996. V. 26. p. 605-611
172. Danilov O.B., Elagin V.V., Zalesskii V. Yu., Yachnev I.L. Thermal dissociation of trifluoroiodomethane // *Kinet. Catal.* 1975. V. 16. p. 257-260.
173. Zalesskii V. Yu., Kokushkin A.M., Yachnev I.L. Once more on the thermal dissociation of iodine trifluoromethane // *Kinet. Catal.* 1980. V. 21.
174. Skorobogatov G.A., Dymov B.P., Nedozrelova I.V. Equilibrium constants and rate constants of $\text{CX}_3\text{I} = \text{CX}_3 + \text{I}$, $\text{CX}_3\text{I} = \text{I}_2 + \text{CX}_3$ where (X=H,D) reactions in 300-800K temperature range // *Zh. Org. Khim.* 1994. V. 64. p. 956-965.
175. Yang J-H., Conway D.C. Pyrolysis of ethyl iodide by the toluene-carrier flow technique // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 43. p. 1296.
176. Shilov A.E., Sabirova R.D. The mechanism of the thermal decomposition of ethyl and vinyl iodides and the simultaneous occurrence of two types of primary decomposition of alkyl halides // *Kinet. Catal.* 1964. V. 5. p. 32-39.
177. Lin C. C., Chen W. Y., Matsui H., Wang N. S. Direct measurement of site-specific rates of reactions of H with C_3H_8 , *i*- C_4H_{10} , and *n*- C_4H_{10} // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 147. 064304.

178. Tranter R. S., Klippenstein S. J., Harding L. B., Giri B. R., Yang X.L., Kiefer J. H. Experimental and Theoretical Investigation of the Self-Reaction of Phenyl Radicals // *J. Phys. Chem. A*. 2010. V. 114. p. 8240-8261.
179. Robaugh D., Tsang W. Thermal decomposition of phenyl iodide and o-iodotoluene // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. p. 5363-5367.

Приложение 1

Формирование общепринятого наименования хладона в рамках некоторых систем маркировки. Наиболее простой системой маркировки хладона является американская система, разработанная в армии США. Согласно этой системе, общая химическая формула галогенуглерода обозначается последовательным цифровым кодом, отражающим количество атомов углерода, фтора, хлора, брома и йода. Количество атомов водорода отдельно не указывается, а высчитывается из условия полной насыщенности молекулы углерода. Так, например, маркировка Хладона 1301 означает, что молекула содержит 1 атом углерода, 3 атома фтора, 0 атомов хлора, 1 атом брома и 0 атомов йода (нули в конце опускаются).

В России более распространена маркировка хладонов, соответствующая международному стандарту ISO № 817-74, согласно которой:

- первая цифра справа — это число атомов фтора в соединении;
- вторая цифра справа — это число атомов водорода в соединении плюс единица;
- третья цифра справа — это число атомов углерода в соединении минус единица (для соединений метанового ряда нуль опускается);
- число атомов хлора в соединении находят вычитанием суммарного числа атомов фтора и водорода из общего числа атомов, которые могут соединяться с атомами углерода;
- для циклических производных в начале определяющего номера ставится буква С;
- в случае, когда на месте хлора находится бром, в конце определяющего номера ставится буква В и цифра, показывающая число атомов брома в молекуле.
- в случае, когда на месте хлора находится иод, в конце определяющего номера ставится буква I и цифра, показывающая число атомов иода в молекуле.

В зависимости от региональной распространенности, страны разработчика и основного изготовителя за каждым хладоном закрепилось своя доминирующая система маркировки.

Поскольку в данной работе использовались различные литературные источники, во избежание путаницы в наименованиях хладонов, в таблице 1.1 дополнительно представлены наиболее распространенные и промышленно значимые галогенированные углероды с указанием химической формулы и, по возможности, обеих систем маркировки.

Таблица П1. Наиболее известные хладоны, применяющиеся в прошлом как средства пожаробезопасности.

Химическое название	Химическая формула	Маркировка хладона	
		U.S. Army [24]	ISO № 817-74
Тетрахлорметан	CCl_4	104	10
Бромметан	CH_3Br	1001	
Бромхлорметан	CH_2ClBr	1011	
Дибромдифторметан	CF_2Br_2	1202	12B2
Бромтрифторметан	CF_3Br	1301	13B1
Дибромтетрахлорэтан	$\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$	2402	114B2
Бромхлордифторметан	CF_2BrCl	1211	12B1

Таблице П2. Токсическое возможное воздействие фтороводорода на здоровье человека [40].

Время выдержки, мин	HF в воздухе, ppm	Воздействие на человека
2	<50	Первые проявления раздражения слизистых глаз и носа
	50-100	Легкое раздражение глаз и верхних дыхательных путей
	100-200	Значимое раздражение глаз и верхних дыхательных путей, легкое раздражение кожи
	>200	Значимое раздражение всех поверхностей тела, первые проявления затрудненного дыхания
5	<50	Легкое раздражение глаз и верхних дыхательных путей
	50-100	Значимое раздражение глаз и верхних дыхательных путей, легкое раздражение кожи
	100-200	Значимое раздражение кожи, глаз и дыхательных путей
	>200	Сильное раздражение всех поверхностей тела, затрудненное дыхание
10	<50	Значимое раздражение кожи, глаз и верхних дыхательных путей
	50-100	Сильное раздражение всех поверхностей тела

	100-200	Сильное раздражение всех поверхностей тела, затрудненное дыхание
	>200	Сильное затруднение дыхания, возникновение долгосрочных токсических эффектов без медицинского вмешательства. Возможность летального исхода.