

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА n -C₃F₇I И ЕГО МОНОМОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИССОЦИАЦИЯ В УСЛОВИЯХ УДАРНО-ТРУБНОГО НАГРЕВА

Н. С. Быстров¹, А. В. Емельянов², А. В. Еремин³, Б. И. Луховицкий⁴, А. С. Шарипов⁵,
П. И. Яценко⁶

Аннотация: Методом атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии (АРАС) на длине волны 183,04 нм проведены время-разрешенные измерения абсорбционных профилей атомарного йода в процессе диссоциации 0,13–10 ppm n -C₃F₇I в Ar. Исследования выполнялись на кинетической ударной трубе за падающими и отраженными ударными волнами при температурах 800–1200 К и давлениях 0,6–8,3 бар. На основании полученных экспериментальных данных была вычислена константа скорости мономолекулярной диссоциации 1-йодгептофторпропана: C₃F₇I + (M) → C₃F₇ + I + (M). Значение константы скорости получено в виде Аррениусовской зависимости: $k_{1st} (\pm 30\%) = 1,05 \cdot 10^{14} \exp(-200,4 \text{ [кДж/моль]} / (RT)) \text{ [с}^{-1}\text{]}$. Наряду с экспериментами были проведены квантово-химические расчеты поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) молекулы C₃F₇I и ее первичных продуктов диссоциации методом функционала электронной плотности. На основании расчетов определены такие термодинамические характеристики n -C₃F₇I, как стандартная энтальпия образования, энтропия и теплоемкость, а также стандартная энтальпия реакции. Для этих величин получены температурные зависимости, которые аппроксимированы в виде стандартного семипараметрического полинома NASA.

Ключевые слова: 1-йодгептофторпропан; энтальпия; энтропия; теплоемкость; константа скорости мономолекулярной диссоциации; ударная труба; атомно-резонансная абсорбционная спектроскопия; квантово-химические расчеты

DOI: 10.30826/CE20130304

Литература

1. *Hastie J. W.* Molecular basis of flame inhibition // *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1973. Vol. 77A. P. 733–754.
2. *Shebeko Yu. N., Azatyan V. V., Bolodian I. A., et al.* The influence of fluorinated hydrocarbons on the combustion of gaseous mixtures in a closed vessel // *Combust. Flame*, 2000. Vol. 121. P. 542–547.
3. *Тедеев Р. Ш., Дымов Б. П., Скоробогатов Г. А.* Измерение константы равновесия $RI = R+I$ для $R = n$ -C₃F₇, i -C₃F₇ и константа скорости диссоциации $RI = R+I$ // *Вестник Ленинградского ун-та. Сер. 4*, 1989. Т. 1. № 4. С. 37–42.
4. *Добычин С. Л., Машенджинов В. И., Мишин В. И., Семенов В. Н., Шпак В. С.* Кинетика термического разложения перфторалкилиодидов и энергия связи $D(R-I)$, где $R = CF_3, C_2F_5, n$ -C₃F₇, iso-C₃F₇, nC₄F₉, tert-C₄F₉ // *Докл. Акад. наук СССР*, 1990. Т. 312. С. 494–496.
5. *Скоробогатов Г. А., Дымов Б. П., Тедеев Р. Ш.* Измерение констант скорости и констант равновесия $RI = R + I, I + RI = I_2 + R$ для $R = C_3F_7, iso$ -C₃F₇, C₆F₁₃, CF₃OCF₂CF₂ или C₃F₇OCF₂CF₂ // *Ж. общей химии*, 1991. Т. 61. № 1. С. 158–165.
6. *Kramida A., Ralchenko Y., Reader J., and NIST ASD Team.* NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.2), 2014. — Gaithersburg, MD, USA: National Institute of Standards and Technology. <http://physics.nist.gov/asd>.
7. *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 // *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2018. Vol. 51. P. 181004.
8. *Granovsky A. A.* Firefly V. 8.2.0. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.

¹Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, bystrovns.jiht@gmail.com

²Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, aemelia@ihed.ras.ru

³Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, eremin@jihet.ru

⁴Объединенный институт высоких температур Российской академии наук; Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова, biloukhovitski@ciam.ru

⁵Объединенный институт высоких температур Российской академии наук; Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова, assharipov@ciam.ru

⁶Объединенный институт высоких температур Российской академии наук; Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, pavelyatcenko@yandex.ru

9. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B*, 1988. Vol. 37. P. 785.
10. Becke A. D. Density–functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.*, 1993. Vol. 98. P. 5648.
11. Peterson K., Shepler B., Figgen D., Stoll H. On the spectroscopic and thermochemical properties of ClO, BrO, IO, and their anions // *J. Phys. Chem. A*, 2006. Vol. 110. P. 13877–13883.
12. Pritchard B., Altarawy D., Didier B., Gibson T., Windus T. A new basis set exchange: An open, up-to-date resource for the molecular sciences community // *J. Chem. Inf. Model.*, 2019. Vol. 59. No. 11. P. 4814–4820.
13. Ochterski J. W. *Thermochemistry in Gaussian*. — Wallingford, CT, USA: Gaussian Inc., 2009.
14. Curtiss L., Raghavachari K., Redfern P., People J. A. Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation // *J. Chem. Phys.*, 1997. Vol. 106. P. 1063.
15. Chase M. W., Jr. NIST-JANAF thermochemical tables. Forth edition // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1998. Monograph 9. 1961 p.
16. Bystrov N., Emelianov A., Eremin A., Loukhovitski B., Sharipov A., Yatsenko P. Direct measurements of C₃F₇I dissociation rate constants using a shock tube ARAS technique // *Int. J. Chem. Kinet.*, 2019. Vol. 51. Iss. 3. P. 206–214.
17. Gilbert R. G., Luther K., Troe J. Theory of thermal unimolecular reactions in the fall-off range. II. Weak collision rate constants // *Ber. Bunsen. Phys. Chem.*, 1983. Vol. 87. P. 168.

Поступила в редакцию 06.08.2020