



Analiza termodynamiczna procesu spalania mieszanin perchlorowanych węglowodorów z azydkiem sodu

MATEUSZ SZALA

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii,
Zakład Materiałów Wybuchowych,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań teoretycznych i eksperymentalnych dotyczących mechanizmu reakcji oraz składu skondensowanych produktów powstających podczas spalania mieszanin perchlorowanych węglowodorów z azydkiem sodu. Analiza teoretyczna obejmowała obliczenia zmian parametrów termodynamicznych, takich jak entropia, entalpia i entalpia swobodna reakcji oraz wyznaczenie na podstawie przyjętych równań reakcji wydajności stałych produktów. Wykazano, że stałymi produktami spalania binarnych mieszanin tetrachlorometanu, heksachloroetanu, heksachlorobotadienu i heksachlorocyklopentadienu z azydkiem sodu są cyjanek sodu, węgiel oraz chlorek sodu. Stwierdzono występowanie w produktach spalania enkapsulatów węglowych zawierających w swym wnętrzu kryształki chlorku sodu.

Słowa kluczowe: synteza spalenkowa, analiza termodynamiczna, nanostruktury

Symbole UKD: 536.46

1. Wprowadzenie

Samopodtrzymujące się reakcje chemiczne biegnące w mieszaninie substratów, w której jeden z reagentów jest reduktorem a drugi utleniaczem, a przemiana substratów w produkty zachodzi w wąskiej wysokotemperaturowej strefie nazywanej falą spalania, zaczęli wykorzystywać do otrzymywania zaawansowanych materiałów ceramicznych Rosjanie już w latach siedemdziesiątych XX w. Do chwili obecnej, dzięki syntezie spalenkowej otrzymano ponad 500 zaawansowanych materiałów o unikatowych właściwościach fizycznych, chemicznych oraz magnetycznych i optycznych, dzięki czemu znalazły one liczne zastosowania w wielu gałęziach

współczesnej nauki i techniki [1]. Pod koniec XX w. zauważono, że synteza spaleniowa może być również efektywną metodą otrzymywania materiałów nanostrukturalnych o zróżnicowanej morfologii, począwszy od nanokrystalitów przez nanowłókna, a na nanorurkach węglowych kończąc [2, 3].

We wcześniejszych pracach wykazano, że autotermiczne procesy spalania mieszanin perhalogenowanych węglowodorów z nieorganicznymi reduktorami są efektywnym źródłem materiałów nanostrukturalnych. Na przykład podczas spalania mieszanin politetrafluoroetenu (PTFE) z nieorganicznymi związkami krzemu powstają nanowłókna węgla krzemu (β -SiC) o średnicach nieprzekraczających 100 nm i długości rzędu dziesiątek mikrometrów [4]. Zastosowanie tytanu lub jego związków jako reduktora wobec kowalencyjnego fluorku grafitu ($(CF_x)_n$ dla $x \approx 1$) prowadzi do powstania nanowłókien lub nanokrystalitów węgla tytanu (TiC) [5]. Bor w reakcji z fluorowanym grafitem tworzy nanokrystality węgla boru (B_4C) [5]. Spalanie mieszaniny C_2Cl_6/NaN_3 z dodatkiem $Fe(C_{10}H_{10})$ (ferrocenu) prowadzi do powstania enkapsulatów węglowych zbudowanych z krystalitu żelaza zamkniętego w otoczce grafitowej. Duża szybkość procesów biegnących podczas syntezy powoduje, że mimo wysokich temperatur panujących na froncie fali spalania, zakapsułkowane żelazo zachowuje właściwości magnetyczne [6].

Do badań eksperymentalnych wytypowano 5 związków perchlorowanych o wzrastającej długości łańcucha węglowego oraz różniących się strukturą. W badaniach stosowano azyd sodu, ponieważ powstający podczas jego rozkładu wolny sód jest aktywnym czynnikiem dehalogenującym. Celem pracy było porównanie danych eksperymentalnych otrzymanych podczas spalania mieszanin perchlorowanych związków organicznych z azydem sodu oraz danych uzyskanych podczas analizy ilościowej produktów, ze zmianami wartości funkcji termodynamicznych oraz parametrów fizykochemicznych obliczonych dla rozpatrywanych reakcji.

Podczas syntezy mierzono ciepła reakcji w celu porównania ich z obliczonymi wartościami entalpii dla założonych równań reakcji, aby na tej podstawie wyciągnąć wnioski dotyczące poprawności założonego składu jakościowego produktów spalania. Zastosowano oryginalną metodę oznaczania cyjanku sodu w obecności anionów chlorkowych, aby określić wydajność reakcji powstawania cyjanku sodu (produktu ubocznego).

2. Analiza teoretyczna

Analizę teoretyczną badanych reakcji chemicznych przeprowadzono w oparciu o dostępne dane termodynamiczne dla substratów i produktów, które zebrano i przedstawiono w tabeli 1 [7].

Cudziło i współpracownicy założyli, że podczas spalania mieszanin perchlorowanych węglowodorów z azydem sodu jedynymi skondensowanymi produktami

reakcji są pierwiastkowy węgiel oraz chlorek sodu, a wprowadzony z azydkiem sodu azot po reakcji występuje w fazie gazowej w postaci azotu cząsteczkowego (N₂) [8].

TABELA 1

Dane fizykochemiczne i termodynamiczne dla substratów i produktów rozpatrywanych reakcji

Nazwa związku	Wzór sumaryczny	Nr CAS	M, g/mol	d ²⁰ , g/cm ³	T _b , °C	T _w , °C	Δ _f H ^o , kJ/mol	Δ _f S ^o , J/mol·K
Tetrachlorometan	CCl ₄	56-23-5	153,82	1,58	-23,0	76,7	-128,4	214,39
Tetrachloroeten	C ₂ Cl ₄	127-18-4	165,83	1,62	-22,2	121,1	-52,3	240,6
Heksachloroetan	C ₂ Cl ₆	67-72-1	236,74	2,09	184,9	subl.	-202,8	237,3
Heksachlorobutadien	C ₄ Cl ₆	822-06-0	260,76	1,68	-21,0	210,0	-24,5	316,18*
Heksachlorocyklopentadien	C ₅ Cl ₆	77-47-4	272,77	1,71	-9,0	239,0	-79,2	328,12*
Azydek sodu	NaN ₃	12136-89-9	65,01	1,85	275	300 (rozsk.)	21,7	96,6
Chlorek sodu	NaCl	7647-14-5	58,44	2,17	801,0	1413,0	-411,12	72,11
Cyjanek sodu	NaCN	143-33-9	49,01	1,60	546	1496	-89,12	131,5
Grafit	C	7782-42-5	12,01	2,23	3675	4473	0	6,201
Azot	N ₂	7727-37-9	28,02	0,001	-209,9	-195,8	0	191,56

* wartości oszacowane na podstawie entropii standardowych związków odpowiedniego szeregu homologicznego

Bazując na tym spostrzeżeniu, stechiometrię badanych reakcji określono, wykorzystując poniższą zależność ogólną:



Zmiany standardowej entalpii i entropii badanych reakcji obliczano zgodnie z poniższym równaniem:

$$\Delta_r X^o = \sum_{prod.} \nu_j \Delta_f X_j^o - \sum_{subst.} \nu_i \Delta_f X_i^o$$

gdzie: Δ_rX^o — wartość standardowej funkcji termodynamicznej reakcji,
ν_j, ν_i — współczynnik stechiometryczny j-tego produktu i i-tego substratu.

Zmiany standardowych entalpii swobodnych reakcji obliczono zgodnie z poniższą zależnością:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ,$$

gdzie: $\Delta_r G^\circ$ — standardowa entalpia swobodna reakcji;

$\Delta_r H^\circ$ — standardowa entalpia reakcji;

T — temperatura bezwzględna [K];

$\Delta_r S^\circ$ — standardowa entropia reakcji.

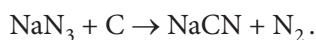
Dysponując założoną stechiometrią reakcji, obliczono zmiany wartości funkcji termodynamicznych w warunkach standardowych oraz teoretyczną wydajność stałych produktów. Wyniki przeprowadzonych obliczeń zebrano i przedstawiono w tabeli 2.

TABELA 2

Zmiany wartości funkcji termodynamicznych oraz wydajności teoretyczne stałych produktów dla założonych równań reakcji

Założone równanie reakcji	Skład mieszaniny reakcyjnej, %	$\Delta_r S^\circ$, J/kg·K	$\Delta_r H^\circ$, kJ/kg	$\Delta_r G^\circ$, kJ/kg	Wydajność produktów, %	
					C	NaCl
$\text{CCl}_4 + 4\text{NaN}_3 =$ $\text{C} + 4\text{NaCl} + 6\text{N}_2$	$\text{CCl}_4/\text{NaN}_3$ (37,2/62,8)	2037	-3873	-4480	2,9	56,5
$\text{C}_2\text{Cl}_4 + 4\text{NaN}_3 =$ $2\text{C} + 4\text{NaCl} + 6\text{N}_2$	$\text{C}_2\text{Cl}_4/\text{NaN}_3$ (38,9/61,1)	1933	-3942	-4518	5,6	54,9
$\text{C}_2\text{Cl}_6 + 6\text{NaN}_3 =$ $2\text{C} + 6\text{NaCl} + 9\text{N}_2$	$\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3$ (37,8/62,2)	2392	-3750	-4463	3,8	55,9
$\text{C}_4\text{Cl}_6 + 6\text{NaN}_3 =$ $4\text{C} + 6\text{NaCl} + 9\text{N}_2$	$\text{C}_4\text{Cl}_6/\text{NaN}_3$ (40,1/59,9)	1976	-3952	-4541	7,4	53,9
$\text{C}_5\text{Cl}_6 + 6\text{NaN}_3 =$ $5\text{C} + 6\text{NaCl} + 9\text{N}_2$	$\text{C}_5\text{Cl}_6/\text{NaN}_3$ (41,2/58,8)	1931	-3798	-4374	9,1	52,9
$\text{CCl}_4 + 4\text{NaN}_3 =$ $\text{C} + 4\text{NaCl} + 6\text{N}_2$	$\text{CCl}_4/\text{NaN}_3$ (37,2/62,8)	2037	-3873	-4480	2,9	56,5

Nersisyan i współpracownicy [6] wykazali, że podczas spalania mieszanin perhalogenowanych węglodorów z azydkiem sodu powstaje cyjanek sodu jako produkt uboczny reakcji pomiędzy węglem a azydem sodu zgodnie poniższym równaniem:



Entalpia tej reakcji wynosi -1245 kJ/kg, więc proces ma charakter egzotermiczny, ale do jej biegu niezbędny jest węgiel, który musi powstać w innej reakcji.

Tymczasem cyjanek sodu może również powstawać w bezpośredniej reakcji pomiędzy azydkiem sodu a perhalogenowanym węglowodorem zgodnie z poniższym równaniem ogólnym:



Według powyższego schematu reakcyjnego obliczono zmiany funkcji termodynamicznych oraz wydajności stałych produktów dla badanych układów utleniacz/azydek sodu. Wyniki obliczeń zebrano i przedstawiono w tabeli 3.

TABELA 3

Zmiany wartości funkcji termodynamicznych oraz wydajności teoretyczne stałych produktów reakcji, których produktami są NaCN, NaCl i N₂

Założone równanie reakcji	Skład mieszaniny reakcyjnej, %	Δ_rS° , J/kg·K	Δ_rH° , kJ/kg	Δ_rG° , kJ/kg	Wydajność produktów, %	
					NaCN	NaCl
$CCl_4 + 5NaN_3 = NaCN + 4NaCl + 7N_2$	CCl_4/NaN_3 (32,1/67,9)	2221	-3579	-4241	10,2	48,8
$C_2Cl_4 + 6NaN_3 = NaCN + 4NaCl + 8N_2$	C_2Cl_4/NaN_3 (29,8/70,2)	2272	-3419	-4096	8,8	42,1
$C_2Cl_6 + 8NaN_3 = 2NaCN + 6NaCl + 11N_2$	C_2Cl_6/NaN_3 (36,4/63,6)	2754	-4019	-4840	15,1	45,2
$C_4Cl_6 + 10NaN_3 = 4NaCN + 6NaCl + 13N_2$	C_4Cl_6/NaN_3 (28,6/71,4)	2379	-3311	-4020	21,5	38,5
$C_5Cl_6 + 11NaN_3 = 5NaCN + 6NaCl + 14N_2$	C_5Cl_6/NaN_3 (27,6/72,4)	2410	-3109	-3827	24,8	35,5
$CCl_4 + 5NaN_3 = NaCN + 4NaCl + 7N_2$	CCl_4/NaN_3 (32,1/67,9)	2221	-3579	-4241	10,2	48,8

3. Wyniki badań eksperymentalnych

Badano reakcje spalania w binarnych układach perhalogenowany węglowódor (utleniacz), azydek sodu (reduktor). Stosunek ilości reduktora do utleniacza w mieszaninie reakcyjnej obliczono w oparciu o założone równanie reakcji, w wyniku której powstaje odpowiednia sól, pierwiastkowy węgiel oraz gazowy azot. Skład spalanych mieszanin oraz zarejestrowane ciepła spalania zebrano i przedstawiono w tabeli 4. W przypadku gdy oba reagenty były ciałami stałymi, wyjściowe mieszaniny przygotowywano przez wymieszanie i utarcie na sucho w moździerzu porcelanowym,

natomiast gdy jeden z substratów w warunkach normalnych występował w fazie ciekłej, sporządzano pastę i reagenty i umieszczano w tyglu standardowej bomby kalorymetrycznej. Spalano próbki o masie około 10 g w atmosferze gazu obojętnego (argonu) przy nadciśnieniu 1 MPa, reakcję inicjowano termoelektrycznie za pomocą drutu oporowego przyłożonego do mieszaniny reakcyjnej. Po zakończeniu syntezy, stałe produkty wydobywano z reaktora, przemywano wodą oraz etanolem, suszono i poddawano analizie.

Efekt cieplny towarzyszący reakcji spalania rejestrowano za pomocą standardowego kalorymetru wodnego (KL-10 firmy „Precyzja” z Bydgoszczy). Pojemność cieplna układu kalorymetrycznego wyznaczona w warunkach identycznych jak te, które stosowano w późniejszych pomiarach wynosiła 13150 J/K. Stosowany kalorymetr i metodyka pomiaru zapewniały dokładność nie mniejszą niż $\pm 1\%$.

Analizę metodą dyfrakcji promieni Roentgena przeprowadzono za pomocą aparatu firmy Siemens model D500, wykorzystując promieniowanie $K\alpha$ miedzi. Badanie prowadzono w zakresie kątów 2Θ od 10 do 60° , a następnie wyniki porównywano z bazą danych krystalograficznych wchodzącą w skład oprogramowania dyfraktometru.

Podczas wydobywania produktów z reaktora za pomocą wody obserwowano wywiązywanie się pęcherzy gazu, który spontanicznie zapalał się na powietrzu. Stałe produkty mające postać czarnego proszku przemywano wodą (przesącz pozostawiano do dalszych analiz), a następnie ogrzewano stężonym kwasem solnym w celu odmycia resztek żelaza (pochodzącego z kontaktu gorących produktów reakcji ze ścianami reaktora) i chlorku sodu.

Faza wodna po przemywaniu stałych produktów reakcji niezależnie od badanego układu reagentów, zadana roztworem chlorku żelaza (III) zabarwiała się na intensywnie zielony kolor pochodzący od powstającego kompleksowego związku $Fe[Fe(CN)_6]$ nazywanego „zielenią berlińską”. Powstawanie heksycyjanożelazianu (III) żelaza (III) świadczyło o obecności w roztworze anionów cyjankowych CN^- powstających podczas dysocjacji cyjanku sodu.

Analizę ilościową powstającego cyjanku sodu przeprowadzono w sposób następujący: stałe produkty spalania przemywano 500 cm^3 wody destylowanej, po czym próbkę przesącza o objętości 100 cm^3 zadawano roztworem azotanu (V) cynku (II) w celu wytrącenia trudno rozpuszczalnego w wodzie cyjanku cynku (II). Uzyskany osad $Zn(CN)_2$ odsączano, przemywano wodą, etanolem i suszono. Suchy cyjanek cynku (II) ważono, po czym przeliczano jego masę na ilość cyjanku sodu powstałego w reakcji pomiędzy odpowiednim perhalogenowanym węglowodorem a azydkiem sodu. Przeprowadzono walidację metody oznaczając ilość cyjanku cynku, jaką uzyskano ze znanej ilości cyjanku sodu. Dokładność metody wynosi $\pm 5\%$. Stałe produkty reakcji wydobyte z reaktora najpierw przemywano wodą, a następnie ogrzewano przez 5 godzin w stężonym kwasie solnym, po czym znowu przemywano wodą, suszono i ważono. Przyjmowano, że po operacjach

mycia kwasem solnym i wodą stałą pozostałość stanowił jedynie węgiel. Wydajności otrzymywania cyjanku sodu i węgla w odniesieniu do wyjściowej mieszaniny substratów przedstawiono w tabeli 4. Ilość chlorku sodu obliczono, odejmując od wyznaczonej eksperymentalnie sumarycznej masy stałych produktów masę oznaczonego cyjanku sodu i węgla.

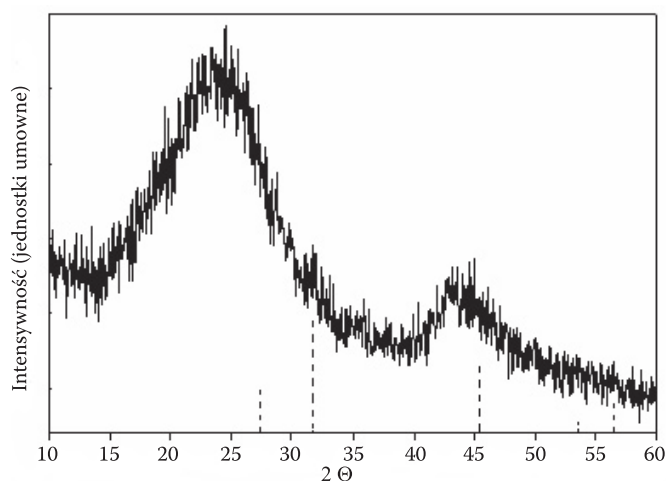
TABELA 4

Składy spalanych mieszanin, ciepła reakcji oraz wydajności stałych produktów

Reagenty	Skład mieszaniny reakcyjnej, %	Q_{sp} , kJ/kg	Wydajność stałych produktów, %		
			NaCN	C	NaCl
CCl_4/NaN_3	37,2/62,8	1546	10,0	2,0	38,5
C_2Cl_4/NaN_3	38,9/61,1	2067	8,5	6,0	39,5
C_2Cl_6/NaN_3	37,8/62,2	2388	14,1	2,0	41,5
C_4Cl_6/NaN_3	40,1/59,9	2153	21,3	7,0	24,7
C_5Cl_6/NaN_3	41,2/58,8	2632	24,7	7,0	27,3

Na rysunku 1 przedstawiono przykładowy dyfraktogram zarejestrowany dla sadzy otrzymanej podczas badań, którą oczyszczono poprzez ogrzewanie w ciągu 5 godzin w stężonym kwasie solnym, a następnie wmywano gorącą wodą.

Oczyszczone sadze umieszczano następnie w łódeczce kwarcowej i ogrzewano w piecu rurowym w atmosferze powietrza przez 2 godziny w temperaturze 800°C



Rys. 1. Dyfraktogram oczyszczonej sadzy otrzymanej w wyniku spalania mieszaniny CCl_4/NaN_3 (37,2/62,8). Linia przerywaną naniesiono refleksy od wzorca NaCl

w celu sprawdzenia, czy produkty nie zawierają enkapsulatów węglowych. Po prażeniu uzyskiwano biały krystaliczny proszek. Rozpuszczano go w wodzie destylowanej i zadawano roztworem azotanu (V) srebra — powstający biały galaretowaty osad (AgCl) świadczył o obecności w produkcie prażenia anionów chlorkowych.

4. Dyskusja wyników

Obliczone wartości zmiany entropii standardowych rozpatrywanych reakcji mają dodatnie wartości od około 2,0 do ponad 2,7 MJ/kg, więc zgodnie z II zasadą termodynamiki otrzymanie założonych produktów z odpowiednich mieszanin substratów jest termodynamicznie dozwolone, a założone reakcje są praktycznie nieodwracalne. Wartości entropii reakcji, których założonymi produktami są cyjanek sodu, chlorek sodu i azot są większe w każdym przypadku od reakcji, których założonymi produktami są węgiel, chlorek sodu i azot. Obliczone wartości zmiany standardowych entalpii rozważanych reakcji mają wysokie ujemne wartości (od -3100 do -4000 kJ/kg), co świadczy o egzotermiczności badanych reakcji, wysokie ujemne wartości zmiany standardowych entalpii swobodnych (od -3800 do -4800 kJ/kg) pozwalają stwierdzić, że powstawanie założonych produktów z badanych mieszanin substratów jest termodynamicznie dozwolone.

Wszystkie badane mieszaniny spalały się egzotermicznie w reżimie samopodtrzymującym, a ich ciepła wynosiły od 1550 kJ/kg w układzie $\text{CCl}_4/\text{NaN}_3$ do 2600 kJ/kg dla $\text{C}_5\text{Cl}_6/\text{NaN}_3$ i we wszystkich przypadkach zarejestrowane ciepła reakcji były mniejsze od obliczonych (tj. wartości $\Delta_r H^0$), co świadczy o niecałkowitym przereagowaniu substratów niezależnie od przyjętego składu produktów lub o biegu reakcji ubocznych. Innym czynnikiem wpływającym na obniżenie ciepła reakcji może być duża lotność zastosowanych ciekłych perhelogenowanych węglowodorów, które parując, opuszczają strefę reakcji.

Uzyskane eksperymentalnie wartości wydajności stałych produktów w każdym przypadku były mniejsze od wartości obliczonych ale wydajność ich powstawania jest rosnącą funkcją ciepła reakcji (Q_{sp}). Wydajności otrzymywania skondensowanych produktów reakcji, w których powstają cyjanek sodu, chlorek sodu i azot korelują w większym stopniu z analogicznymi wartościami uzyskanymi eksperymentalnie niż wartości obliczone dla produktów, w których występuje C, NaCl oraz N_2 . Równania reakcji przewidujące powstawanie cyjanku sodu nie uwzględniają powstawania węgla pierwiastkowego, tymczasem otrzymuje się go z wydajnością od 2,0 do 7,0%. Składy spalanych mieszanin obliczano w oparciu o równanie reakcji, w których stałymi produktami reakcji były węgiel i chlorek sodu, tymczasem wykrycie w skondensowanych produktach obecności NaCN wskazuje, że założone równania reakcji są błędne. Reakcje prowadzące do powstania cyjanku sodu wymagają mieszanin reakcyjnych bogatszych w azydek sodu, co spowodowało, że część

utleniacza w badanych układach nie mogła przereagować i uległa rozkładowi do węgla oraz gazowego chloru. Wolny węgiel może też powstawać podczas reakcji zaproponowanej przez Cudziłę i współpracowników [8]. Ilość powstającego węgla może być zawyżona z powodu powstawania tzw. enkapsulatów, tzn. obiektów, w których kryształit chlorku sodu jest pokryty kilkoma lub kilkunastoma warstwami grafenowymi, które izolują kryształ będący we wnętrzu przed działaniem czynników chemicznych. O obecności izolowanego od czynników zewnętrznych chlorku sodu świadczą refleksy przy wartości kąta 2Θ równej 32, 46 i 57° widoczne na dyfraktogramie oczyszczonych produktów spalania (rys. 1.). Refleksy od płaszczyzn krystalograficznych chlorku sodu mają małą intensywność i wykazują znaczne poszerzenie, co pozwala przypuszczać, że powstające enkapsulaty mają wymiary nanometryczne. Dyfraktogramy pozostałych oczyszczonych sadzy wyglądają podobnie do przedstawionego na rysunku 1. Wymycie chlorku sodu za pomocą kwasu solnego z enkapsulatu jest niemożliwe, co wpływa na wynik ilościowego oznaczenia węgla oraz zaniżenie ilości chlorku sodu podczas analizy wagowej. Dwa szerokie sygnały o maksimach przy wartościach kąta 2Θ około 25° i 44° pochodzą od węgla o niewielkim stopniu uporządkowania (sadzy). Po utlenieniu na powietrzu oczyszczonych produktów spalania uzyskano biały krystaliczny osad, który po rozpuszczeniu w wodzie destylowanej dał pozytywny wynik w próbie na obecność anionów chlorkowych. Potwierdza to obecność w oczyszczonych produktach spalania chlorku sodu w formie enkapsulatów węglowych.

Zastosowanie klasycznej metody oznaczania cyjanków, polegającej na strąceniu trudno rozpuszczalnego AgCN było niemożliwe z uwagi na obecność w badanych roztworach chlorku sodu, którego obecność powodowałaby wytrącanie się trudno rozpuszczalnego chlorku srebra. Wyznaczone eksperymentalnie wydajności powstawania cyjanku sodu wykazują dużą zgodność z wartościami teoretycznymi obliczonymi dla reakcji biegnących według równań podanych w tabeli 3. W każdym przypadku wartości eksperymentalne są mniejsze od obliczonych w granicach błędu metody.

Spontaniczne zapłony gazu wywiązującego się podczas kontaktu stałych produktów z wodą świadczą o obecności w skondensowanych produktach pierwiastkowego sodu, który może powstawać podczas termicznego rozkładu azydku sodu, który rozpoczyna się już w temperaturze 300°C [7].

5. Wnioski

Analiza termodynamiczna spalania mieszanin perchlorowanych węglowodorów z azydkiem sodu wykazała, że powstawanie produktów założonych zgodnie z wynikami pracy Cudziły i współpracowników [5] jest termodynamicznie dozwolone, lecz uprzywilejowane entropowo jest powstawanie jako produktów w fazie skondensowanej głównie cyjanku sodu i chlorku sodu. Wyniki przeprowadzonych

obliczeń i badań eksperymentalnych pozwalają przypuszczać, że węgiel powstaje w ubocznym procesie rozkładu termicznego nieprzereagowanego utleniacza lub podczas biegu reakcji ubocznych, a nie jak zakładano — na początku w reakcji głównej. Cyjanek sodu w badanych reakcjach może powstawać wg równań reakcji podanych w tabeli 3 lub — jak proponuje Nersisyan [9] i współpracownicy — w ubocznym procesie łączenia się węgla z nadmiarem azydku sodu. Pierwiastkowy sól obecny w produktach jest produktem termicznego rozkładu azydku sodu w fali spalania.

Stosunkowo niskie zarejestrowane ciepła reakcji (Q_{sp}) w odniesieniu do wartości teoretycznych ($\Delta_r H^0$) mogą być spowodowane niecałkowitym przereagowaniem substratów powodowanym między innymi przez opuszczanie środowiska reakcji przez lotne związki perhalogenowane na drodze parowania.

Powstawanie enkapsulatów węglowych zawierających w swym wnętrzu krystalicity chlorku sodu izolowanego przed czynnikami chemicznymi powoduje zawyżenie ilości węgla i zaniżenie masy chlorku sodu podczas analizy wagowej.

Badania zrealizowano przy wsparciu finansowym Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach grantu N204-O/0023/32.

Artykuł wpłynął do redakcji 15.01.2008 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w lutym 2008 r.

LITERATURA

- [1] A. MERZHANOV, *Chemistry of advanced materials*, ed. C.N. Rao, Oxford, Blackwell Sci. Publ, 1993.
- [2] E. KOCH, Patent Niemiecki DE 101 22 750 A1, 2002.
- [3] E. KOCH, *Metal/Fluorocarbon Pyrolants: VI. Combustion behaviour and radiation properties of Magnesium/Poly(Carbon Monofluoride) Pyrolant*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, vol. 30, 2005, 209.
- [4] A. HUCZKO, M. BYSTRZEJSKI, H. LANGE, A. FABIANOWSKA, S. CUDZIŁO, A. PANAS, M. SZALA, *Combustion synthesis as a novel method for production of 1-D SiC nanostructures*, Journal of Physical Chemistry B, 109, 16244, 2005.
- [5] S. CUDZIŁO, M. SZALA, A. HUCZKO, M. BYSTRZEJSKI, Prop., Expl., Pyrotech., vol. 32, no 2, 2007, 149.
- [6] S. CUDZIŁO, A. HUCZKO, M. BYSTRZEJSKI, H. LANGE, M. SZALA, *Combustion synthesis of nanostructural materials*, XIX International Symposium on Combustion Processes, Materiały konferencyjne, Wisła, 2005, 272.
- [7] Baza danych termodynamicznych *National Institute of Standards and Technology* (NIST) www.nist.gov, 2005.
- [8] S. CUDZIŁO, A. HUCZKO, W. KICIŃSKI, *Synteza materiałów węglowych i ceramicznych w fali spalania i badanie ich właściwości*, Biul. WAT, vol. 52, nr 2, 2003, 145.
- [9] H. NERSISYAN, H. WON, C. WON, J. LEE, *Study of the combustion synthesis process of nanostructured WC and WC-C*, Mater. Chem. Phys., vol. 94, 2005, 153.

M. SZALA

Thermodynamic analysis of combustion in perchlorated hydrocarbons/sodium azide systems

Abstract. Combustion reactions of perchlorated hydrocarbons with sodium azide mixtures were theoretically and experimentally investigated. Standard thermodynamic parameters like enthalpy, entropy and free enthalpy of assumed reactions were calculated. Reactions between these substrates are fast and exothermic enough to proceed at a high temperature and self-sustaining regime. Heat effects accompanying the reactions were measured and the presence of sodium cyanide, sodium chloride and carbon in solid state reaction products were experimentally confirmed.

Keywords: combustion synthesis, thermodynamic analysis, nanostructures

Universal Decimal Classification: 536.46

