

**ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ АТОМОВ I, Br, Ar
ПРИ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ I₂ И Br₂
В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР**

Н. А. Генералов, В. Д. Косынкин, В. А. Максименко, В. Я. Овечкин

(Москва)

В области высоких температур ($T/\Theta \geq 3$, где T , $\Theta = h\nu/k$ — поступательная и характеристическая колебательная температуры газа, k — постоянная Больцмана) наблюдается перекрытие процессов колебательной релаксации и диссоциации, что существенно усложняет их экспериментальное исследование. Большинство экспериментальных результатов получено в условиях, когда диссоциация и колебательная релаксация молекул протекают раздельно [1]. Изучение этих процессов при их взаимном перекрытии стало возможным благодаря одновременному измерению нескольких параметров реагирующей системы, таких как колебательная температура, плотности газовой системы и отдельных ее компонентов и т. д.

В данной работе впервые приводятся результаты исследования эффективности различных частиц в ходе диссоциации молекул иода и брома в интервале температур $T = 1000 \div 4000$ К при взаимном влиянии процессов диссоциации и колебательной релаксации. Эти результаты получены на ударной трубе с помощью многоканального метода абсорбционной спектроскопии, предназначенного для одновременной регистрации поглощательной способности в двух участках оптического спектра и в области мягкого рентгена.

Многоканальная методика абсорбционной спектроскопии, развитая в [2, 6], позволила регистрировать колебательную температуру и плотности молекулярной и атомарной компонент и тем самым находить значение константы скорости диссоциации K . Таким путем определены значения K_{I_2-At} при $T = 1800 \div 3500$ К и K_{Br_2-At} при $T = 1300 \div 2000$ К (рис. 1). Погрешность в определении констант составила 15—20%. В [7, 8] с помощью метода абсорбционной спектроскопии получены значения $K_{I_2-I_2}$ при $T = 1000 \div 4000$ К и $K_{Br_2-Br_2}$ при $T = 1400 \div 3000$ К. Для сравнения они также приведены на рис. 1.

Используя эти данные и результаты расчета для констант скоростей рекомбинации, вычислены скорости диссоциации и рекомбинации молекул иода и брома за фронтом сильной ударной волны. При этом концентрации молекул n_{M_2} и атомов n_M находились из осциллограмм распределения поглощательной способности для двух участков спектра и мягкого рентгеновского излучения [3]. Для иода в диапазоне температур 3000—4000 К и для брома при $T = 1500 \div 3000$ К скорость рекомбинации составляет не более $6 \cdot 10^{-2}$ от скорости диссоциации. Это означает, что основные изменения термодинамических параметров в области неравновесной диссоциации происходят вдали от положения равновесия, где можно пренебречь процессами рекомбинации. Аналогичные результаты получены ранее численным методом [9]. Так, например, в водороде при $M = 12,4$ (M — число Маха) в области, соответствующей достижению 90% от равновесной степени диссоциации, скорость рекомбинации составляет $6 \cdot 10^{-2}$ от скорости диссоциации. С увеличением числа M это отношение уменьшается. При $M = 25,2$ оно составляет лишь $1,7 \cdot 10^{-5}$.

Таким образом, вдали от положения равновесия процесс неравновесной диссоциации чистого газа можно описать феноменологическим уравнением

$$\frac{dn_{M_2}}{dt} = -K_{M_2-M_2}n_{M_2}^2 - K_{M_2-M}n_{M_2}n_M, \quad (1)$$

где $K_{M_2-M_2}$, K_{M_2-M} — константы скорости диссоциации при столкновении молекулы с молекулой и молекулы с атомом. Члены, учитывающие

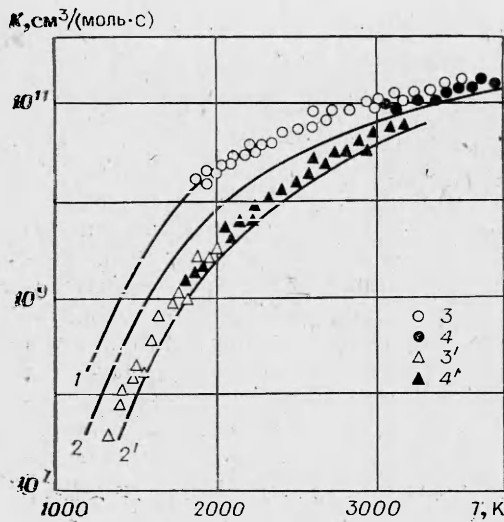


Рис. 1. Зависимость константы скорости диссоциации молекул иода и брома от температуры газа.

1, 2, 2' — экспериментальные результаты работ [20], [7] и [8], соответственно; 3, 3', 4, 4' — данные настоящей работы. 2 — I₂ — I₂; 2' — Br₂ — Br₂; 3 — I₂ — Ag; 3' — Br₂ — Ag; 4 — I₂ — I; 4' — Br₂ — Br.

рекомбинацию, в (1) отсутствуют.

Используя имеющиеся данные о K_{M_2-M} , из (1) получены значения K_{M_2-M} для иода и брома при $T = 3000 \div 4000$ К и при $T = 1500 \div 3000$ К соответственно (см. рис. 1).

В отсутствие равновесия по колебательным степеням свободы константа K становится зависящей не только от поступательной

температуры $T_{\text{п}}$, но и от колебательной $T_{\text{к}}$. Она описывается аналитическим выражением [10—17]

$$\frac{K}{K^0} = \frac{T_{\text{п}}}{T_{\text{к}}} \exp \left[\frac{D}{k} \left(\frac{1}{T_{\text{п}}} - \frac{1}{T_{\text{к}}} \right) \right], \quad (2)$$

где K_0 — равновесное значение константы скорости диссоциации; k — постоянная Больцмана; D — энергия диссоциации. По (2) вычислены значения K^0 , которые представлены на рис. 2 в виде зависимости $\ln K^0$ от $1/T_{\text{п}}$. Эта зависимость линейна, что свидетельствует о справедливости формулы Аррениуса

$$K^0 = A \exp [-E/kT_{\text{п}}]. \quad (3)$$

Здесь A — постоянная величина; E — энергия активации. Оцененная по наклону $\ln K^0$ для молекул иода $E = 34,5$, а для молекул брома 44 ккал/моль ($D = 35,5$ и $45,5$ ккал/моль соответственно).

Как видно из рис. 1 и 2, $K_{M_2-Ag} > K_{M_2-M} > K_{M_2-M_2}$, что, по-видимому, объясняется разностью в массах M_2 , M и Ag , а именно,

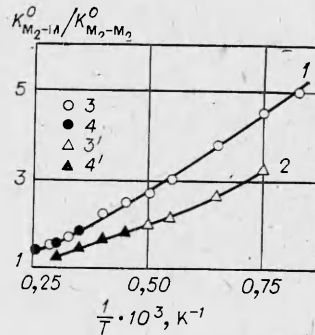
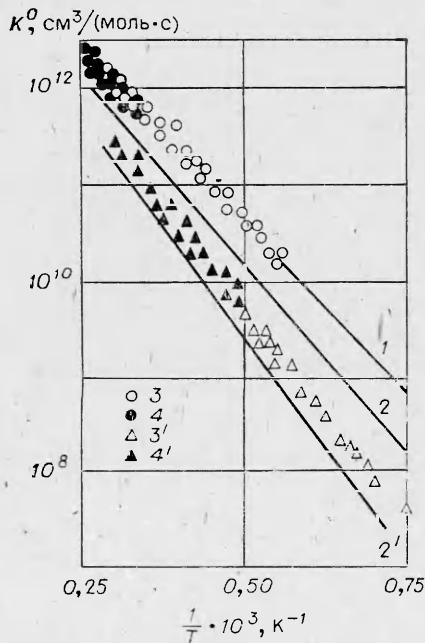


Рис. 3. Зависимость величины $\frac{K_{M_2-Ag}^0}{K_{M_2-M}^0}$ от $1/T$.

$$1 - \frac{K_{I_2-M}^0}{K_{I_2-I_2}^0}; \quad 2 - \frac{K_{Br_2-M}^0}{K_{Br_2-Br_2}^0}; \quad 3 - M-Ag; \\ 3' - M-Ag; \quad 4 - M-I; \quad 4' - M-Br.$$

Рис. 2. Зависимость K^0 от $1/T$. 1, 3 — I₂ — Ag; остальные обозначения аналогичны рис. 1.

более легкие частицы эффективнее в процессе диссоциации. Это подтверждается также сравнением с величиной K_{M_2-He} из [6]. В области высоких температур это различие практически становится незаметным, особенно между K_{M_2-M} и K_{M_2-Ar} .

Для более удобного сравнения эффективности атомов I, Br и Ag при диссоциации молекул I_2 и Br_2 на рис. 3 представлена зависимость $\frac{K_{M_2-M}^0}{K_{M_2-M_2}^0}$

от $1/T$. Видно, что отношение $\frac{K_{I_2-Ar}^0}{K_{I_2-I_2}^0}$ изменяется от 5 до 1,5 при $T = 1000$ и 4000 К соответственно, а $\frac{K_{Br_2-Br}^0}{K_{Br_2-Br_2}^0}$ и $\frac{K_{Br_2-Ag}^0}{K_{Br_2-Br_2}^0}$ от 3 при $T = 1500$ К до 1,3 при $T = 3000$ К. Приблизительное равенство констант $K_{M_2-M_2}$, K_{M_2-M} и K_{M_2-Ar} при высоких температурах отмечалось и в других работах. Так, в [18, 19] при исследовании процесса диссоциации молекул кислорода значения $K_{O_2-O_2}$, K_{O_2-O} , K_{O_2-Ar} практически совпадают при $T = 11000$ К ($D/kT_n = 6$), а их сближение начинается при $T \geq 5500$ К ($D/kT_n \approx 9$).

В [17] отмечается роль электронно-возбужденных состояний в кинетике диссоциации двухатомных молекул. Теоретически показано, что учет электронно-возбужденных состояний приводит к увеличению скорости диссоциации до 5 раз. Для I_2 и Br_2 уменьшение электронного фактора происходит при более низких температурах, соответствующих $15 \leq D/kT_n \leq 40$. Диапазон температур $1000-4000$ К соответствует $17 \leq D/kT_n \leq 4,5$. Таким образом, в условиях данной работы, согласно [17], влиянием электронного возбуждения можно пренебречь и различие в значениях $K_{M_2-M_2}$, K_{M_2-M} , K_{M_2-Ar} связать в основном с разницей в массах частиц M_2 , M , Ag .

В заключение отметим, что в данной работе по сравнению, например, с [18, 19] дополнительно экспериментально определялись профили плотности атомарной компоненты. Это позволило без предположений, сделанных в [18, 19] при определении $K_{O_2-O_2}$ и K_{O_2-O} , найти $K_{M_2-M_2}$, K_{M_2-M} , K_{M_2-Ar} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов. Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965.
2. Н. А. Генералов, В. Я. Овечкин. Теоретич. и эксперим. химия, 1968, 4, 6, 829.
3. В. Я. Овечкин, Н. А. Генералов. Вест. МГУ. Физика. Астрономия, 1969, 6, 3.
4. М. С. Яловик, С. А. Лосев.— В кн.: Тр. ин-та механики МГУ, № 18. М.: Изд-во МГУ, 1972.
5. С. А. Лосев. ФГВ, 1973, 9, 6, 767.
6. Н. А. Генералов, В. Д. Косынкин, В. А. Максименко и др. ФГВ, 1979, 15, 1, 119.
7. Н. А. Генералов, С. А. Лосев, В. Д. Косынкин и др. Вест. МГУ. Физика. Астрономия, 1965, 6, 29.
8. В. А. Максименко. Канд. дисс. МГУ, 1972.
9. С. Т. Chang. Danish Atomic Energy Commission, Risø Report, 1962, 46.
10. P. Hammerling, J. Teare, V. Kivel. Phys. Fluids, 1959, 2, 4, 422.
11. С. А. Лосев, Н. А. Генералов. Докл. АН СССР, 1961, 141, 1072.
12. P. V. Moggone, C. E. Treanore. Phys. Fluids, 1963, 6, 9, 1215.
13. Н. М. Кузнецов. Докл. АН СССР, 1965, 164, 5, 1097.
14. А. И. Осипов. Теоретич. и эксперим. химия, 1966, 2, 5, 649.
15. М. Н. Сафарян, Е. В. Ступоченко. ХВЭ, 1971, 7, 1, 24.
16. Н. М. Кузнецов. Теоретич. и эксперим. химия, 1971, 7, 1, 24.
17. Н. М. Кузнецов, А. М. Самусенко. Докл. АН СССР, 1980, 255, 3, 637.
18. С. А. Лосев, О. П. Шаталов. Докл. АН СССР, 1969, 185, 2.
19. О. П. Шаталов. ФГВ, 1973, 9, 5, 699.
20. D. Britton, N. Davidson, W. German e. a. J. Chem. Phys., 1956, 25, 804.

Поступила в редакцию 3/1 1985,
после доработки — 21/X 1985