

Н. А. ГЕНЕРАЛОВ, С. А. ЛОСЕВ, В. Д. КОСЫНКИН, В. Я. ОВЕЧКИН

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ ИОДА ЗА ФРОНТОМ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

Исследована величина поглощательной способности молекул иода за фронтом ударной волны в интервале температур $760 < T < 5600^\circ \text{K}$. Получены значения константы скорости диссоциации иода для температур $1000 < T < 4000^\circ \text{K}$.

В настоящее время проводится широкое изучение процессов, протекающих в газах при высоких температурах за фронтом ударной волны. Исследованы уже явления возбуждения и распада многих молекул (в частности, кислорода, азота и его окислов, галогенов и т. д.) при температурах, не превышающих восемь — десять тысяч градусов. Однако при более высоких температурах, в десять и более раз превышающих характеристическую колебательную температуру Θ_0 , можно ожидать, например, одновременного протекания возбуждения молекул и их распада [1, 2]. Изучение этих явлений удобно проводить в газе с небольшим значением Θ_0 . Примером такого газа являются пары иода ($\Theta_0 = 306^\circ \text{K}$). Исследование физико-химических процессов в парах иода значительно упрощается из-за того, что молекулы иода обладают интенсивным спектром поглощения в видимой области спектра, обусловленным переходом из основного электронного состояния ${}^1\Sigma_g^+$ в возбужденное состояние ${}^3\Pi_{o+u}$. При этом имеется возможность сравнить спектральные характеристики иода, полученные при стационарном нагреве (в печи) и в ударной трубе, при таких температурах, когда происходит не только возбуждение, но и частичный распад молекул (до $1000\text{—}1500^\circ \text{K}$). Это существенно облегчает интерпретацию изучаемых физико-химических процессов.

Настоящая работа является первым шагом в исследовании явлений в иоде при температурах, намного превышающих Θ_0 . Преимущество такого тяжелого газа, как иод, состоит в том, что позволяет легко получать в ударной трубе ударные волны высокой интенсивности. Однако малое давление насыщающих паров иода при комнатной температуре ($\sim 0,2 \text{ мм рт. ст.}$) приводит к необходимости подогрева ударной трубы, а высокая химическая активность ограничивает выбор материалов для конструкций узлов установки.

Экспериментальная установка

Экспериментальная работа по изучению состояния молекулярного иода при высоких температурах проводилась на ударной трубе из нержавеющей стали, которая не взаимодействует с парами иода. Блок-схема

экспериментальной установки представлена на рис. 1. Установка состоит из собственно ударной трубы, системы наполнения ударной трубы иодом, систем измерения поглощения и скорости фронта ударной волны, системы обогрева ударной трубы, системы откачки, системы измерения температуры стенок ударной трубы.

Ударная труба состоит из камеры высокого давления длиной в 1 м и диаметром 50 мм и камеры низкого давления, представляющей собой трубу промышленного изготовления из нержавеющей стали диаметром 50 мм и длиной 300 см. В конце камеры низкого давления располагались смотровые окна (4 пары) на расстоянии 140—150 мм друг от друга.

Откачка камеры низкого давления осуществлялась форвакуумным насосом ВН-1. В системе откачки предусмотрено вымораживание паров

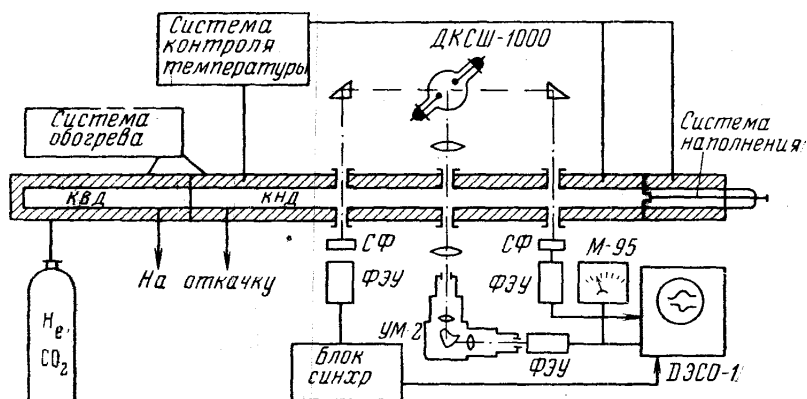


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки

иода с помощью стеклянных ловушек, которые наполнялись жидким азотом. В камере низкого давления достигался вакуум $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. за 10—15 мин. Натекание вследствие недостаточной герметизации не превышало $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. за время, необходимое для проведения эксперимента (3—5 мин). Контроль степени откачки осуществлялся с помощью вакуумметра ВИТ-1. Для того чтобы сократить время на подготовку эксперимента и лучше очистить ударную трубу от примесей, камера низкого давления ударной трубы перед опытом подвергалась «промывке» многократным наполнением и откачкой исследуемого газа до давления $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.

Для обогрева установки использовалась нихромовая лента, по которой протекал ток около 2 а. Изолирующим материалом служила слюда. Снаружи обмотка закрывалась асбестом и кожухом из жести. Аналогично осуществлялся и нагрев камеры высокого давления. Фланцы ударной трубы, а также вакуумные вентили нагревались иным образом. В этом случае использовался нихромовый провод диаметром 0,28 мм, который пропускался сквозь фарфоровую трубку диаметром 0,3 мм. Питание обмоток производилось от сети через три автотрансформатора, что позволяло регулировать температуру отдельных узлов установки. Для контроля температуры стенок ударной трубы применялись четыре термодпары, изготовленные из хромель-алюмель. Измерение электродвижущих сил термопар производилось потенциометром большого сопротивления типа ППТВ-1 нулевым методом. В качестве индикатора использовался чувствительный зеркальный прибор.

Для наполнения камеры низкого давления парами иода до необхо-

димого давления была сконструирована специальная система. Она представляла собой трубу из нержавеющей стали диаметром 50 мм и длиной 300 мм, которая крепилась в торце камеры низкого давления и отделялась от нее перегородкой с небольшим отверстием в центре. Отверстие закрывалось специальным сильфонным вентилем, расположенным на противоположной стороне трубки. Герметизация осуществлялась с помощью прокладок из фторопласта. Система наполнения подогревалась до нужной температуры.

Контроль за наполнением производился по поглощению света в видимой области спектра ($\lambda = 5050 \text{ \AA}$). Оптическая схема представлена на рис. 1. В качестве источника света использовалась лампа ДКСШ-1000. С помощью конденсора формировался приблизительно параллельный пучок света, который далее фокусировался на щель монохроматора УМ-2. За спектральным прибором помещался фотоумножитель ФЭУ-12, сигнал с которого подавался на макроамперметр М-95.

Поскольку исследования проводились в области непрерывного поглощения света, то связь поглощательной способности A и концентрации c определялась согласно закону Бэра

$$A = 1 - e^{-\varepsilon_T(v) cd}, \quad (1)$$

где $\varepsilon_T(v)$ — коэффициент поглощения, *моль/л·см*, c — концентрация, *моль/л*, d — длина оптического пути, *см*. Тогда согласно (1) начальное давление равно

$$P_1 = - \frac{\ln(1 - A) NkT}{\varepsilon(v) d \cdot 10^3},$$

где N — число Авогадро, T_1 — начальная температура газа, k — постоянная Больцмана.

Скорость фронта ударной волны определялась по поглощению света в двух участках ударной трубы, расположенных на расстоянии 150 мм (см. рис. 1). Источником света по-прежнему служила лампа ДКСШ-1000. Один из каналов аналогичен описанному с той лишь разницей, что при измерении поглощательной способности иода за фронтом ударной волны сигнал с фотоумножителя подавался не на микроамперметр, а на осциллограф ДЭСО-1. Во втором оптическом канале для выделения определенного участка спектра ($\lambda \sim 5200 \text{ \AA}$) использовался светофильтр. За светофильтром помещался фотоумножитель ФЭУ-12, связанный со вторым каналом осциллографа ДЭСО-1.

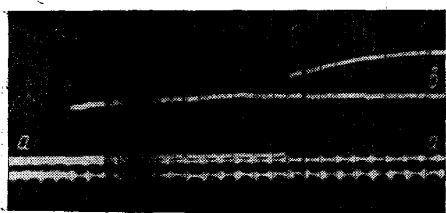
Перед экспериментом калибровалось положение разверток осциллографа относительно друг друга. Полоса пропускания осциллографа ДЭСО-1 составляла не менее 60 мГц, линейность амплитудной характеристики наблюдалась вплоть до 30 мм.

Ширина щелей на смотровых окнах ударной трубы не превышала 0,5 мм. Оба оптических канала давали возможность получить распределение поглощательной способности иода за фронтом ударной волны. Однако для количественной обработки экспериментальных результатов использовались лишь данные, полученные на первом канале. Запуск осциллографа ДЭСО-1 в момент прохождения фронта ударной волны мимо смотровых окон осуществлялся с помощью специальной схемы синхронизации. Свет от лампы ДКСШ-1000 сначала попадает на поворотную призму, а затем, пройдя ударную трубу и претерпев поглощение, регистрируется фотоумножителем ФЭУ-12. Сигнал с фотоумножителя подается на генератор сдвинутых импульсов, который выдает опорное

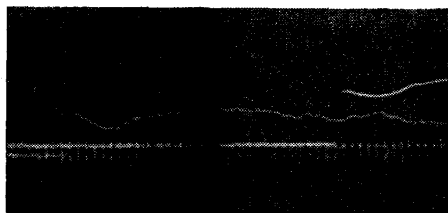
напряжение и задержанный сигнал. Задержанный сигнал запускал осциллограф ДЭСО-1 в нужный момент времени. Оптический канал, связанный с системой синхронизации, по отношению к диафрагме располагался ближе других двух каналов.

Описание полученных результатов

На описанной установке была проведена серия экспериментов, в которой начальное давление исследуемого газа менялось от 1,5 до 6 мм рт. ст., а скорость фронта ударной волны от 364 до 1350 м/сек. Температура газа в предположении отсутствия распада молекул иода менялась от 760 до 5600° К. Наблюдение проводилось в области $\lambda=4660\text{—}7000$ Å. Регистрируемые на экране осциллографа сигналы имели вид, представленный на рис. 2, а. Здесь *aa* — нулевая линия первого сигнала. В момент времени *t* к смотровым окнам подходит ударная волна, которая вызывает сжатие газа и его нагрев. Возрастание плотности приводит



а



б

Рис. 2. Осциллограммы распределения поглощательной способности кислорода за фронтом ударной волны а — $v=475$ м/сек, $P_1=0,0032$ атм, $T=1060^\circ$ К, метки времени = 25 мсек, $\lambda=5050$ Å; б — $v=1$ км/сек, $P_1=0,0023$ атм, $T=3540^\circ$ К, метки времени $\Delta t=5$ мсек, $\lambda=5050$ Å

к тому, что увеличивается поглощение света. На осциллограмме это отражается в виде скачка в изменении амплитуды импульса. Таким образом, *ab* дает изменение амплитуды сигнала поглощения во фронте ударной волны. При достаточно высоких температурах происходит распад молекул иода и, следовательно, наблюдается падение температуры газа вместе с возрастанием плотности. Известно, что в области $\lambda\sim 5000$ Å коэффициент поглощения иода с падением температуры увеличивается. Поэтому нетрудно объяснить распределение поглощательной способности иода за фронтом ударной волны, если учесть, что распад вызывает, с одной стороны, уменьшение доли молекулярного иода, а с другой — увеличение плотности и коэффициента поглощения. С возрастанием скорости волны время нарастания поглощения уменьшается. Наконец, скорость ударной волны может достигнуть такой величины, что поглощение во фронте будет очень мало вследствие небольшого коэффициента поглощения при высоких температурах. Вид осциллограммы, кроме того, зависит от спектральной области исследования, а также от степени чистоты газа. Так, в области $\lambda=5050$ Å поглощение смеси 94% I_2 + 6% воздуха имеет другой вид (рис. 2, б).

Далее производилось вычисление коэффициента поглощения иода, нагретого ударной волной. При этом предполагалось, что в наших условиях справедлив закон Бэра. Значения A находились из осциллограмм как отношение интенсивности поглощенной доли светового пучка к интенсивности света до наполнения ударной трубы парами иода. Величины температуры и концентрации определялись из законов сохранения

потока массы, импульса, энергии и уравнения состояния в некоторых предположениях относительно развития тех или иных процессов в ударной волне.

Из участка осциллограммы, соответствующего условиям полного равновесия, можно получить некоторые сведения о зависимости коэффициента поглощения ϵ_T от T для температур, не превышающих 2000°K . Однако в настоящей работе наибольший интерес представляет величина поглощательной способности Λ во фронте ударной волны, поскольку можно ожидать, что в этой точке, с одной стороны, колебания уже возбуждены, а с другой — распад молекул еще практически не начался и температура газа достаточно высока. Такое разделение области газа за фронтом ударной волны на отдельные зоны возбуждения колебаний и диссоциации является, однако, до некоторой степени условным, так как в действительности при некоторых условиях оба процесса могут перекрываться [1, 2]. Поскольку скорость возбуждения колебаний молекул иода велика, а скорость распада низкая, то такое перекрытие процессов следует ожидать при температурах, значительно превосходящих характеристическую температуру.

При указанных предположениях была получена зависимость коэффициента поглощения молекул для иода ϵ_T от температуры для двух длин волн $\lambda = 5050 \text{ \AA}$ и $\lambda = 4660 \text{ \AA}$. На рис. 3 представлены значения коэффициента поглощения ϵ_T ($\text{л/моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) в интервале температур $760 < T < 5600^\circ \text{K}$. Результаты, полученные в данной работе, обозначены кружками. На тот же график для сравнения нанесены значения коэффициента поглощения, измеренные Зульцером и Виландом [3] при статическом нагреве ϵ_T (в печи) иода (сплошная кривая). Из рассмотрения рис. 3 видно, что наблюдается полное согласие результатов, полученных в статическом режиме и за фронтом ударной волны. Этот факт подтверждает наше предположение о том, что колебательные степени свободы возбуждаются практически мгновенно в сравнении со временем, необходимым для распада, и диссоциация во фронте волны отсутствует. Пунктирная кривая на рис. 3 представляет собой расчетные значения, вычисленные по формуле Зульцера—Виланда:

$$\epsilon_T(\nu) = \epsilon_0^m \left[\text{th} \left(\frac{\theta_0}{T} \right) \right]^{1/2} \exp \left\{ - \left[\text{th} \left(\frac{\theta_0}{2T} \right) \right] \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_0^*} \right)^2 \right\}, \quad (2)$$

где ν_0 — частота в области максимального поглощения, $\epsilon_0^m = 995$, $\Delta\nu_0^* = 1420 \text{ см}^{-1}$. Расчетные значения очень хорошо совпадают с результатами статического измерения данной работы. Вплоть до $T = 5000^\circ \text{K}$ не наблюдается заметного распада молекул иода непосредственно во фронте ударной волны и вблизи него. Аналогичные выводы можно сделать для другой длины волны ($\lambda = 4660 \text{ \AA}$ — рис. 4). Кружками также обозначены экспериментальные результаты настоящей работы, сплошная линия — данные, полученные Зульцером и Виландом в статическом режиме (в печи), а пунктирная — расчетные значения, вычисленные по формуле (2). Здесь также наблюдается полное согласие с результатами работы [3]. В области $\lambda = 4660 \text{ \AA}$ нет сильной зависимости коэффициента поглощения ϵ_T от температуры. Следовательно, всякое изменение поглощательной способности иода будет определяться изменением концентрации молекулярного иода. Поэтому в этой области спектра поглощения удобно проводить исследование распада молекул иода.

Согласие значений коэффициента поглощения, измеренного в газе за фронтом ударной волны с расчетом, наблюдается в широкой спектральной области исследования (рис. 5).

Результаты экспериментального исследования распада молекул иода

При достаточно высокой скорости ударной волны наблюдается возрастание поглотительной способности иода непосредственно за фронтом ударной волны. Наличие такого изменения поглощения связывается нами с распадом молекул I_2 , т. е. с падением температуры газа и ростом общей плотности.

Воспользовавшись законом Бэра для поглотительной способности, уравнениями сохранения потока массы, импульса и энергии и уравне-

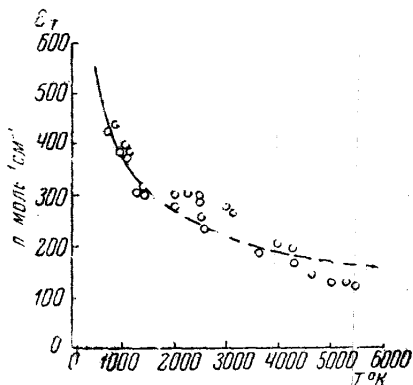


Рис. 3. Значения коэффициента поглощения молекул иода в зависимости от температуры газа в области $\lambda=5050\text{Å}$

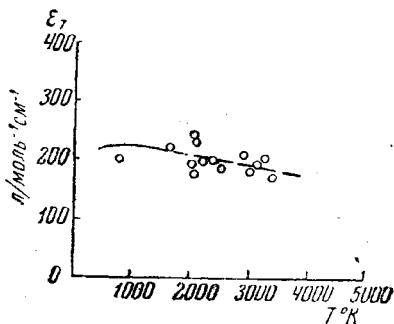


Рис. 4. Значения коэффициента поглощения молекул иода в зависимости от температуры газа в области $\lambda=4660\text{Å}$

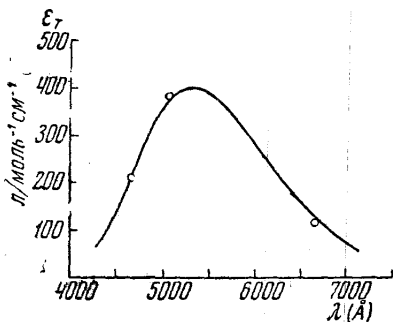


Рис. 5. Значения коэффициента поглощения молекул иода в зависимости от длины волны для температуры газа $T=950^\circ\text{K}$

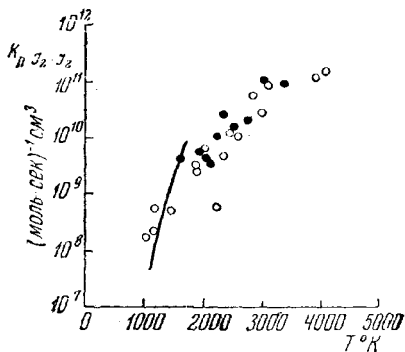


Рис. 6. Значения константы скорости распада молекул иода в зависимости от температуры газа

нием состояния, нетрудно получить выражение для скорости распада молекул иода через изменение поглотительной способности

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{\frac{dA}{dt} \xi}{(1-A) \ln(1-A) \left\{ 1 - \left[1 + \frac{\theta_0}{2T \operatorname{sh} \frac{\theta_0}{T}} - \left(\frac{v - v_0}{\Delta v_0^*} \right)^2 \frac{\theta_0}{2T \operatorname{ch}^2 \frac{\theta_0}{T}} \right] \frac{\xi}{T} \right\}}, \quad (3)$$

где $\xi = \frac{n_{I_2}}{n_{I_2} + n_I}$; n_{I_2} , n_I — число молекул и атомов в $см^3$,

$$l = \frac{T_0 + \frac{mv^2}{2k} + \frac{3}{2}T - 2\frac{E_k}{k} - \frac{7}{2}(T - T_1)}{(5 + 2\xi) \left[1 + \frac{2\xi}{5 + 2\xi} \left(\frac{\theta_0}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_0}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_0}{T}} - 1 \right)} \right]}$$

где v — скорость фронта ударной волны, m — масса молекул иода, $T_0 = \frac{D}{k}$, D — энергия диссоциации иода, T_1 — начальная температура газа. E_k — колебательная энергия молекул иода. С помощью уравнения (3) нетрудно получить скорость распада молекул иода в начале процесса диссоциации, полагая $\xi = 1$.

Если воспользоваться определенным механизмом распада молекул иода, то из скорости распада можно получить константу скорости распада. В настоящей работе рассматривается начальный момент диссоциации, когда $\xi = 1$. Поэтому естественно допустить, что осуществляется схема



Если воспользоваться уравнением непрерывности для компонента газа с уравнением состояния, то для вычисления константы скорости распада в этом случае нетрудно получить соотношение

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{2kT}{P_2} k_{D_{I_2-I_2}} n_{I_2}^2, \quad (5)$$

где $k_{D_{I_2-I_2}}$ — константа скорости распада молекул иода, n_{I_2} — концентрация молекул I_2 в $см^{-3}$, P_2 — давление газа за фронтом ударной волны.

Из уравнения (5) были получены значения константы скорости распада молекул I_2 при столкновении с молекулами I_2 в интервале температур $T = 1000 \div 4000^\circ K$ (рис. 6). В этом диапазоне температур величина константы скорости распада молекул иода изменяется от $1 \cdot 10^8$ до $1,5 \cdot 10^{11}$ (моль·сек) $^{-1}см^3$. Экспериментальные значения $k_{D_{I_2-I_2}}$ можно аппроксимировать следующим аналитическим выражением:

$$k_{D_{I_2-I_2}} = 2,3 \cdot 10^{11} T^{1/2} \left(\frac{D}{RT} \right) e^{-\frac{D}{RT}}. \quad (6)$$

Если представить экспериментальные результаты в форме Аррениуса

$$k_{D_{I_2-I_2}} = A e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (7)$$

где A — постоянная величина, E — энергия активации процесса распада, то можно оценить значение E . Оказывается, что $E = 25$ ккал/моль, в то время как энергия диссоциации молекул иода $D = 35,5$ ккал/моль. На рис. 6 для сравнения нанесены результаты исследования скорости распада молекул иода в смеси с аргоном, полученные в работе Бриттона [4]. Экспе-

риментальные точки — данные этой работы, сплошная линия — 1% I_2 + 99% Ag.

В заключение авторы выражают благодарность Е. В. Ступоченко и А. И. Осипову за обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Samas M., Vaughan A. J. chem. Phys., 34, 460, 1961.
2. Лосев С. А., Генералов Н. А. ДАН СССР, 141, 1072, 1961.
3. Sulzer P., Wieland K. Helv. Phys. Acta., 25, 653, 1952.
4. Britton D., Davidson N. Schott G. Disc. Farad. Soc., 17, 58, 1954.

Поступила в редакцию
9. 6 1964 г.

Кафедра
молекулярной физики
