

НЕРАВНОВЕСНАЯ ИОНИЗАЦИЯ ВОЗДУХА ЗА ФРОНТОМ УДАРНОЙ ВОЛНЫ ПРИ СКОРОСТИ 5—10 км/сек

С. А. ЛОСЕВ, В. А. ПОЛЯНСКИЙ

(Москва)

Решение задачи о неравновесной ионизации диссоциирующего воздуха в ударной волне, распространяющейся со скоростью 5—10 км/сек, показало, что распределение концентрации электронов имеет максимум за фронтом волны при скоростях меньше 9 км/сек.

Образование этого максимума вызывается значительной скоростью ассоциативной ионизации в сравнении со скоростью диссоциации азота. В неравновесной области за фронтом ударной волны образуется значительный максимум концентрации молекулярных ионов, образующихся в результате ассоциативной ионизации и перезарядки.

Для решения задач, связанных с аэродинамическим обтеканием тел, движущихся с большими гиперзвуковыми скоростями на больших высотах, необходимо знание кинетики элементарных физико-химических процессов в сильно нагретом воздухе, т. е. знание типов реакций, величин констант скоростей реакций и времени релаксации энергии по различным степеням свободы. Однако при температуре 10 000—20 000° К и более в столь сложной смеси как воздух одновременно протекает очень много реакций, константы скоростей которых либо совсем неизвестны, либо известны лишь ориентировочно. Для достижения удовлетворительных результатов необходимо решать задачу о кинетике процессов в сильно нагретом воздухе путем последовательных приближений. С этой целью была создана программа [1] вычисления профилей концентраций компонент, скоростей реакций и термодинамических величин в потоке газа за фронтом ударной волны в смеси любого состава, содержащего O_2 , N_2 , Ar , причем к рассмотрению привлечено более 60 реакций. Эта программа позволяет, опираясь на экстраполированные или оценочные значения констант скоростей реакций, получить результаты в первом приближении и сравнить их с экспериментальными данными, полученными для прямой волны в ударных трубах. При этом можно выделить основные реакции, определяющие развитие рассматриваемых процессов в газе, и затем варьировать константы скоростей этих реакций, решая задачу в следующем приближении и добиваясь наилучшего совпадения с экспериментальными результатами.

Решение такой задачи опирается на достигнутые за последние годы успехи в исследовании кинетики процессов в высокотемпературном воздухе как в опытах на ударных трубах, так и в теоретико-расчетных работах [2—6]. Отметим, однако, что экспериментальные исследования физико-химических процессов в воздухе при высоких температурах пока еще не многочисленны. Последующие эксперименты как в воздухе, так и в других смесях O_2 , N_2 , Ar , позволяют провести дальнейшие уточнения констант скоростей реакций и решить задачу в более высоком приближении.

В настоящей работе рассмотрен процесс ионизации воздуха за фронтом волны при скоростях ударных волн $V = 5—10$ км/сек.

Кинетика ионизации воздуха до сих пор рассматривалась в двух крайних приближениях: для $V \geq 10$ км/сек в предположении закончившейся диссоциации молекул [4, 6] и для $V \leq 9$ км/сек — в предположении отсутствия влияния ионизации на кинетику диссоциации [6]. При этом отмечалось, что промежуточная область сложна для описания процессов, поскольку диссоциацию и ионизацию необходимо рассматривать одновременно. Однако именно для этого промежутка ($V = 9—10$ км/сек) был предсказан Л. М. Биберманом и И. Т. Якубовым [4] интересный факт необычного увеличения продолжительности зоны неравновесной ионизации L_e с увеличением V , который нашел подтверждение¹ в опытах [6].

1. Постановка задачи и уравнения. Рассмотрим распространение прямой ударной волны в воздухе, содержащем 78.12% N_2 , 20.95% O_2 и 0.93% Ar . Будем предполагать, что в газе за фронтом ударной волны существует локальное равновесие по всем внутренним степеням свободы. На фиг. 1 показаны характерные времена (в мксек) диссоциации (τ_d) азота N_2 (кривые 1), кислорода O_2 (кривые 2), возбуждения колебаний (τ_v) N_2 (3), O_2 (4) и установления поступательно-вращательного равновесия (τ) в ударной волне в O_2 (5) при нормальной плотности в зависимости от температуры (сплошные участки кривых — эксперимент, пунктир — экстраполяция; 1, 1', 1'' и 2, 2', 2'' — кривые для столкновений диссоциирующей молекулы, соответственно, с аргоном, с молекулами того же типа и атомами того же типа). Для азота $\tau_d(N_2) \gg \tau_v(N_2)$. Однако для молекулярного кислорода при достаточно высоких температу-

¹ При этом величина L_e соответствовала появлению концентрации электронов γ_e , составляющей около 0.9—0.95 максимального значения γ_e .

Таблица 1

№	Тип реакции	Константа скорости
1	$O_2 + O_2 \rightleftharpoons 2O + O_2$	$0.28 \sqrt{\theta} \left(\frac{5.9402}{\theta}\right)^3 \exp \frac{-5.9402}{\theta}$
2	$O_2 + O \rightleftharpoons 2O + O$	$34 \sqrt{\theta} \left(\frac{5.9402}{\theta}\right)^{1.5} \exp \frac{-5.9402}{\theta}$
3	$O_2 + N_2 \rightleftharpoons 2O + N_2$	$1.35 \sqrt{\theta} \left(\frac{5.9402}{\theta}\right)^{1.5} \exp \frac{-5.9402}{\theta}$
4	$O_2 + N \rightleftharpoons 2O + N$	k_1
5	$O_2 + NO \rightleftharpoons 2O + NO$	k_1
6	$O_2 + Ar \rightleftharpoons 2O + Ar$	$2.3 \sqrt{\theta} \left(\frac{5.9402}{\theta}\right) \exp \frac{-5.9402}{\theta}$
7	$O_2 + e \rightleftharpoons 2O + e$	$14\theta^{3/2} \left(\frac{5.9402}{\theta} + 2\right) \exp \frac{-5.9402}{\theta}$
8	$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2N + O_2$	k_{10}
9	$N_2 + O \rightleftharpoons 2N + O$	k_{10}
10	$N_2 + N_2 \rightleftharpoons 2N + N_2$	$260\theta^{-1/2} \exp \frac{-11.32}{\theta}$
11	$N_2 + N \rightleftharpoons 2N + N$	$2300\theta^{-3/2} \exp \frac{-11.32}{\theta}$
12	$N_2 + NO \rightleftharpoons 2N + NO$	k_{10}
13	$N_2 + Ar \rightleftharpoons 2N + Ar$	$100\theta^{-1/2} \exp \frac{-11.32}{\theta}$
14	$N_2 + e \rightleftharpoons 2N + e$	$14\theta^{3/2} \left(\frac{11.32}{\theta} + 2\right) \exp \frac{-11.32}{\theta}$
15	$NO + O_2 \rightleftharpoons N + O + O_2$	$0.38\theta^{3/2} \left(\frac{7.555}{\theta}\right)^2 \exp \frac{-7.555}{\theta}$
16	$NO + O \rightleftharpoons N + O + O$	$20k_{15}$
17	$NO + N_2 \rightleftharpoons N + O + N_2$	k_{15}
18	$NO + N \rightleftharpoons N + O + N$	$20k_{15}$
19	$NO + NO \rightleftharpoons N + O + NO$	$20k_{15}$
20	$NO + Ar \rightleftharpoons N + O + Ar$	k_{15}
21	$NO + e \rightleftharpoons N + O + e$	$14\theta^{3/2} \left(\frac{7.555}{\theta} + 2\right) \exp \frac{-7.555}{\theta}$
22	$O + N_2 \rightleftharpoons NO + N$	$3.8 \exp \frac{-3.1}{\theta}$
23	$N + O_2 \rightleftharpoons NO + O$	$7\theta \exp \frac{-0.3575}{\theta}$
24	$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$	$49\theta^{-3/2} \exp \frac{-6.48}{\theta}$
25	$O_2 + O_2 \rightarrow O_2^+ + O_2 + e$	$3.6 \cdot 10^{-3} \theta^{3/2} (1 + 0.4\theta) \exp \frac{-14.1}{\theta}$
26	$O_2 + N_2 \rightarrow O_2^+ + N_2 + e$	$1.46 \cdot 10^{-4} \theta^{3/2} (1 + 0.3\theta) \exp \frac{-14.1}{\theta}$
27	$Ar + Ar \rightarrow Ar^+ + Ar + e$	$6.25 \cdot 10^{-4} \exp \frac{-10}{\theta}$
28	$N_2 + O_2 \rightarrow NO + NO^+ + e$	k_{26}
29	$N_2 + N_2 \rightarrow N_2 + N_2^+ + e$	$9.1 \cdot 10^{-4} \theta^{3/2} (1 + 0.3\theta) \exp \frac{-18.1}{\theta}$
30	$N + O \rightleftharpoons NO^+ + e$	$100\theta^{-3/2} k_{30}$
31	$N + N \rightleftharpoons N_2^+ + e$	$100\theta^{-3/2} k_{31}$

Таблица 1 (продолжение)

№	Тип реакции	Константа скорости
32	$O + O \rightleftharpoons O_2^+ + e$	$65\theta^{-3/2} k_{32}$
33	$O_2 + e \rightleftharpoons O_2^+ + 2e$	$12\theta^{3/2} \left(\frac{14.03}{\theta} + 2 \right) \exp \frac{-14.03}{\theta}$
34	$O + e \rightleftharpoons O^+ + 2e$	$10.5\theta^{3/2} \left(\frac{15.78}{\theta} + 2 \right) \exp \frac{-15.78}{\theta}$
35	$N_2 + e \rightleftharpoons N_2^+ + 2e$	$15\theta^{3/2} \left(\frac{18.1}{\theta} + 2 \right) \exp \frac{-18.1}{\theta}$
36	$N + e \rightleftharpoons N^+ + 2e$	$10.3\theta^{3/2} \left(\frac{16.94}{\theta} + 2 \right) \exp \frac{-16.94}{\theta}$
37	$NO + e \rightleftharpoons NO^+ + 2e$	$14.3\theta^{3/2} \left(\frac{10.79}{\theta} + 2 \right) \exp \frac{-10.79}{\theta}$
38	$Ar + e \rightleftharpoons Ar^+ + 2e$	$35\theta^{3/2} \left(\frac{18.33}{\theta} + 2 \right) \exp \frac{-18.33}{\theta}$
39—63	$A + B^+ \rightleftharpoons A^+ + B$	$A, B = O_2, N_2, O, N, NO, Ar$
		$k_{30} = (1.4 \cdot 10^{-40} + 1.2 \cdot 10^{-40} + 1.4 \cdot 10^{-40}) \exp \frac{-3.25}{\theta}$
		$k_{31} = (3 \cdot 10^{-40} + 4 \cdot 10^{-40} + 10^{-40} - 3 \cdot 10^{-40}) \exp \frac{-6.73}{\theta}$
		$k_{32} = (1.6 \cdot 10^{-40} + 1.2 \cdot 10^{-40} + 3.5 \cdot 10^{-40}) \exp \frac{-8.04}{\theta}$
		$\theta = 10^{-4} T^\circ K$

рах процессы возбуждения колебаний и диссоциации происходят во фронте ударной волны, так как $\tau_d(O_2) \sim \tau_v(O_2) \sim \tau$. Тем не менее из-за недостаточности сведений о механизме диссоциации молекул во фронте волны ограничимся сделанным выше допущением. Предположим, что электронная температура T_e равна поступательной температуре T газа; это увеличивает вклад реакций с участием электронов. Как показывает решение задачи, в рассматриваемом диапазоне скоростей ударной волны ($V \leq 10$ км/сек) роль электронных столкновений в кинетике диссоциации и ионизации незначительна, поэтому предположение $T_e = T$ является вполне допустимым.

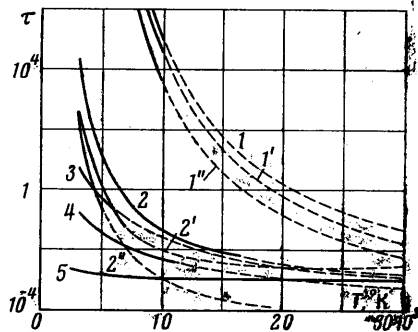
Рассмотрим газ, состоящий из 13 компонент — шесть нейтралов (O_2, O, N_2, N, NO, Ar), шесть типов соответствующих ионов и электроны. В таком газе возможно протекание ряда реакций, которые можно разбить на следующие группы: диссоциация O_2, N_2, NO (21 реакция с учетом различной эффективности партнера по столкновению), образование и распад NO (три реакции), ионизация нейтральных компонент

при ударе тяжелых частиц (пять реакций) и электронном ударе (шесть реакций), ассоциативная ионизация (три реакции), перезарядка ионов с атомами и молекулами (25 реакций). Перечень рассмотренных реакций приведен в табл. 1 (величина $\theta = 10^{-4} T^\circ K$).

Система кинетических уравнений содержит 13 дифференциальных уравнений первого порядка с нелинейной правой частью (см. § 23 [3]).

$$\frac{d}{dt} \gamma_v = \sum_j S_j \quad (v = 1, 2, \dots, 13)$$

$$\left(\gamma_v = \frac{n_v}{\rho n_0} \right) \quad (1.1)$$



Фиг. 1

где j — номер реакции, участвующей в образовании или исчезновении v -й компоненты (с соответствующим знаком), γ_v — концентрация v -й компоненты, n_v — число частиц v -го типа в cm^3 , n_0 — число частиц в cm^3 перед фронтом волны, равное $n_0 = 3.255 \cdot 10^{16} p_1$ (p_1 — начальное давление в мм рт. ст.) (при $T_0 = 293^\circ K$); ρ — от-

пошение плотности газа в потоке за фронтом к плотности перед фронтом. Для реакции

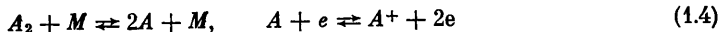


функция S_j равна

$$S_j = \rho n_0 (k_j \gamma_a \gamma_b - r_j \gamma_c \gamma_d) \quad (1.3)$$

где k_j , r_j — константы скорости прямой и обратной реакции. Для вычисления r_j использована константа равновесия K_j .

Для реакций



функции S_j равны, соответственно

$$S_j = [k_j \gamma_{a_2} \gamma_m - \rho k T (k_j / K_j) \gamma_a^2 \gamma_m] \rho n_0 \quad (1.5)$$

$$S_j = [k_j \gamma_a \gamma_e - \rho k T (k_j / K_j) \gamma_e^2 \gamma_a] \rho n_0 \quad (1.6)$$

где K_j — константа равновесия, k — постоянная Больцмана.

В дополнение к кинетическим уравнениям использованы соотношения для законов сохранения потоков массы, импульса и энергии, а также уравнение состояния [2, 3]. Проведенные с этими соотношениями преобразования свелись к следующему. Давление и плотность газа приведены к значениям перед фронтом ударной волны. Без заметного ущерба для получаемой точности решения в выражении для закона сохранения потока энергии пренебрегалось изменением плотности газа. Все выражения для молярных энтальпий компонент были интерполированы по таблицам [7] полиномами третьей степени для области температур 5000—20000° K; соответствующим

Таблица 2

	$h_i^{(3)}$	$h_i^{(2)}$	$h_i^{(1)}$	$h_i^{(0)}$
O ₂	-1.5309	-139.89	12417.4	-13480
O	28.0308	-718.17	11418.6	40845
N ₂	10.2346	-96.167	9081.8	-1950
N	37.716	-891.06	13640.4	85842
NO	1.04938	19.834	8816.4	19637
Ar	0	0	4965	0
e	0	0	4965	0
O ₂ ⁺	-23.463	944.89	235.2	304520
O ⁺	-8.9074	399.39	1328.7	382600
N ₂ ⁺	-5.5679	78.444	10710.8	351143
N ⁺	-1.2778	56.778	4831.5	447820
NO ⁺	4.8827	112.17	7144.9	222435
Ar ⁺	0.09167	-4.475	5044.7	364050

щие интерполяционные коэффициенты приведены в табл. 2. Для $T \leq 18000^\circ$ величина отклонения от табличных значений почти нигде не превышает 1% (для всех ионов и NO — во всем интервале T); при $T = 19000$ — 20000° отклонение для O, N составляет 10—15%, для O₂, N₂ — 2—4%.

В этом случае температура, плотность и давление газа в потоке за фронтом определяются из соотношений

$$10^{-9} \left(\sum_i h_i^{(3)} \gamma_i \right) T^3 + 10^{-6} \left(\sum_i h_i^{(2)} \gamma_i \right) T^2 + 10^{-3} \sum_i \left(h_i^{(1)} \gamma_i \right) T + \sum_i h_i^{(0)} \gamma_i = 116 \mu_0 V^2 + H_0 \quad (1.7)$$

(μ_0 — начальный молекулярный вес; H_0 — начальная молярная энтальпия; V — скорость ударной волны в км/сек; $h_i^{(n)}$, $n = 0, 1, 2, 3$ — коэффициенты интерполирующих полиномов для молярной энтальпии компонент)

$$\rho = \frac{60 \mu_0 V^2}{T \sum_i \gamma_i} \left[1 + \left(1 - \frac{0.03327 T}{\mu_0 V^2} \sum_i \gamma_i \right)^{1/2} \right], \quad p = \frac{\rho T}{293} \sum_i \gamma_i \quad (1.8)$$

2. Константы скоростей реакций. Рассмотрим вопрос о выборе исходных выражений для констант скоростей реакций. Для реакций диссоциации O_2 и NO , цепного механизма образования и распада NO взяты данные, приведенные в § 23 [2]. Данные по диссоциации азота не вполне надежны и противоречивы [8, 9]; здесь в качестве исходных использованы результаты Байрона [9]. Константы скорости реакций диссоциации O_2 , N_2 , NO при электронном ударе оценены, исходя из данных работы [10], по диссоциации N_2 . По-видимому, полученные при этом величины k_j завышены; возникающая из-за этого ошибка в результатах незначительна, поскольку вклад указанных реакций в диссоциацию молекул оказался незначительным. Для констант скорости ионизации электронным ударом использовано известное выражение [2]

$$k = 6.21 \sqrt{T_e} \sigma_e \left(\frac{I}{kT_e} + 2 \right) \exp \left(- \frac{I}{kT_e} \right) \frac{\text{см}^3}{\text{сек}} \quad (2.1)$$

где I — потенциал ионизации, σ_e — сечение ионизации при энергии, превышающей порог ионизации на величину kT_e . Константа скорости ионизации аргона $Ag + Ag \rightarrow Ag^+ + Ag + e$ вычислена из результатов опытов Харуэлла и Джана [11], а остальные константы скорости ионизации при соударении тяжелых частиц заимствованы из [6]. В качестве исходных значений констант скоростей ассоциативной ионизации также использованы данные, предложенные в [6]. Сколько-нибудь надежные данные по константам скоростей реакций перезарядки в рассматриваемой области температур отсутствуют. Исследования при комнатных температурах и в пучках высокой энергии указывают на то, что сечения перезарядки обычно весьма велики. Следуя [6], в данной работе для всех реакций перезарядки взята одинаковая величина $\sigma = 3\lambda a_0^2$ (где a_0 — радиус борновской орбиты водорода), т. е. значение, близкое к газокинетическому.

Выражения для констант скоростей рассмотренных реакций записаны в табл. 1 в виде, удобном для машинного счета. Для этого обычно используемые в химической кинетике величины k_j в размерности $\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}$ представлены в размерности $\text{мм} \text{рт.ст.}/\text{мксек}$ путем умножения на величину $5.37 \cdot 10^{-14}$, т. е.

отнесены к числу частиц при начальном давлении p_1 перед фронтом ударной волны (в $\text{мм} \text{рт.ст.}$) и выражены в микросекундном масштабе времени. Вариант расчета с приведенными в таблице значениями k_j обозначен в дальнейшем как первый вариант. Для проведения вариации в каждое выражение для константы скорости реакции вводился множитель a_j .

Экстраполяция некоторых из выбранных таким образом констант к высоким температурам в соответствии с полученной для низких T температурной зависимостью далеко не всегда оправдана; так, из фиг. 1 видно, что при $T \geq 10000^\circ \text{K}$ экстраполированное характерное время диссоциации O_2 при столкновении с O меньше времени, необходимого для образования фронта ударной волны, что не имеет смысла. Известно, что относительная эффективность различных партнеров в процессе диссоциации O_2 и N_2 с ростом температуры уменьшается, приближаясь к эффективности атома аргона [3]. В связи с этим были выполнены расчеты в предположении, что при $T = 15000^\circ \text{K}$ эффективность всех частиц в диссоциации O_2 , N_2 равна эффективности аргона, т. е. полагалось

$$a_1 = 0.5236, \quad a_2 = 0.03384, \quad a_3 = 0.8475, \quad a_8 = a_9 = a_{10} = a_{12} = 0.4, \quad a_{11} = 0.0586 \quad (\text{второй вариант}).$$

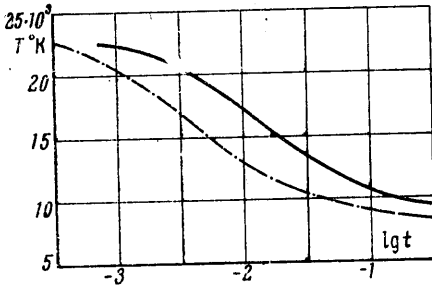
Для ассоциативной ионизации азота $N + N \rightarrow N_2^+ + e$ (31) в опытах [4] обнаружено, что a_{31} близко к пяти при $T \sim 9000^\circ \text{K}$, что и было использовано в расчетах. Наконец, в некоторых вариантах для определения степени «чувствительности» результатов к величине k_{30} , k_{31} взяты значения $a_{30} = a_{31} = 0.1$ и 10 .

Константы скоростей обратных реакций, согласно (1.5), (1.6), получаются с использованием констант равновесия. Величины $\lg K_j$ интерполировались по таблицам [7] полиномами третьей степени.

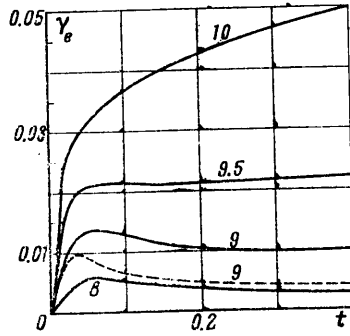
3. Результаты расчетов. Система уравнений (1.1) интегрировалась совместно с уравнениями (1.7), (1.8) численно на ЭВМ с начальными условиями, задаваемыми на фронте ударной волны:

$$\gamma_1 = 0.2095, \quad \gamma_3 = 0.7812, \quad \gamma_6 = 0.0093, \quad \gamma_v = 0, \quad v = 2, 4, 5, 7, \dots, 13. \quad (3.1)$$

Все 13 компонент газа перенумерованы здесь (и на фигурах) в следующем порядке: 1 — O₂, 2 — O, 3 — N₂, 4 — N, 5 — NO, 6 — Ar, 7 — e, 8 — O₂⁺, 9 — O⁺, 10 — N₂⁺, 11 — N⁺, 12 — NO⁺, 13 — Ar⁺. Скорость ударной волны менялась в диапазоне 5—10 км/сек.



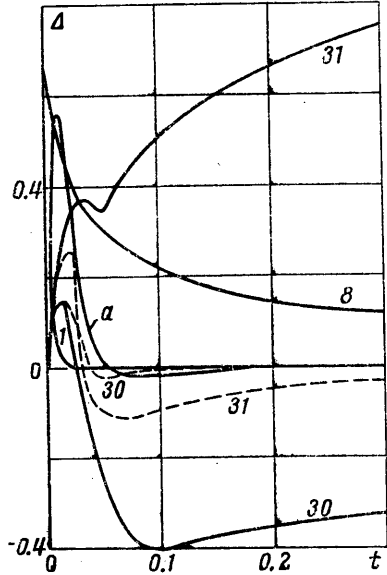
Фиг. 3



Фиг. 4

Распределение концентраций γ_v и температуры газа T (для скорости $V = 9$ км/сек) представлены в логарифмическом масштабе в зависимости от времени (мксек) в лабораторной системе отсчета на фиг. 2 (первый вариант) и фиг. 3 (штрих-пунктир — первый вариант, сплошная линия — второй вариант). Здесь и на других фигурах начальное давление p_1 равно 1 мм рт. ст. Анализ профилей концентраций электронов γ_e , изображенных на фиг. 4, для различных скоростей ударной волны подтверждает существование максимума γ_e на сравнительно небольшом удалении от фронта (числа у кривых — значение V в км/сек, пунктир — профиль γ_e в отсутствие перезарядки). При этом, как видно из фиг. 4, максимум является абсолютным при $V \leq 9$ км/сек, затем он превращается в локальный и с дальнейшим увеличением скорости исчезает. Наибольшая концентрация γ_e наблюдается после этого лишь в состоянии равновесия. В процессе решения производился анализ вклада каждой из реакций в образование γ_e , при этом выяснилось, что основными процессами, ведущими к изменению концентрации электронов, являются реакции ассоциативной ионизации 30, 31 (табл. 1), тогда как роль реакций 32 и ударной ионизации 25—29, 33—38 при $V \leq 10$ км/сек незначительна.

Полученное решение позволяет нарисовать следующую картину процесса ионизации за фронтом ударной волны в воздухе. Вначале в результате бурной диссоциации O₂ и начала распада N₂ скорость образования S_e электронов быстро растет: реакции 30, 31 идут в прямом направлении с большой скоростью, константы k_{30} , k_{31} велики вследствие высокой температуры газа вблизи фронта. Интенсивно идущая перезарядка, сокращая количество ионов N₂⁺, NO⁺, тормозит развитие обратных процессов 30, 31. Далее перезарядка приводит к установлению локального равновесия между всеми ионами смеси, а количество атомов кислорода становится практически неизменным вследствие почти полной диссоциации O₂. Падение температуры в неравновесной зоне сопровождается заметным уменьшением констант k_{30} , k_{31} . Так, при переходе от $17 \cdot 10^3$ к $12 \cdot 10^3$ °K величина k_{31} уменьшается на порядок. В этих условиях скорость S_e образования электронов начинает уменьшаться. На фиг. 5 построены S_e (кривая a, масштаб увеличен в 10 раз), а также величины Δ_i ($i = 1, 8, 30, 31$) для реакций ассоциативной ионизации 30 и 31 и диссоциации кислорода (1) и азота (8) при $V = 9$ км/сек (второй вариант расчета, пунктир — величины Δ_{30} и Δ_{31} в отсутствие перезарядки)

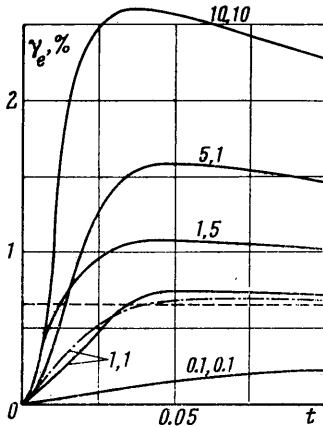


Фиг. 5

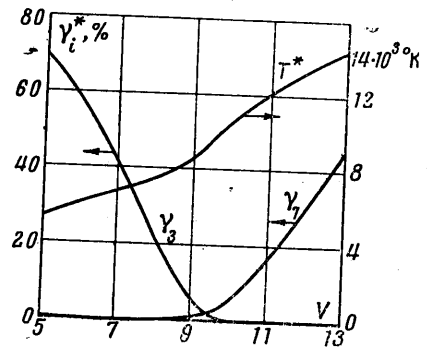
$$\Delta_1 = \gamma_1 - \frac{\gamma_2^2}{K_1^*}, \quad \Delta_8 = \gamma_8 - \frac{\gamma_4^2}{K_8^*}, \quad \Delta_{30} = \gamma_2 \gamma_4 - \frac{\gamma_7 \gamma_{12}}{K_{30}^*}, \quad \Delta_{31} = \gamma_4^2 - \frac{\gamma_7 \gamma_{10}}{K_{31}^*} \quad (3.2)$$

При этом K_i^* пропорциональны соответствующим константам равновесия K_j . Видно, что реакции 30, 31 в области уменьшения S_e еще далеки от равновесия. Это объясняется тем, что продолжается диссоциация N_2 (растет γ_4), рост γ_2 прекратился (реакция 30 начинает идти при этом в обратном направлении). Большое влияние оказывает также перезарядка. Замораживание перезарядки приводит к довольно быстро установлению равновесия реакций 30, 31 (пунктир на фиг. 5). Очевидно, концентрация электронов оказывается в этом случае несколько меньшей (фиг. 4). Если диссоциация азота в области $S_e \rightarrow 0$ еще продолжается и температура падает, то образуется максимум концентрации электронов γ_7 .

Таким образом, основной причиной образования максимума γ_7 является значительная скорость ассоциативной ионизации 30, 31 в сравнении со скоростью диссоциации азота. Естественно, что варьирование величин k_{30} , k_{31} существенно меняет профиль γ_7 . Так, уменьшение k_{30} , k_{31} на порядок против значений, принятых в [5], приводит к исчезновению максимума даже при $V = 8$ км/сек.



Фиг. 6



Фиг. 7

Профили γ_7 при различных значениях α_{30} , α_{31} для $V = 9$ км/сек приведены на фиг. 6 (второй вариант, числа около кривых — значения α_{30} и α_{31} . Штрих-пунктир — профиль γ_7 для первого варианта, пунктир — равновесное значение γ_7). Увеличение k_{30} , k_{31} на порядок сдвигает область с максимумом γ_7 в сторону больших V .

В области $V = 9-10$ км/сек азот в равновесии диссоциирует практически целиком, а концентрация электронов еще не столь велика, чтобы вносить заметный вклад в суммарную энтальпию. Поэтому при переходе от $V = 9$ к $V = 10$ км/сек равновесная температура T^* значительно увеличивается (фиг. 7), что приводит к увеличению равновесной концентрации электронов γ_7^* . Поэтому при $V \geq 9.5$ км/сек развитие реакций ассоциативной ионизации не успевает привести к образованию $\gamma_7 \sim \gamma_7^*$ вблизи фронта. В этом случае после указанного выше торможения реакций 30, 31 за счет падения температуры происходит медленное приближение к полному равновесию, т. е. максимум γ_7 отсутствует.

Таким образом, если длину L_e условно принять соответствующей достижению уровня ~ 0.9 от наибольшего значения γ_7 за фронтом волны, то в момент исчезновения максимума γ_7 величина L_e скачком возрастает, поскольку при этом $(\gamma_7)_{\max} \sim \gamma_7^*$. Используемая в ряде работ величина L_e может быть иногда удобна для проведения сравнения расчета с экспериментом, однако едва ли служит удовлетворительной характеристикой протяженности зоны ионизации при наличии столь сложной формы профиля γ_7 в неравновесной зоне.

В этом случае для оценки протяженности зоны ионизации за фронтом ударной волны в воздухе условно разделим ее на три участка: (1) — период индукции Δ^+ — участок малой величины γ_7 , (2) — период роста Δ^+ — участок значительного увеличения γ_7 и (3) — период выравнивания Δ^- — участок плавного установления равновесного уровня с отрицательным или положительным градиентом. Величину Δ^+ положим равной

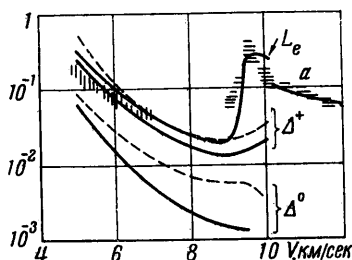
$$\Delta^+ = (\gamma_7)_{\max} / (d\gamma_7 / dt)_{\max} \quad (3.3)$$

(градиент ρ невелик), где $(d\gamma_7 / dt)_{\max}$ — максимальное значение градиента γ_7 за фронтом волны. В отсутствие максимума естественно считать $(\gamma_7)_{\max} = \gamma_7^*$. Период индукции Δ^+ тогда отвечает расстоянию между фронтом волны и началом зоны интенсивного роста γ_7 , период выравнивания можно оборвать в момент приближения

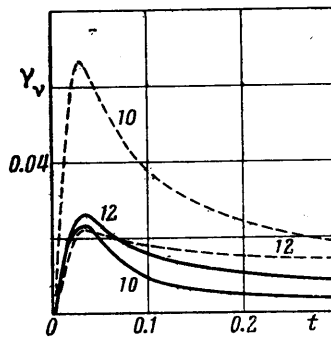
к γ_7 , отличающейся от равновесной лишь на несколько процентов. Результаты проведенных расчетов позволяют вычислить длину Δ^0 и Δ^+ , а также — для сравнения с экспериментальными данными [5, 6] — величину L_e . Полученные величины представлены на фиг. 8 для 1 и 2 вариантов счета. (Сплошные линии — первый вариант, пунктир — второй вариант. Вертикальные штрихи — опыты [5], горизонтальные — опыты [6], линия a — расчет [4]).

Действительно, при $V = 9-9.5$ км/сек величина L_e испытывает резкий скачок, переходя от $L_e \approx \Delta^0 + \Delta^+$ к значению $L_e \approx \Delta^0 + \Delta^+ + \Delta^-$. Участок интенсивного роста Δ^+ такого скачка не испытывает, лишь несколько увеличиваясь при $V = 10$ км/сек из-за значительного роста γ_7^* (фиг. 7). Период индукции значительно сокращается с увеличением V и при $V \sim 7-8$ км/сек становится сравнимым с временем формирования фронта ударной волны.

Отметим влияние изменения величин констант скоростей диссоциации O_2 и N_2 согласно сказанному в разд. 2 (2 вариант счета). В этом случае распределение температуры меняется заметным образом (фиг. 3), однако размеры Δ^+ увеличиваются лишь примерно в полтора раза.



Фиг. 8



Фиг. 9

На фиг. 9 представлены профили концентраций ионов N_2^+ (10) и NO^+ (12) при $V = 9$ км/сек (пунктир — то же в отсутствие перезарядки). Видно, что в неравновесной области течения за фронтом ударной волны в воздухе существует значительный максимум концентрации молекулярных ионов, образующихся в результате ассоциативной ионизации и перезарядки. Эти результаты могут служить объяснением наблюдаемого в опытах пика излучения воздуха за фронтом ударной волны.

Благодарим В. П. Стулова за полезные дискуссии.

НИИ Механики МГУ

Поступило 27 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Лосев С. А., Полянский В. А., Смехов Г. Д. Ассоциативная ионизация азота при высоких температурах. Химия высоких энергий, 1968, № 3.
2. Зельдович Я. Е., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. Изд-во «Наука», 1966.
3. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах. Изд-во «Наука», 1965.
4. Биберман Л. М., Якубов И. Т. Состояние газа за фронтом сильной ударной волны. Теплофизика выс. темп., 1965, 3, № 3, 340.
5. Lin S. C., Teare J. D. Rate of Ionisation Behind Shock Waves in Air II. Theoret. Interpret. Phys. Fluids, 1963, vol. 6, N 2, p. 355.
6. Wilson J. Ionisation Rate of Air Behind High-Speed Shock Waves. Phys. Fluids 1966, vol. 9, No. 10, p. 1913.
7. Гуревич Л. В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. т. 1 и 2. Изд-во АН СССР, 1962.
8. Cary B. Shock Tube Study of the Thermal Dissociation of Nitrogen. Phys. Fluids, 1965, vol. 8, No. 1, 26.
9. Byron S. R. Shock Tube Measurement of the Rate of Dissociation of Nitrogen. J. Chem. Phys., 1966, vol. 44, No. 4, p. 1378.
10. Winters H. F. Ionic Adsorption and Dissociation Cross Section for Nitrogen. J. Chem. Phys., 1966, vol. 44, No. 4, p. 1472.
11. Harwell K. E., Janh R. G. Initial Ionisation Rates in Shock Heated Argon, Krypton and Xenon. Phys. Fluids, 1964, vol. 7, No. 2, p. 214.