

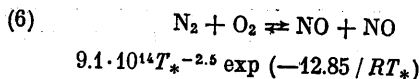
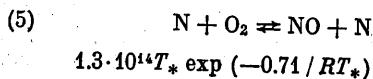
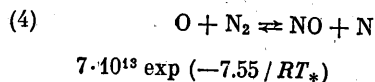
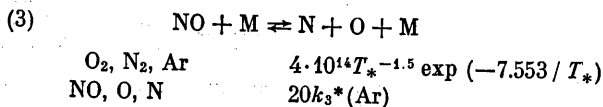
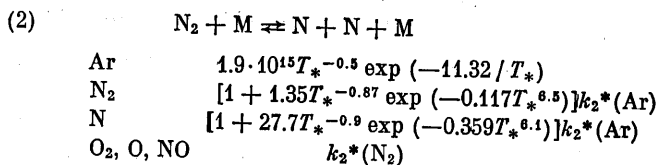
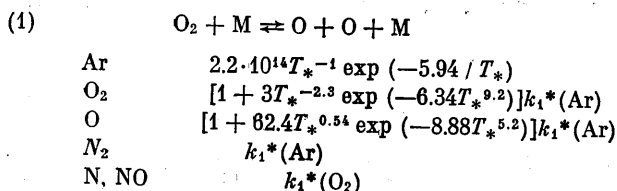
## ВЛИЯНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ МОЛЕКУЛ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИССОЦИИРУЮЩЕГО ВОЗДУХА ЗА ФРОНТОМ СИЛЬНОЙ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

С. А. ЛОСЕВ, В. А. ПОЛЯНСКИЙ

(Москва)

Процесс колебательной релаксации молекул оказывает значительное влияние на скорость диссоциации в газе, состоящем из молекул одного типа [1]. В газовых смесях, например, в воздухе, колебательная релаксация оказывает влияние также и на скорости других реакций, что может иметь значение при решении ряда задач гиперзвуковой аэродинамики. Это, в частности, связано с тем, что в воздухе при температурах выше пяти тысяч градусов процессы возбуждения колебаний молекул азота и диссоциации молекул кислорода протекают практически одновременно. Ниже проводится исследование влияния колебательной релаксации применительно к условиям за фронтом сильной ударной волны.

Согласно принятой точке зрения на механизмы химических реакций в нагретом воздухе (см., например, [1], § 23) учитываются следующие шесть типов реакций:



Здесь  $T_* = T \cdot 10^{-4}$ ,  $T$  в градусах Кельвина, константы скорости  $k_i^*$  в  $\text{см}^3 / \text{моль} \cdot \text{сек}$ .

Для решения поставленной задачи необходимо установить связь между скоростью химического процесса и колебательным состоянием молекул. Нахождение таких зависимостей удобно провести, опираясь на диффузионное приближение в теории химических реакций. При этом будем считать, что активация молекул связана только с колебательным возбуждением. Применение диффузионного приближения при описании химического процесса возможно в том случае, когда подготовка моле-

кул к реакции будет стохастическим процессом марковского типа, и средний шаг «блужданий» молекул в пространстве колебательной энергии  $E$  меньше средней тепловой энергии газа<sup>1</sup>. Выполнимость первого условия вызывает мало сомнений, тогда как второе требует специального рассмотрения. В случае реакций диссоциации молекул кислорода (в смеси с аргонем) возможность применения диффузионного приближения удается показать, опираясь на непосредственное численное решение динамической задачи для столкновений  $O_2 + Ar$  в постановке, аналогичной [2]; для других рассматриваемых здесь случаев примем это условие как гипотезу. Примем также, что молекулы можно аппроксимировать моделью гармонического осциллятора.

1. В диффузионном приближении для функции распределения молекул  $f(E, t)$  в указанных выше предположениях справедливо уравнение Фоккер — Планка<sup>2</sup> [3, 4]

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial E} \left[ B \left( \frac{\partial f}{\partial E} + \frac{f}{kT} \right) \right] \quad (1.1)$$

При этом  $B$  — коэффициент диффузии,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура газа. Примем далее ряд допущений, которые, по-видимому, не ведут к серьезным нарушениям физической картины рассматриваемого процесса, но позволяют получить из уравнения (1.1) достаточно простые соотношения, связывающие скорость химической реакции с колебательным состоянием молекулы. Будем, в частности, считать, что функция распределения имеет вид

$$f(E, t) = f_*(1 + \varphi), \quad f_* = \frac{n}{Z(\theta)} \exp \frac{-E}{k\theta}$$

Здесь  $f_*$  — больцмановское распределение с текущей колебательной температурой  $\theta$ , величина  $Z(\theta)$  — статистическая сумма,  $n$  — плотность числа молекул в момент времени  $t$ .

Допустим наличие больцмановского распределения в области малых значений  $E$  и возможность значительного нарушения больцмановского распределения вблизи  $E = Q$  ( $Q$  — энергия активации), выражающегося в уменьшении числа молекул из-за протекания рассматриваемой реакции. Таким образом, граничные условия для (1.1) примут вид  $f \rightarrow f_*$  при  $E \rightarrow 0$  и  $f \rightarrow 0$  при  $E \rightarrow Q$ ; помимо этого естественно полагать, что поток молекул в область  $E < 0$  отсутствует. Наконец, будем считать, что  $\varphi$  явно от времени не зависит:  $\varphi = \varphi(E)$ . Отметим также, что по крайней мере для малых  $E$  коэффициент диффузии  $B \approx bE$  (см. [4]).

Тогда интегрирование (1.1) по  $E$  от 0 до  $Q$  дает выражение для изменения плотности молекул в единицу времени

$$\frac{dn}{dt} = f_*(Q, t) B(Q) \frac{\partial \varphi}{\partial E} \Big|_{E=Q} \quad (1.2)$$

Из (1.2) для константы скорости реакции сразу получаем

$$k_i = \frac{B(Q)}{NZ(\theta)} \frac{\partial \varphi}{\partial E} \Big|_{E=Q} \exp \frac{-Q}{k\theta} \quad (1.3)$$

где  $N$  — плотность частиц — партнеров по столкновению. Таким образом, отношение текущего значения величины  $k_i$  к значению  $k_i^0$  в состоянии полного статистического равновесия равно

$$\frac{k_i}{k_i^0} = \frac{Z(T)}{Z(\theta)} \exp \frac{Q}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{\theta} \right) \quad (1.4)$$

<sup>1</sup> Авторы признательны М. Н. Сафарян за обсуждение этих вопросов.

<sup>2</sup> При этом предполагается, что свойства конфигурационного пространства в рассматриваемом физически малом объеме газа изотропны.

Умножая (1.1) на  $E$  и интегрируя от 0 до  $Q$ , получим релаксационное уравнение для колебательной энергии единицы объема

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\varepsilon^\circ - \varepsilon}{\tau} + Q \frac{dn}{dt}, \quad \varepsilon = \int_0^Q E f dE, \quad \tau = \frac{kT}{b} \quad (1.5)$$

Здесь  $\tau$  — время колебательной релаксации,  $\varepsilon^\circ$  — равновесное значение величины  $\varepsilon$ . Второй член справа учитывает изменение  $\varepsilon$  вследствие протекания реакции. В данном рассмотрении основной интерес представляет собой не внутреннее состояние реагирующих молекул, а лишь влияние задержки возбуждения колебаний на скорость реакции, поэтому без заметного ущерба для результатов можно упростить уравнение (1.5). Релаксационное уравнение для колебательной энергии  $\alpha$  на одну молекулу

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\alpha^\circ - \alpha}{\tau}, \quad \alpha = \frac{\varepsilon}{n} \quad (1.6)$$

Здесь считается, что изменения колебательной энергии за счет реакции, а также вследствие изменения числа молекул в единице объема газа взаимно компенсируются. В действительности такая компенсация не будет полной; колебательная температура из уравнения (1.6)

$$\theta = \frac{\theta_0}{\ln(k\theta_0/\alpha + 1)}$$

(где  $\theta_0$  — характеристическая колебательная температура) будет несколько завышенной ((1.6) соответствует предположению об отсутствии обратного влияния химической реакции на колебательное возбуждение [5]).

2. Полученные в экспериментах численные значения констант скоростей реакции, как правило, относятся к квазистационарной стадии химического процесса, когда колебательное возбуждение компенсируется уходом колебательно возбужденных молекул в продукты реакции, а обратный поток молекул мал. Константы скоростей фигурирующих здесь реакций при  $T \leq 8000^\circ \text{K}$  рассмотрены в § 23 [1], однако в данной работе наибольший интерес представляют собой более высокие температуры. В связи с этим были использованы результаты более поздних измерений [6], в которых обнаружено, что при  $T \sim 9-10$  тысяч градусов  $k_1(\text{O}_2)$  и  $k_1(\text{O})$  приближаются к величине  $k_1(\text{Ar})$ , измеренной до  $T = 18000^\circ \text{K}$ . Это дало основание провести экстраполяцию  $k_1(\text{O}_2)$  и  $k_1(\text{O})$  для  $T > 10000^\circ \text{K}$  согласно известным значениям  $k_1(\text{Ar})$  [6]. Аналогичная процедура проводилась и для константы скорости диссоциации азота. Соответствующие значения констант  $k_i^*$  указаны на стр. 84 (звездочка у величины  $k_i^*$  означает, что значение  $k_i^*$  относится к квазистационарной стадии процесса). Константы скоростей остальных реакций взяты из [1].

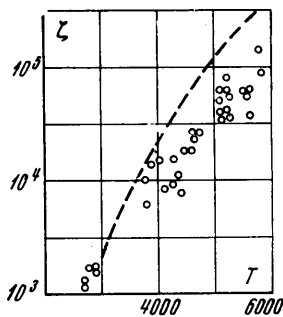
Очень важно знать, что указанные на стр. 84 значения  $k_i^*$  действительно относятся к квазистационарной стадии процесса. Относительно реакций диссоциации (1.1) — (1.3) это не вызывает сомнений, поскольку в экспериментах измерялась скорость диссоциации после завершения процесса колебательного возбуждения. Величина  $k_4$  также, по-видимому, характеризует квазистационарную стадию, поскольку методика измерения величины  $k_4$  (метод «закалки») предусматривает это. Значения  $k_5$  и  $k_6$  получены в результате измерения скоростей обратных реакций с участием окиси азота и пересчета с помощью константы равновесия. Известно, что окись азота обладает очень малым временем колебательной релаксации даже при невысоких температурах; это позволяет предполагать, что величины  $k_5$ ,  $k_6$  определены для колебательно возбужденных молекул  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$ , вступающих в реакцию.

3. Наиболее значительным может быть влияние задержки возбуждения колебаний молекул на скорости тех реакций, в которых участвуют первичные компоненты воздуха, т. е.  $O_2$  и  $N_2$  (все прямые реакции, за исключением третьей). Для всех этих реакций константы скорости согласно (1.3), (1.4) можно представить в виде

$$\frac{k_i}{k_i^*} = \frac{Z(\theta^*)}{Z(\theta_i)} \exp \frac{Q_i}{k} \left( \frac{1}{\theta^*} - \frac{1}{\theta_i} \right) \quad (3.1)$$

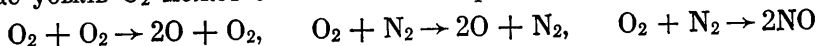
где в соответствии со сделанными допущениями можно положить  $\theta^* = T$ .

Для реакций диссоциации двухатомных молекул величина  $Q$  обычно такова, что разность  $D - Q$  ( $D$  — энергия диссоциации) близка к средней тепловой энергии газа  $kT$  [7]; таким образом, для реакций (1) и (2)  $Q_i = D_i - kT$ . Для других реакций величина  $Q$  неизвестна. Учет задержки возбуждения колебаний молекул кислорода в реакции (5) в общих масштабах решения задачи не может быть существен, поскольку величина  $\tau$  для  $O_2$  сравнительно мала. Более заметным мог бы быть такой учет в отношении молекул  $N_2$  в реакции (4). Однако на данном этапе работы из-за отсутствия сведений о величине  $Q_4$  было решено воздержаться даже от оценок такого влияния. При этом имелось в виду, что время колебательной релаксации  $N_2$  сравнимо с характерным временем диссоциации  $O_2$ , так что концентрация атомов  $O$  могла стать значительной лишь после завершения колебательной релаксации  $N_2$ . Что касается реакции (6), то в этом случае задержка возбуждения колебаний молекул имеет решающее значение, поскольку оба реагента присутствуют в исходной смеси.



Фиг. 1

Рассмотрим в связи с этим реакцию (6) подробнее. Проведенное в [8] измерение скорости уменьшения концентрации  $O_2$  за фронтом ударной волны в воздухе в самом начале зоны неравновесной диссоциации убеждает в наличии значительной задержки реакции (6). Действительно, в этом случае убыль  $O_2$  может быть связана с протеканием трех реакций:



К рассматриваемому моменту времени колебательная релаксация  $O_2$  закончилась. Если воспользоваться известными значениями  $k_1^*(O_2)$  и  $k_6^*$ , а величину  $k_1^*(N_2)$  взять<sup>1</sup> равной  $k_1^*(Ar)$ , и вычислить скорость диссоциации кислорода  $d\xi(O_2)/dt$  ( $\xi$  — молярная доля  $O_2$ ), то полученные расчетные значения (пунктир на фиг. 1, величина  $\zeta = \xi^{-1}(O_2) d\xi(O_2)/dt$  в  $сек^{-1}$ ) при  $T > 4000^\circ K$  намного превысят экспериментальные (точки на фиг. 1 для давления 0.5 атм).

Это указывает на то, что  $k_6$  не может иметь здесь тех значений, которые предсказаны для колебательно возбужденных реагентов; только взяв  $k_6 = 0$ , удастся согласовать расчетные и опытные данные. По-видимому, задержка этой реакции связана с процессом возбуждения колебаний  $N_2$ ; поскольку величина  $\tau$  для  $N_2$  всегда намного больше, чем для  $O_2$ , то выражение (3.1) достаточно записать в применении к молекулам азота. Величина  $Q_6$  в этом случае имеет смысл средней колебательной энергии молекул азота, достаточной для вступления  $N_2$  в реакцию с колебательно-возбужденными молекулами  $O_2$ . Очевидно, что  $Q_6 - Q_6^\circ$  — энергии активации рассматриваемой реакции; величина  $Q_6$  остается здесь неизвестным параметром, который необходимо варьировать.

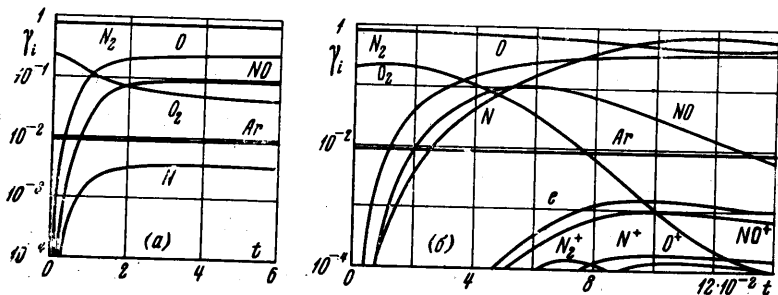
<sup>1</sup> Даже положив  $k_1(N_2) = 0$ , не удастся улучшить согласие с экспериментом.

4. Расчет газодинамических характеристик и состава газа в потоке за фронтом ударной волны в воздухе можно провести, используя программу для ЭВМ, описанную в [9]. При этом в связи с учетом процесса возбуждения колебаний молекул  $O_2$  и  $N_2$  внесены соответствующие поправки в выражения для молярной энтальпии этих компонент, так что поступательная температура за фронтом ударной волны уже зависит от величины колебательной энергии  $O_2$  и  $N_2$ , т. е. от скорости колебательной релаксации этих компонент.

Рассмотрение лишь высоких температур позволяет пренебречь не только обменом колебательной энергии между  $O_2$  и  $N_2$ , но и различием в эффективности разных частиц (см. § 22) [1]. Тогда существующие экспериментальные данные позволяют записать для  $t$  аппроксимирующие выражения в виде:  $\tau = 2.6 \cdot 10^{-3} \exp(153.44 T^{-1/3})$  мксек (для  $O_2$ ),  $\tau = 5 \cdot 10^{-3} \exp(226.64 T^{-1/3})$  мксек (для  $N_2$ ) при нормальной плотности газа (здесь  $T$  в градусах Кельвина).

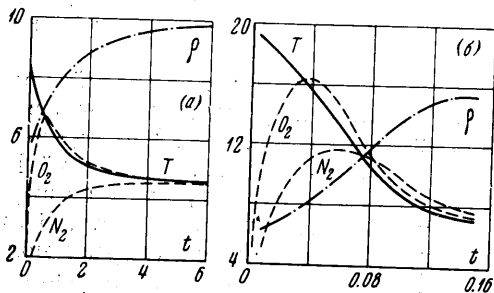
Указанные здесь соотношения, поправки и константы скоростей реакций были введены в программу, описанную в [9]. В дополнение к системе кинетических уравнений для концентраций химических компонент были добавлены уравнения типа (1.6), характеризующие изменение колебательной энергии  $O_2$  и  $N_2$ . Одновременно согласно [9] учитывались процессы ионизации газа и перезарядка.

5. Результаты расчета для случая распространения ударной волны в воздухе со скоростью  $V = 4$  км/сек (а), 7 км/сек (б) при начальном давлении 1 мм рт. ст. приведены на фиг. 2—4. На фиг. 2 указана зависимость концентрации компонент  $\gamma_i$  от



Фиг. 2

времени (здесь на фигурах время в мксек) после прохождения фронта ударной волны в лабораторной системе отсчета. На (сплошные линии,  $T$  в тысячах градусов)



Фиг. 3

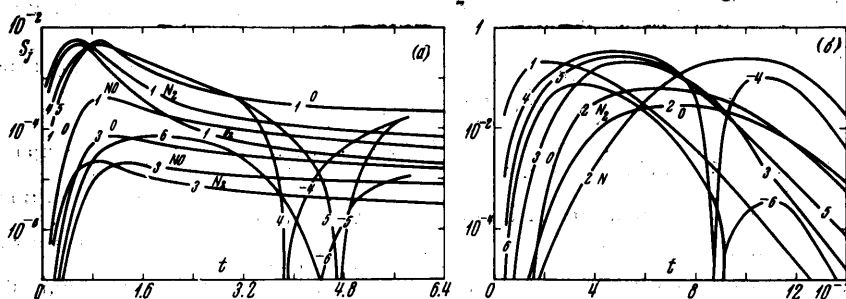
после прохождения фронта ударной волны. Пунктиром здесь указаны приближенные значения колебательной температуры (в тысячах градусов) соответствующей компоненты. На фиг. 4 приведены значения скоростей реакций, дающих основной вклад в кинетику химических процессов за фронтом ударной волны в воздухе. Здесь цифры указывают номер реакции, а символы около них — партнера по столкновению при диссоциации. Все приведенные на фиг. 2—4 результаты получены при  $Q_0 = 100$  ккал/мол.

Общий характер полученных решений соответствует результатам, подробно рассмотренным в § 23 [1].

Отметим здесь влияние вариации величины  $Q_0$ : абсолютное значение концентрации окиси азота в наблюдающемся за фронтом волны максимуме  $\gamma(NO)$ , как и положение

этого максимума, зависит от задержки в развитии реакции (6). Так, на фиг. 5 дана зависимость  $\gamma(\text{NO})$  от времени (в мксек) после прохождения фронта ударной волны (скорость 4 км/сек, начальное давление 1 мм рт. ст.) для различных значений  $Q_6$  (числа около кривых, ккал/мол).

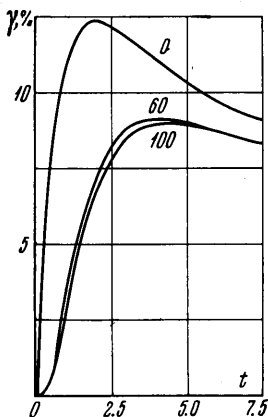
Образование окиси азота в условиях задержки реакции (6) происходит вследствие развития обменных реакций (4) и (5) (фиг. 4). Уменьшение числа молекул  $\text{O}_2$  тормозит скорость пятой и шестой реакций. Рост концентрации свободных атомов и окиси азота приводит к тому, что в некоторый момент реакции (4) — (6) меняют направление. Это сопровождается развитием реакции диссоциации NO (в первую оче-



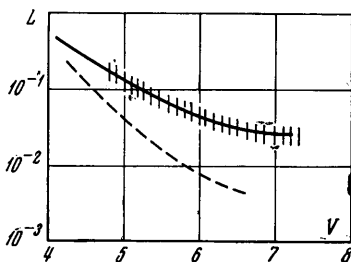
Фиг. 4

редь при столкновениях с атомами кислорода). Именно в этот момент концентрация окиси азота, достигнув максимального значения, начинает уменьшаться. При больших скоростях ударной волны (8—9 км/сек) уменьшение концентрации NO определяется в основном непосредственно реакцией диссоциации (3).

Изменение концентрации молекулярного кислорода за фронтом ударной волны при скорости  $V \sim 4-6$  км/сек определяется непосредственным распадом  $\text{O}_2$  при столкновениях с  $\text{N}_2$  и затем с атомарным кислородом. При более высоких скоростях ударной волны убыль молекул  $\text{O}_2$  практически целиком связана с протеканием реакции  $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ . Константа этой реакции  $k_5$  известна лишь при температурах не выше пяти тысяч градусов. Таким образом, сде-



Фиг. 5



Фиг. 6

ланные выводы опираются на экстраполированные значения  $k_5$ ; для уточнения в этом случае необходимы дополнительные исследования и измерения величины  $k_5$  при высоких температурах.

Изменение концентрации  $\text{N}_2$  при невысоких значениях скорости ударной волны целиком определяется реакцией (4), т. е. идет через образование окиси азота. Только при значительном повышении температуры газа (большие скорости ударной волны) вслед за этой реакцией большое значение приобретает процесс непосредственной диссоциации молекул азота при столкновениях с атомами азота.

6. Естественно, что большим интерес для оценки полученных результатов расчета представляет собой сравнение с экспериментом. К сожалению, достаточно подробного экспериментального исследования кинетики химических процессов за фронтом сильной ударной волны в воздухе до сих пор еще не проведено; поэтому уточнение

экстраполированных значений констант реакций сопоставлением с расчетом и решение задачи в следующем приближении пока невозможно. Ограничимся поэтому сравнением величины протяженности так называемой зоны полураспада  $L$  молекул кислорода, равной расстоянию от фронта волны, на котором разность начальной и равновесной концентраций  $O_2$  уменьшается вдвое. Измерения  $L$  выполнены в [10]; результаты измерений при начальном давлении 1 мм рт. ст. представлены на фиг. 6 ( $L$  в см) вертикальными линиями. Сплошной линией на фиг. 6 указаны результаты проведенного здесь расчета с учетом задержки возбуждения колебаний молекул, пунктиром — то же без учета этой задержки. Такое сравнение указывает на то, что расчетные величины  $L$  удовлетворительно совпадают с экспериментальными только в том случае, когда учитывается влияние задержки возбуждения колебаний молекул на скорость рассмотренных химических реакций.

Поступило 24 IX 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Описов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., «Наука», 1965.
2. Куксенко Б. В., Лосев С. А. Колебательная релаксация при атом-молекулярных столкновениях. Докл. АН СССР, 1968, т. 178, № 6.
3. Сафарян М. Н., Ступоченко Е. В. Вращательная релаксация двухатомных молекул в легком инертном газе. ПМТФ, 1964, № 4.
4. Осипов А. И., Генералов Н. А. К теории колебательной релаксации. Физика горения и взрыва, 1966, № 2.
5. Hammerling P., Teare J. D., Kivel B. Theory of radiation from luminous shock waves in nitrogen. Phys. Fluids., 1959, vol. 2, No. 4.
6. Лосев С. А., Шаталов О. П. О константах скорости диссоциации двухатомных молекул при высоких температурах. Хим. выс. энергий, 1968, № 4.
7. Никитин Е. Е. Современные теории термического распада и изомеризации молекул в газовой фазе. М., «Наука», 1964.
8. Генералов Н. А., Лосев С. А. Возбуждение колебаний и распад молекул кислорода и углекислого газа за фронтом ударной волны. J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer, 1966, vol. 6, No. 1.
9. Лосев С. А., Полянский В. А. Неравновесная ионизация воздуха за фронтом ударной волны при скорости 5—10 км/сек. Изв. АН СССР, МЖГ, 1968, № 1.
10. Lin S. C., Fyfe W. I. Low-Density shock tube for chemical kinetics studies. Phys. Fluids, 1964, vol. 4, No. 2.