

УДК 533.6.011.72:541.12

© 1995 г. С. А. ЛОСЕВ, В. Н. МАКАРОВ, М. Ю. ПОГОСБЕКЯН

## МОДЕЛЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ЗА ФРОНТОМ ОЧЕНЬ СИЛЬНОЙ УДАРНОЙ ВОЛНЫ В ВОЗДУХЕ

Предложена модель кинетики физико-химических процессов, протекающих за фронтом сильной ударной волны в воздухе, распространяющейся со скоростью 9—14 км/с. Решается проблема описания химических реакций — диссоциации молекул и обменных реакций с участием колебательно возбужденных молекул в отсутствие колебательного равновесия. Установлена принципиальная роль задержки колебательного возбуждения в процессе диссоциации кислорода и азота. Влияние уровня колебательного возбуждения на скорость реакции обмена молекул азота с атомами кислорода в ударной волне незначительно. Показана возможность однотемпературного представления констант скорости термически неравновесных реакций диссоциации при постоянных значениях колебательной температуры диссоциирующих компонент, отвечающих квазистационарным условиям.

Особенность модели кинетики физико-химических процессов за фронтом сильной ударной волны в воздухе — нарушение равновесия между колебательными и поступательными степенями свободы молекул-реагентов в условиях, когда время колебательной релаксации становится сравнимым с характерным временем диссоциации молекул. При этом предполагается, что больцмановское распределение молекул на нижних колебательных уровнях нарушается не столь значительно, так что остается возможность макроскопического описания процессов путем введения понятия колебательной температуры  $T_v$  для той или иной молекулярной компоненты. Таким образом, рассмотрение модели процессов в высокотемпературном воздухе проводится в рамках двухтемпературной химической кинетики.

Из-за значительной ионизации воздуха и появления свободных электронов при этом возникает вопрос об электронной температуре  $T_e$ , характеризующей распределение электронов по поступательной энергии. При рассмотрении процессов в электроразрядной молекулярной плазме часто полагают  $T_e = T_v$ , из-за большой эффективности механизма  $eV$ -обмена при  $T_v > T$ . В [1] это предположение принимается и для процессов за фронтом сильной ударной волны. Однако в ударной волне  $T_v < T$  и  $eV$ -обмен может быть не столь эффективным при высоких температурах, характерных для условий термической ионизации. В пределе как результат процесса термической ионизации  $T_e = T$ .

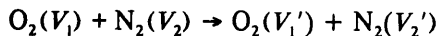
1. Механизм физико-химических процессов в высокотемпературном воздухе. Первым процессом, рассматриваемым в кинетическом представлении, является возбуждение колебаний молекул кислорода и азота в ходе поступательно-колебательного  $VT$ -энергообмена



где  $M$  — любая из частиц, которые входят в состав высокотемпературного воздуха,  $V$  — колебательное квантовое число. Колебательное состояние молекул  $NO$  и молекулярных ионов  $O_2^+$ ,  $N_2^+$ ,  $NO^+$ , образующихся в результате тех или иных процессов, предполагается равновесным с газовой температурой  $T$ . Конечно, в каждой реакции образования этих частиц колебательное состояние молекулярных продуктов реакции в действительности отличается от равновесного, прежде всего —

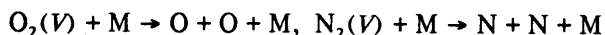
в экзотермических реакциях. Этот эффект проявляется при низких температурах газа, однако в газе очень высокой температуры его роль незначительна [2].

При рассмотрении колебательного возбуждения молекул  $O_2$  и  $N_2$  помимо VT-обмена важен учет колебательно-колебательного VV'-обмена энергией между этими молекулами

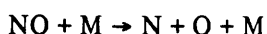


При этом предполагается, что VV-обмен среди одинаковых молекул ( $O_2$  или  $N_2$ ), являясь резонансным, протекает очень быстро, способствуя сохранению больцмановского распределения молекул по колебательным степеням свободы.

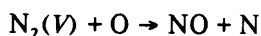
При высоких температурах диссоциация  $O_2$  и  $N_2$  происходит в отсутствие колебательного равновесия, что и учитывается в механизме этих процессов



Молекулы NO образуются в результате протекания реакций; предполагается, что молекулы NO диссоциируют в состоянии колебательного равновесия



Большую роль в кинетике высокотемпературного воздуха играют бимолекулярные химические реакции обмена с участием молекул  $O_2$ ,  $N_2$  и NO. Среди этих реакций следует выделить взаимодействие атома кислорода O с колебательно-возбужденной молекулой азота  $N_2(V)$  в эндотермической реакции



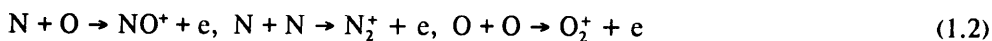
След за диссоциацией молекул кислорода эта реакция идет параллельно процессу диссоциации молекул азота, но с энергией активации  $E_a$  заметно меньшей, чем энергия диссоциации азота  $D$  ( $E_a = 38\ 060$  К,  $D = 113\ 000$  К).

Взаимодействие атома азота N с молекулой кислорода  $O_2$  ведет к экзотермической реакции (тепловой эффект  $\Delta H = -16\ 030$  К)

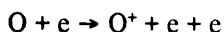
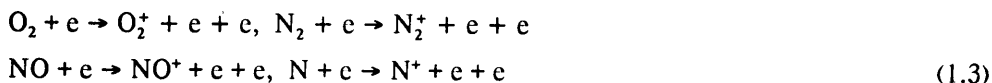


Энергия активации этой реакции невелика ( $E_a = 3420$  К), что освобождает от необходимости учитывать неравновесное возбуждение колебаний  $O_2$  в этой реакции, тем более что при появлении достаточного количества атомов азота уровень возбуждения молекул  $O_2$  будет уже близок к равновесному. Таким образом, предполагается, что эта и все остальные реакции, в том числе и обратные реакции обмена, протекают с участием реагентов в состоянии колебательного равновесия.

Основной механизм ионизации воздуха связан с реакциями ассоциативной ионизации



При высоких значениях скорости ударной волны (более 8—9 км/с) очень важны процессы ионизации электронным ударом



В высокотемпературном воздухе протекает большое число реакций перезарядки и ионно-молекулярных реакций. Перечень учитываемых здесь реакций перезарядки и ионно-молекулярных реакций приведен ниже вместе с данными о константах скорости этих реакций.

В модели кинетики высокотемпературного воздуха учитываются и все обратные реакции.

M	O <sub>2</sub>			N <sub>2</sub>		
	A	n	B	A	n	B
N <sub>2</sub>	4,6·10 <sup>-36</sup>	5,99	511,2	3,3·10 <sup>-29</sup>	4,555	523,9
O <sub>2</sub>	1,1·10 <sup>-25</sup>	4,235	354,0	7,6·10 <sup>-44</sup>	7,104	717,8
NO	3,2·10 <sup>-41</sup>	6,875	592,5	1,0·10 <sup>-43</sup>	7,088	712,9
N	1,4·10 <sup>-37</sup>	6,298	528,7	5,0·10 <sup>-40</sup>	6,446	648,6
O	8,9·10 <sup>-29</sup>	4,862	353,2	7,5·10 <sup>-41</sup>	6,591	662,3

2. Времена колебательной релаксации. В основу рекомендаций по количественным характеристикам процессов в высокотемпературном воздухе положены результаты непосредственных измерений до температур, максимально достижимых в эксперименте, и экстраполяции к более высоким температурам на основе теоретических представлений и, если возможно, точного решения динамических задач.

Исходными значениями для рекомендуемых величин времени колебательной релаксации молекул O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> являются результаты измерений [3] и [4] при температурах до 10500 К для VT-обмена O<sub>2</sub> и до 15 500 К для VT-обмена N<sub>2</sub>.

В основу экстраполяции полученных значений времени колебательной релаксации  $\tau(T)$  к более высоким температурам при столкновениях O<sub>2</sub>—O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>—O<sub>2</sub> положена теория Шварца — Славского — Герцфельда (SSH) [5, 6].

Описание колебательного возбуждения молекул O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> при столкновениях с атомами O, N и молекулами NO при невысоких температурах выходит за рамки теории SSH. Имеющиеся запреты по правилам отбора по спину тормозят VT-обмен при столкновениях N<sub>2</sub>—N [7]. Неадиабатичность переходов в электронных состояниях комплексов, образующихся при столкновениях, и наличие вырожденных электронных состояний (здесь — для молекул NO) приводит к увеличению скорости VT-обмена при столкновениях с O и NO. Однако с ростом температуры роль неадиабатического механизма и влияние сил притяжения уменьшается, так что при аппроксимации к очень высоким температурам можно воспользоваться теорией SSH. Для этих процессов в основу экстраполируемых значений  $\tau(T)$  положены результаты экспериментов [8—11].

Таким образом, в рассматриваемой модели кинетики высокотемпературного воздуха рекомендуемые значения времени колебательной релаксации  $\tau(T)$  молекул O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> в диапазоне температур от 10 000 до 90 000 К аппроксимируются для атмосферного давления обобщенной формулой Ландау — Теллера (в мкс · атм)

$$\rho\tau = AT^n \exp(BT^{-1/3})$$

Значения коэффициентов A, n, B для N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> при этом равны (табл. 1)

В процессе колебательной релаксации молекул N<sub>2</sub> могут участвовать заряженные частицы — электроны и ионы O<sub>2</sub><sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, NO<sup>+</sup>, N<sup>+</sup> и O<sup>+</sup>. Ролью этих частиц в релаксации колебаний молекул O<sub>2</sub> можно пренебречь, так как доля молекул O<sub>2</sub> к моменту появления заметного числа электронов и ионов становится небольшой.

Для столкновений с электронами (M = e) константа скорости колебательного возбуждения N<sub>2</sub> для переходов 0 → 1 вычислялась путем усреднения измеренного сечения этого процесса по максвелловскому распределению электронов по энергии при электронной температуре T<sub>e</sub>. Исходными значениями сечения колебательного возбуждения молекул N<sub>2</sub> электронами послужили результаты экспериментов [12].

Полученное соотношение для времени колебательной релаксации в диапазоне значений электронной температуры от 5000 до 90 000 К имеет вид

$$\rho\tau (N_2 - e) = 3,9 \cdot 10^{-8} T_e [\exp(3354/T_e) - T_e]^{-1}$$

где  $\rho\tau$  дано в с · атм.

Для оценки величины  $\tau$  при столкновении молекул  $N_2$  с ионами пренебрегалось притяжением частиц из-за поляризационных эффектов, что возможно вследствие высоких температур воздуха. При этом воспользовались указанными выше результатами для столкновений с нейтральными частицами.

При высоких температурах экстраполированные по формуле Уайта — Милликена значения времени релаксации  $\tau$  могут стать меньше, чем время свободного пробега молекулы  $\tau_0$  [13]. В этом случае в [13] предлагается использовать в качестве времени релаксации выражение  $\tau + \tau_0$ . Значения  $\tau$  при высоких температурах, экстраполированные по SSH-теории, в отличие от формулы Уайта — Милликена всегда удовлетворяют условию  $\tau > \tau_0$ , так что нет необходимости брать в качестве времени релаксации выражение  $\tau + \tau_0$ , предложенное в [13].

В основу рекомендуемых значений константы скорости колебательно-колебательного  $VV'$ -обмена между молекулами азота и кислорода положены результаты измерений на ударных трубах, выполненные в диапазоне температур 700—4700 К [14]. Экстраполяция этих результатов к более высоким значениям температуры выполнена по обобщенной SSH теории с использованием соотношений, аналогичных для  $VT$ -обмена. Для перехода  $N_2(V=1) + O_2(V=0) \rightarrow N_2(V=0) + O_2(V=1)$ , таким образом, получается

$$k_{10}^{01}(T) = 4,2 \cdot 10^{11} T^{0,77} \exp(-141 \cdot T^{-1/3}) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$$

$$10\,000 \leq T \leq 90\,000 \text{ К}$$

3. Химические и плазмохимические реакции. При незавершенной колебательной релаксации константа скорости диссоциации будет зависеть как от поступательной  $T$ , так и от колебательной  $T_v$  температуры. Согласно  $\beta$ -модели, константа скорости диссоциации имеет вид [15]

$$k(T, T_v) = k^0(T) \frac{1 - \exp(-\theta/T_v)}{1 - \exp(-\theta/T)} \exp \left[ - (D - \beta T) \left( \frac{1}{T_v} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

где  $k^0(T)$  — равновесное значение константы скорости диссоциации в двухтемпературном газе,  $\theta$  — характеристическая колебательная температура,  $D$  — энергия диссоциации (в градусах).

Двухтемпературные константы скорости диссоциации  $O_2$  при  $T \leq 10\,500$  К измерены [16, 17]. Принятая при описании экспериментов  $\beta$ -модель получила согласие с расчетом для диссоциации молекул  $O_2$  при значении параметра  $\beta = 1,5$ . При экстраполяции данных к более высоким температурам величина  $\beta$  может зависеть как от температуры, так и от природы сталкивающихся частиц. Согласно модели Гордиеца, для диссоциации гомоядерных молекул  $A_2$  (в однокомпонентном молекулярном газе) величина  $\beta$  имеет вид

$$\beta(T) = \frac{3}{2} \frac{D}{\gamma_0 T} \ln \left( \frac{4D}{T} \right), \quad \gamma_0 = 0,32 \frac{\theta}{\alpha} \left( \frac{m_A}{T} \right)^{1/2}$$

Здесь  $m_A$  — масса одного из атомов диссоциирующей молекулы (в ат. ед. массы),  $\alpha$  — обратный радиус взаимодействия в экспоненциальном потенциале отталкивания  $A_2-A_2$ ,  $\gamma_0$  — параметр адиабатичности (параметр Мессе).

Значения константы скорости равновесной диссоциации для молекулы  $O_2$  и  $N_2$  принимаем равными

$$k^0(T) = A_M \exp(-D/T) [1 - \exp(-\theta/T)]$$

где  $[K] = \text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ ,  $D$  — энергия диссоциации молекулы ( $D = 59\,380$  К для  $O_2$

M	O <sub>2</sub>			N <sub>2</sub>	
	O <sub>2</sub>	O	N, N <sub>2</sub> , NO	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , NO	N, O
$A_M \cdot 10^{-16}$	2,2	7,8	0,36	3,2	7,1

и 113 200 К для N<sub>2</sub>),  $\theta$  — характеристическая колебательная температура ( $\theta = 2240$  К для O<sub>2</sub> и 3354 для N<sub>2</sub>). Значения  $A_M$  при разных M приведены в табл. 2. Эти значения основаны на рекомендациях системы АВОГАДРО [18, 19].

Предполагается, что молекулы NO, образующиеся за фронтом ударной волны в воздухе, находятся в состоянии колебательного равновесия с поступательными степенями свободы. Таким образом, константа скорости диссоциации NO является однотемпературной и она равна  $k(T) = A \exp(-D/T)$ , где  $D$  — энергия диссоциации молекулы NO ( $D = 75330$  К),  $A = 5,2 \cdot 10^{15}$  при  $M = N_2, O_2$  и  $A = 7,1 \cdot 10^{16}$  при  $M = O, N, NO$ , [К] = см<sup>3</sup>/моль · с.

Эти значения основаны на результатах работ [19—21].

Значения констант скорости диссоциации молекул O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и NO при электронном ударе были получены путем осреднения известных значений сечения этого процесса  $\sigma(\epsilon)$  от энергии налетающего электрона  $\epsilon$  в предположении максвелловского распределения электронов по энергии. Эта процедура привела к следующим выражениям для  $k(T_e)$ :

$$k(T_e) = AT^n \exp(-E/T_e)$$

где  $T_e$  — электронная температура. Для диапазона температур  $T_e = 10^4 - 9 \cdot 10^4$  К значения  $A, n, E$  показаны в табл. 3.

*Химические реакции обмена.* Константу скорости эндотермической реакции обмена  $N_2 + O \rightarrow NO + N$  при равновесном колебательном состоянии молекул N<sub>2</sub> следует взять равной [25]

$$k(T) = 6,8 \cdot 10^{13} \exp(-38\,000/T)$$

В отсутствие колебательного равновесия, когда колебательная температура азота  $T_v < T$ , величина двухтемпературной константы скорости  $k(T, T_v)$  может быть определена на основе результатов точного решения соответствующей динамической задачи методом классических траекторий [26]. В [26] уровневые константы скорости процесса, взаимодействия N<sub>2</sub> и O аппроксимируемые выражением

$$k_v(T) = 6,8 \cdot 10^{13} \exp \left[ -\frac{(E_a - \gamma E_v)}{\beta T} H(E_a - \gamma E_v) \right]$$

где  $E_a$  — энергия активации (здесь  $E_a = 38000$  К),  $E_v$  — уровень колебательной энергии N<sub>2</sub>, соответствующий колебательному номеру  $v$ ;  $\beta, \gamma$  — аппроксимирующие коэффициенты ( $\beta = 0,9, \gamma = 0,52$ ),  $H$  — функция Хевисайда.

Предполагая наличие больцмановского распределения молекул N<sub>2</sub> по колебательным уровням, получим полную двухтемпературную константу скорости реакции  $N_2(v) + O \rightarrow NO + N$  в виде

$$k(T, T_v) = \frac{A}{Q(T_v)} \sum_v \exp \left[ \left( \frac{E_a}{T} - \frac{E_v}{T_v} \right) - \frac{E_a - \gamma E_v}{\beta T} H(E_a - \gamma E_v) \right]$$

$$Q(T_v) = [1 - \exp(-D/T_v)] / [1 - \exp(-\theta/T_v)]$$

Выполненные расчеты величин  $k(T, T_v)$  при значениях температур  $T$  и  $T_v$ ,

AB	A	n	E	$\sigma(\epsilon)$ : литература
N <sub>2</sub>	$8,1 \cdot 10^{19}$	-1,28	113200	[22]
O <sub>2</sub>	$10^{-25}$	7,9	70760	[23]
NO	$4,58 \cdot 10^9$	1,355	78530	[24]

характерных для сильных ударных волн в воздухе ( $T_v < T$ ,  $10^4 \leq T \leq 8 \cdot 10^4$  К), показали, что значения  $k(T, T_v)$  близки к равновесным одностепенным величинам  $k(T)$ .

Для константы скорости другой реакции обмена  $O_2 + N \rightarrow NO + O$  используем [27]

$$k(T) = 6,4 \cdot 10^9 T \exp(-3150/T)$$

*Реакции ассоциативной ионизации и ионизации электронным ударом.* В основу используемых значений констант скорости ассоциативной ионизации (1.2) положены: для реакции  $N + O \rightarrow NO^+ + e$  — данные пучковых экспериментов [28], для реакции  $N + N \rightarrow N_2^+ + e$  — результаты работы [20], для обратной реакции  $O_2^+ + e \rightarrow O + O$  — результаты измерения [29] в диапазоне температур 3000—6000 К. При экстраполяции данных к более высоким температурам предполагалось, что сечение процесса ассоциативной ионизации линейно зависит вблизи порога от энергии. В результате усреднения сечения ассоциативной ионизации (1.2) по максвелловскому распределению сталкивающихся частиц по энергии в диапазоне температур до 80 000 К приходим к соотношению ( $\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ )

$$k(T) = A \sqrt{T} (BT + 1) \exp(-E/T)$$

Значения коэффициентов  $A$ ,  $B$ ,  $E$  приведены в табл. 4.

Сведения о константах скорости ионизации молекул  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $NO$  и атомов  $N$  и  $O$  электронным ударом (1.3) получены также путем усреднения сечения ионизации  $\sigma(\epsilon)$  по максвелловскому распределению электронов по энергии для  $10^4 \text{ К} \leq T_e \leq 9 \cdot 10^4 \text{ К}$ . При этом рассматривается ионизация из основного электронного состояния молекул и атомов. Эта процедура привела к следующему виду для константы скорости для реакций (1.3):

$$k(T_e) = AT^n \exp(-I/T_e)$$

Значения коэффициентов  $A$ ,  $n$ ,  $I$  приведены в табл. 5.

*Реакции перезарядки и ионно-молекулярные реакции.* Значительную часть результатов исследования реакций перезарядки и ионно-молекулярных реакций проанализированы в [29] и здесь использованы рекомендации этой работы. Экспериментальные данные для реакции перезарядки атомов  $N^+ + O \rightarrow O^+ + N$  ненадежны, поэтому нами было выполнено усреднение результатов расчетов сечения  $\sigma$  этой реакции [35] по максвелловскому распределению; полученное выражение указано ниже. Реакции перезарядки и ионно-молекулярные реакции, учитываемые в рассматриваемой здесь модели кинетики высокотемпературного воздуха, и их количественные характеристики представлены в табл. 6:

$$k = AT^n \exp(-E/T)$$

*Обратные реакции.* Константы скорости обратных реакций получаются путем пересчета с использованием константы равновесия.

В двухтемпературном представлении, когда константа скорости реакции записывается в виде произведения  $k(T, T_v) = Z(T, T_v)k^\circ(T)$ , предполагается, что  $k_f^\circ(T)/k_r^\circ(T) = K(T)$ , где  $k_f^\circ(T)$ ,  $k_r^\circ(T)$  — равновесные константы скорости прямой ( $f$ ) и обратной ( $r$ ) реакций при  $T_v = T$ ,  $K(T)$  — константы равновесия для данной реакции (в состоянии термодинамического равновесия).

Реакция	$A \cdot 10^{-10}$	$B \cdot 10^4$	$E$
$N + O \rightarrow NO^+ + e$	1,06	4,54	32 030
$N + N \rightarrow N_2^+ + e$	14,2	3,00	67 300
$O + O \rightarrow O_2^+ + e$	6,5	0,25	80 600

Таблица 5

Реакция	$A$	$n$	$I$	$\epsilon(\epsilon)$ : литература
$O_2 + e \rightarrow O_2^+ + 2e$	$1,0 \cdot 10^{-13}$	6,016	140 150	[30]
$N_2 + e \rightarrow N_2^+ + 2e$	$4,54 \cdot 10^{-7}$	5,04	180 840	[31]
$NO + e \rightarrow NO^+ + 2e$	$6,5 \cdot 10^{23}$	-1,675	107 370	[32]
$N + e \rightarrow N^+ + 2e$	$1,8 \cdot 10^{13}$	0,6	168 770	[33]
$O + e \rightarrow O^+ + 2e$	$5,2 \cdot 10^{12}$	0,68	157 980	[34]

4. Кинетические уравнения. Введем мольно-массовые концентрации  $c_i$ , равные числу молей этой компоненты в единице массы смеси  $c_i = n_i / (N_A \rho)$ , где  $n_i$  — число частиц  $i$  в единице объема,  $\rho$  — плотность газа,  $N_A$  — число Авогадро. Тогда уравнения химической кинетики записываются в виде

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{\rho} \sum_{j=1}^M k_j (v_{ji}^- - v_{ji}^+) \prod_{m=1}^N (\rho c_m)^{v_{jm}^+}$$

где  $N$  — число компонент газа,  $i$  нумерует компоненты,  $M$  — полное число реакций,  $j$  нумерует реакции,  $v_{ji}^+$ ,  $v_{ji}^-$  — стехиометрические коэффициенты прямой и обратной реакции  $j$ ,  $k_j$  — константа скорости реакции.

Релаксационные уравнения для колебательной энергии записываются относительно среднего числа колебательных квантов  $i$ -го типа в расчете на одну молекулу  $e_i$

$$\frac{de_i}{dt} = Q_{VT}^i + Q_{VV'}^i + Q_{CV}^i, \quad e_i = [\exp(\theta_i / T_{Vi}) - 1]^{-1}$$

где члены  $Q_{VT}^i$ ,  $Q_{VV'}^i$ ,  $Q_{CV}^i$  учитывают изменение колебательной энергии соответственно в результате VT-обмена, VV'-обмена и за счет химических реакций с участием колебательно-возбужденных молекул (CV-обмен).

В рассматриваемой задаче учитывается баланс колебательной энергии только молекул  $O_2$  и  $N_2$ . При этом

$$Q_{VT}^i = \frac{e_i^\circ - e_i}{\tau_i}, \quad \tau_i = \left( \sum_{m=1}^N \frac{c_m}{\tau_{im} \sum_k c_k} \right)^{-1}$$

$$Q_{VV'}^i = k_{il} \left[ e_l (e_l + 1) \exp\left(\frac{\theta_l - \theta_i}{T}\right) - e_i (e_i + 1) \right]$$

где  $\tau_{im}$  — время колебательной VT-релаксации молекулы  $i$  при столкновении с частицами  $m$ ,  $k_{il}$  — константа скорости VV'-обмена между молекулами  $i$  и  $l$ ,  $\theta_i$

Реакция	A	n	E	Литература
$O_2^+ + N_2 \rightarrow O_2 + N_2^+$	$9,9 \cdot 10^{12}$	0,0	40 700	[29]
$N^+ + O \rightarrow O^+ + N$	$3,4 \cdot 10^5$	1,58	0,0	[35]
$NO^+ + N_2 \rightarrow NO + N_2^+$	$3,8 \cdot 10^{15}$	0,0	73 230	[36]
$O_2^+ + N \rightarrow O_2 + N^+$	$8,7 \cdot 10^{13}$	0,14	28 600	[29]
$O_2^+ + O \rightarrow O_2 + O^+$	$4 \cdot 10^{12}$	-0,09	18 600	[29]
$O^+ + N_2 \rightarrow O + N_2^+$	$9 \cdot 10^{11}$	0,36	22 800	[29]
$NO^+ + O \rightarrow NO + O^+$	$1,82 \cdot 10^{13}$	0,0	50 130	[36]
$NO^+ + O_2 \rightarrow NO + O_2^+$	$2,4 \cdot 10^{13}$	0,0	32 600	[29]
$NO^+ + NO \rightarrow N_2 + O_2^+$	$3,24 \cdot 10^8$	0,0	10 910	[36]
$NO^+ + NO \rightarrow O_2 + N_2^+$	$1,1 \cdot 10^{11}$	0,0	51 500	[36]
$N_2^+ + O \rightarrow NO + N^+$	$1,8 \cdot 10^{14}$	0,0	25 760	[36]
$NO^+ + N \rightarrow N_2 + O^+$	$3,4 \cdot 10^{13}$	-1,08	12 800	[29]
$NO^+ + N \rightarrow O + N_2^+$	$7,2 \cdot 10^{13}$	0,0	35 500	[29]
$NO^+ + O \rightarrow O_2 + N^+$	$1 \cdot 10^{12}$	0,5	77 200	[29]
$O^+ + NO \rightarrow O_2 + N^+$	$1,4 \cdot 10^5$	1,9	15 300	[29]
$NO^+ + O \rightarrow N + O_2^+$	$7,2 \cdot 10^{12}$	0,29	48 600	[29]

и  $\theta_j$  — соответствующие характеристические колебательные температуры (в рассматриваемом случае  $N_2$  и  $O_2$ ).

Изменение колебательной энергии в результате протекания химических реакций учитывается слагаемым  $Q_{cv}$  в виде

$$Q_{cv} = \frac{1}{\rho c_i} \sum_{j=1}^M (v_{\mu}^- - v_{\mu}^+) (e_{ij}^* - e_j) S_j$$

где  $S_j$  — скорость  $j$ -й химической реакции,  $e_{ij}^*$  — среднее значение колебательной энергии (в среднем числе колебательных квантов на одну молекулу), теряемой (или приобретаемой) молекулами типа  $i$  при каждом акте химической реакции типа  $j$ .

Для реакций диссоциации  $e^* = (D - \beta T)/\theta$ , где величина  $\beta$  является параметром соответствующей модели двухтемпературной диссоциации.

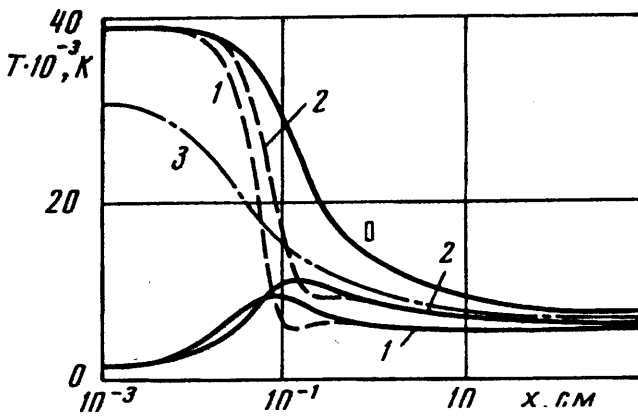
Величина  $e^*$  для реакции обмена  $N_2(V) + O \rightarrow NO + N$  была определена из полученного в [26] выражения для урвневых констант скорости  $k_m(T)$  этой реакции как результата точного решения динамической задачи. Теряемая в этой реакции колебательная энергия  $e^*$  равна

$$e^* = \frac{1}{\theta} \sum_m E_m P_m, \quad P_m = \frac{k_m \exp(-E_m/T_v)}{\sum_i k_i \exp(-E_i/T_v)}$$

где  $E_m$  — уровень колебательной энергии, соответствующей колебательному номеру  $m$ ,  $P_m$  — вероятность реакции с уровня  $m$ .

В дальнейшем для сравнения получаемого значения  $e^*$  с результатами модели удобно связать величину  $e^*$  с энергией активации  $E_a$  этой реакции, положив  $\alpha E_a = e^* \theta$ .





Фиг. 1

5. Реализация модели кинетики для течения за фронтом прямой ударной волны. Предложенная модель кинетики высокотемпературного воздуха была реализована для одномерного течения за фронтом прямой ударной волны в невязком газе. Эта реализация предусматривала решение двух задач: проверка правильности выбранной кинетической модели путем сравнения с результатами эксперимента; выделение ведущих процессов с целью упрощения кинетической схемы и постановки дальнейших экспериментальных и теоретических исследований, необходимых для уточнения модели кинетики высокотемпературного воздуха.

Исходная система уравнений для определения параметров газа за фронтом прямой ударной волны принималась в виде

$$\rho u = \text{const}, \quad p + \rho u^2 = \text{const}, \quad \sum_i^N h_i c_i + \sum_i^n \varepsilon_i + \frac{u^2}{2} = \text{const}$$

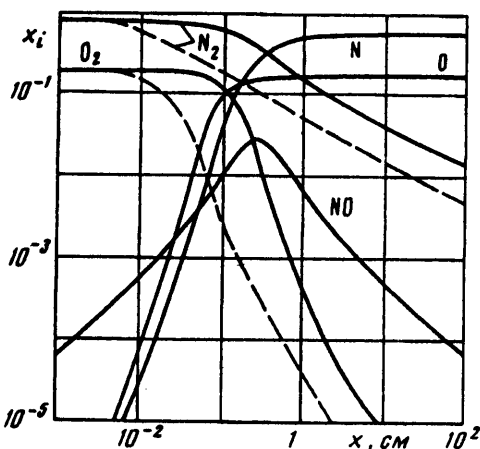
$$p = \rho RT \sum_i^N c_i, \quad \varepsilon_i = e_i R c_i \theta_i$$

где  $p$ ,  $T$ ,  $\rho$ ,  $u$  — давление, температура, плотность и скорость газового потока,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $h_i$  — энтальпия  $i$ -й компоненты,  $\varepsilon_i$  — колебательная энергия  $i$ -й молекулы,  $c_i$  — мольно-массовая концентрация  $i$ -й компоненты,  $N$  — полное число компонент,  $n$  — число молекулярных компонент. Кинетические уравнения для  $c_i$  и  $e_i$  приведены выше.

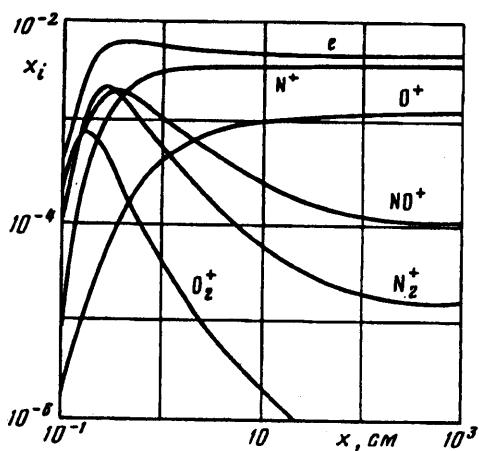
Предполагается, что во фронте ударной волны происходит скачок газодинамических переменных  $p$ ,  $T$ ,  $\rho$ ,  $u$ , но начальные концентрации  $c_i^0$  и колебательная температура  $T_{v_i}^0$  не меняются.

Полученные результаты реализации модели кинетики иллюстрируются на представленных ниже фигурах. В качестве наиболее характерного примера было взято распространение ударной волны со скоростью 9 км/с в атмосфере на высоте  $H = 70$  км (давление  $p_0 = 5,2 \cdot 10^{-5}$  атм, температура  $T_0 = 217$  К). На фиг. 1 сплошные кривые соответствуют распределению поступательной  $T$  (кривая 0) и колебательных температур кислорода  $T_{v_1}$  (кривая 1) и азота  $T_{v_2}$  (кривая 2) в потоке за фронтом ударной волны. Электронная температура  $T_e$  полагалась равной  $T_e = x_1 T_{v_1} + x_2 T_{v_2}$ , где  $x_1$ ,  $x_2$  — молярные доли  $O_2$  и  $N_2$ , соответственно.

Непосредственно за фронтом ударной волны происходит рост значений  $T_{v_1}$  и  $T_{v_2}$ , обусловленный VT-обменом энергии, процесс диссоциации начинается позже — после достаточного возбуждения колебаний. С этого времени значения колебательных температур  $T_{v_1}$  и  $T_{v_2}$  определяются конкуренцией VT- и CV-процессов (здесь и далее CV обозначает процесс колебательно-химического взаимодействия). Интенсивный CV-процесс, определяемый диссоциацией и обменной реакцией,



Фиг. 2



Фиг. 3

приводит к уменьшению значений  $T_{v1}$  и  $T_{v2}$ , а  $VV'$ -обмен влияет на относительные значения этих температур. Штриховыми кривыми на фиг. 1 показаны значения  $T_{v1}'$  и  $T_{v2}'$  (кривые 1, 2), которые получаются в предположении баланса  $VT$ -,  $VV'$ - и  $CV$ -процессов, т. е. в квазистационарном предположении этих процессов, когда производная  $(de_i/dt)$  предполагается равной нулю.

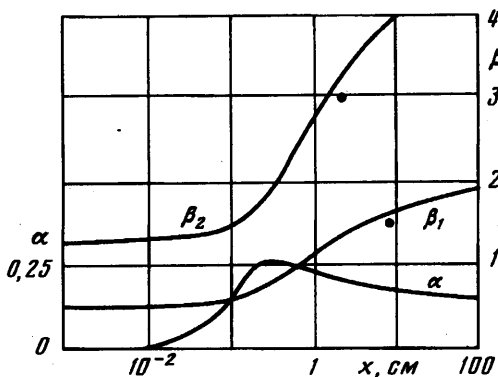
Из полученных результатов следует, что при описании кинетики химических реакций в высокотемпературном воздухе всегда можно предполагать наличие квазистационарного состояния по колебательной энергии, так как там, где различие между  $T_{v1}$ ,  $T_{v2}$  и  $T_{v1}'$ ,  $T_{v2}'$  велико (в начале неравновесной зоны), химические реакции еще не идут. Учет процесса колебательной релаксации принципиально важен: отличие температуры газа  $T_{\infty}$  при мгновенном возбуждении колебаний  $O_2$  и  $N_2$  (когда  $T_{v1} = T_{v2} = T_{\infty}$ ) (кривая 3) от температуры газа  $T$  при учете конечного значения  $\tau$ , как видно из фиг. 1, весьма существенно.

На фиг. 2 и 3 представлено полученное распределение значений молярных долей нейтральных (фиг. 2) и заряженных (фиг. 3) компонент воздуха  $x_i$  в зависимости от расстояния  $x$  от фронта ударной волны (сплошные кривые). Распределение  $N_2$  и  $O_2$  в предположении  $T_{v1} = T_{v2} = T$  (штриховые кривые) значительно отличается от учета реального различия  $T_{v1} \neq T$ ,  $T_{v2} \neq T$ .

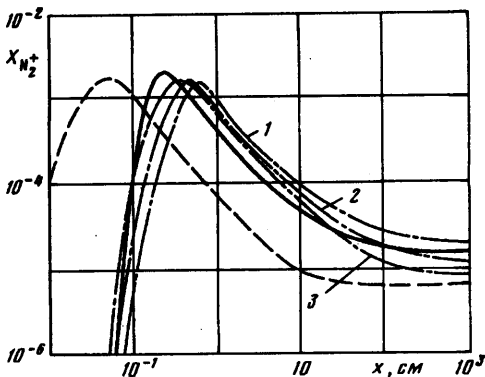
На фиг. 4 показано изменение параметров  $\beta$  и  $\alpha$  ( $\alpha E_a = e^{\theta}$ ) в формулах для неравновесной диссоциации  $N_2$  и  $O_2$  и обмена  $N_2(V) + O \rightarrow NO + N$  в воздухе. Точками отмечены значения  $\beta_1$  и  $\beta_2$ , полученные в результате обработки экспериментальных данных в работах [3, 4]. Значения  $\beta_1(O_2)$  и  $\beta_2(N_2)$  в соответствующей области температур неплохо согласуются с результатами измерений, указанными в [3] и [4], что служит обоснованию принимаемой здесь модели диссоциации  $O_2$  и  $N_2$  в высокотемпературном воздухе.

На фиг. 5 дано сравнение результатов точного расчета молярных долей молекул  $N_2^+$  (сплошная кривая) на высоте  $H = 70$  км при  $V = 9$  км/с и расчета по однотемпературной модели диссоциации, но с константами скорости, взятыми в двухтемпературном приближении при постоянном значении колебательных температур  $T_{v1} = 6000, 7000$  и  $8000$  К (штрихпунктирные кривые 1—3). Это приближение немногим отличается от точного расчета, что позволяет в прикладных расчетах отказаться от рассмотрения колебательной кинетики и решать однотемпературную задачу с константами скорости, полученными из двухтемпературных в предположении  $T_{v1} = \text{const}$ , в частности  $T_{v1}^* = T_{v2}^* = 6000$  К. Штриховая кривая на фиг. 5 соответствует значениям молярных долей  $N_2^+$  при расчете по однотемпературной модели  $T_{v1} = T_{v2} = T$ .

Для выявления роли величины электронной температуры  $T_e$  был выполнен



Фиг. 4



Фиг. 5

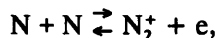
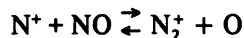
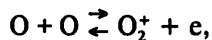
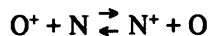
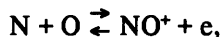
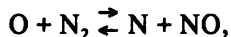
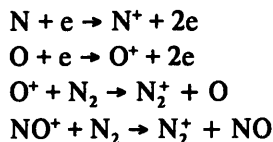
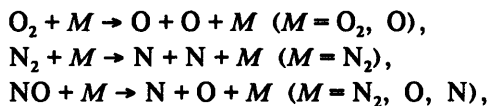
расчет при  $T_e = T$ . Оказалось, что такая альтернатива предположению о равенстве  $T_e = x_1 T_{v1} + x_2 T_{v2}$  (см. выше) не приводит к заметным различиям в результатах расчетов. Это объясняется тем, что к моменту появления заметного количества электронов поступательная температура газа  $T$  существенно уменьшается, а колебательные температуры  $T_{v1}$  и  $T_{v2}$  — увеличиваются так, что остающееся различие между  $T$  и  $T_{v1}$ ,  $T_{v2}$  мало влияет на кинетику процессов в высокотемпературном воздухе.

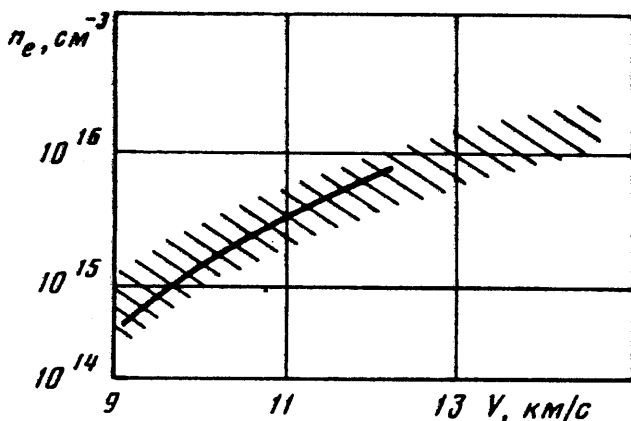
Итоговые сравнения полученных результатов расчета с экспериментом представлены на фиг. 6 для диапазона скоростей ударных волн в воздухе от 9 до 12 км/с. Сравнивались значения концентрации электронов на расстоянии 20 мм от фронта ударной волны, полученные в данных расчетах и измеренные в экспериментах [38].

В целом следует констатировать удовлетворительное согласие, что является обоснованием предлагаемой модели химической кинетики высокотемпературного воздуха в части описания изменения концентраций компонент без выделения электронных состояний атомов, молекул и ионов и учета излучения газа.

В этом приближении с использованием алгоритма выделения ведущих реакций [37] рассматривалось получение минимального механизма реакций, адекватно описывающего образования  $N_2^+$  за фронтом ударной волны в воздухе.

В исходном перечне реакций учитывались все указанные выше процессы. В качестве целевой функции была взята концентрация  $N_2^+$  с порогом чувствительности 10% от абсолютного значения концентрации  $N_2^+$  в диапазоне расстояний от фронта волны  $0,1 < x < 100$  см. Выяснилось, что такую точность получения концентрации  $N_2^+$  при  $V = 9$  км/с и  $H = 70$  км обеспечивает следующий набор реакций (с учетом направления реакций):





Фиг. 6

Таким образом, молекулярный ион  $N_2^+$  появляется в результате реакций ассоциативной ионизации  $N + N \rightarrow N_2^+ + e$ , перезарядки  $O^+ + N_2 \rightarrow N_2^+ + O$ ,  $NO^+ + N_2 \rightarrow N_2^+ + NO$  и ионно-молекулярной реакции  $N^+ + NO \rightarrow N_2^+ + O$ . Такой же результат получается и при отборе механизма образования  $N_2^+$  при тех же условиях (порог чувствительности целевой функции равен 10%) для скорости ударной волны  $v = 11$  км/с, распространяющейся на высоте  $H = 70$  км.

Отметим заметную роль реакций перезарядки и ионно-молекулярной реакции в образовании  $N_2^+$ ; это ставит задачу более детального изучения этих реакций, так как данные о константах скорости для них являются лишь оценками.

Авторы благодарят О. Э. Кривоносову за проведенную аппроксимацию времен релаксации  $N_2$  и  $O_2$ .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 93-01-16954, 94-01-01384).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Park C. Nonequilibrium hypersonic aerothermodynamics. N. Y.: Wiley & Sons, 1990. 358 p.
2. Васильев Г. К., Макаров Е. Ф., Тальрозе В. Л. Распределение энергии в продуктах экзотермических химических реакций//Химия плазмы. М.: Энергоиздат, 1982. Вып. 9. С. 3—10.
3. Лосев С. А., Шаталов О. П. Колебательная релаксация молекул кислорода в смеси с аргоном при температурах до 10 тыс. град./Химия высоких энергий. 1970. Т. 4. С. 263—269.
4. Яловик М. С., Лосев С. А. Кинетика колебательного возбуждения и диссоциации молекулярного азота при высоких температурах//Науч. тр. Ин-та механ. МГУ. 1972. № 18. С. 4—34.
5. Schwartz R. N., Slawsky Z. J., Herzfeld K. F. Calculation of vibrational relaxation times in gases//J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 10. P. 1591—1597.
6. Herzfeld K. F., Litovitz T. A. Absorption and dispersion of ultrasonic waves. N. Y.: Akad. Press, 1959. 535 p.
7. Capitelli M. Nonequilibrium vibrational kinetics. Berlin et al.: Springer, 1986. 344 p.
8. Душин В. К., Забелинский И. Е., Шаталов О. П. Деактивация колебаний молекулярного кислорода//Хим. физика. 1988. Т. 7. № 10. С. 1320—1327.
9. Breshears W. D., Bird P. F. Effect of oxygen atoms on the vibrational relaxation of nitrogen//J. Chem. Phys. 1968. V. 48. № 10. P. 4768—4773.
10. Заслонко И. С., Мукосеев Ю. К., Смирнов В. Н. Колебательная релаксация молекул  $N_2$  и  $CO$  на атомах Fe, Cr, Mo и W//Хим. физика. 1982. Т. 1. № 5. С. 622—627.

11. *Eckstrom D. J.* Vibrational relaxation of shock-heated  $N_2$  by atomic oxygen using their tracer method//*J. Chem. Phys.* 1973. V. 59. № 6. P. 2787—2789.
12. *Исламов Р. Ш., Конев Ю. Б., Мирзакаримов Б. А.* База рекомендуемых данных по сечению возбуждения и ионизации молекул электронным ударом. М.: Изд-во МГУ, центр АВОГАДРО, 1990.
13. *Park C.* Problems of rate chemistry in the flight regimes of aeroassisted orbital transfer vehicles//*Thermal Design of Aero. Progress in Astron. and Aeron.* 1985. V. 96. P. 511—537.
14. *Taylor R. L., Bitterman S.* Survey of vibration relaxation data for the  $CO_2-N_2$  laser system//*Rev. Modern Phys.* 1969. V. 41. № 1. P. 26—31.
15. *Лосев С. А., Генералов Н. А.* К исследованию явлений возбуждения колебаний и распада молекул кислорода при высоких температурах//*Докл. АН СССР.* 1961. Т. 141. № 5. С. 1072—1077.
16. *Шаталов О. П.* О диссоциации молекулярного кислорода в отсутствие колебательного равновесия//*Физика горения и взрыва.* 1973. № 5. С. 699—704.
17. *Шаталов О. П.* Исследование колебательного возбуждения, дезактивации и диссоциации молекул кислорода в сильных ударных волнах и охлаждающих потоках: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: Ин-т механики МГУ. 1973.
18. *Кривоносова О. Э., Лосев С. А., Наливайко В. П. и др.* Рекомендуемые данные о константах скорости химических реакций между молекулами, состоящими из атомов N и O//*Химия плазмы.* М.: Энергоатомиздат, 1987. Вып. 14. С. 3—31.
19. *Кривоносова О. Э., Лосев С. А., Наливайко В. П., Шаталов О. П.* Рекомендуемые данные по кинетике химических реакций в системе соединений атомов N — O. Реакции диссоциации рекомбинации двухатомных молекул//*Физико-химическая кинетика в газовой динамике.* М.: Изд-во МГУ, 1986. С. 5—26.
20. *Винокуров А. Я.* Исследование механизма термического разрушения окиси азота: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: Инж.-физ. ин-т. 1970.
21. *Koshi M., Bando S., Saito M., Asaba T.* Dissociation of nitric oxide in shock waves//*Proc. 17th Sympos. (Intern.) on Combust., Leeds, 1978. Pittsburgh, 1979.* P. 553—562.
22. *Spence D., Burrow P. D.* Resonant dissociation of  $N_2$  by electron impact//*J. Phys. B.* 1979. V. 12. P. 179—184.
23. *Словецкий Д. И.* Диссоциация молекул электронным ударом//*Химия плазмы.* М.: Атомиздат, 1974. № 1. С. 156—161.
24. *Полак Л. С., Овсянников А. А., Словецкий Д. И., Вурзель Ф. Б.* Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975. 304 с.
25. *Shexnayder C. J.* Electron density reduction in Re-entry plasma due to nitrogen atom removal//*AIAA Journal.* 1970. V. 8. № 2. P. 375—381.
26. *Левецкий А. А.* Математическое моделирование кинетики плазмохимических процессов: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: Ин-т нефтехим. синтеза им. А. В. Топчиева. 1986.
27. *Baulch D. L., Drysdale D. D., Horne D. C.* Evaluated kinetic data for high temperature reactions. V. 2. Nonhomogeneous gas phase reactions of the  $H_2-N_2-O_2$  system. L.: Butterworths, 1973.
28. *Ringer G., Gentry W.* A merged molecular beam study of the endoergic associative ionization reaction  $N(^2D) + O(^3P) \rightarrow NO^+ + e^-$ //*J. Chem. Phys.* 1979. V. 71. № 4. P. 1902—1909.
29. *Park C.* A review of reaction rates in high temperature air//*AIAA 24th Thermophysics Conference, AIAA-89-1740. Buffalo, 1989.*
30. *Heer F. J., Inokuti M.* Total ionization cross sections electron impact ionization/Ed. T. D. Mark, G. H. Dunn. Wien — N. Y.: Springer, 1985. P. 232—276.
31. *Freund R. S., Wetzel R. C., Shul R. J.* Measurements of electron-impact-ionization cross-sections of  $N_2$ , CO,  $CO_2$ , CS,  $S_2$ ,  $CS_2$  and metastable  $N_2$ //*Phys. Rev. A.* 1990. V. 41. № 11. P. 5861—5868.
32. *Kim Y. B., Stephan K., Mark E., Mark T. D.* Single and double ionization of nitric oxide by electron impact from threshold up to 180 eV//*J. Chem. Phys.* 1981. V. 74. № 12. P. 6771—6776.
33. *Stone E. J., Zipf E. C.* Excitation of the  $O(^3S)$  and  $N(^4P)$  resonance states by electron impact on O and N//*Phys. Rev. A.* 1971. V. 4. № 2. P. 610—613.
34. *Smith A. C., Caplinger E., Neyhaber R. H. et al.* Electron impact ionization of atomic nitrogen//*Phys. Rev.* 1962. V. 127. № 5. P. 1647—1654.

35. *Думан Е. Л., Есеев А. В.* Процессы нерезонансной передачи заряда при столкновении ионов с атомами: Препринт № 3876/12. М.: Ин-т атомной энергии им. И. В. Курчатова. 1984.
36. *Лосев С. А., Полянский В. А.* Неравновесная ионизация воздуха за фронтом ударной волны при скорости 5—10 км/с//Изв. АН СССР. МЖГ. 1968. № 1. С. 175—183.
37. *Макаров В. Н.* Разработка процедуры выделения ведущих реакций в генераторе моделей среды системы АВОГАДРО//Информатика в физико-химической газодинамике. М.: Изд-во МГУ, 1992. С. 20—38.
38. *Горелов В. А., Кильдюшова Л. А.* О результатах измерений ионизации воздуха за сильными ударными волнами//Письма в ЖТФ. 1981. Т. 7. Вып. 21. С. 1294—1300.

Москва

Поступила в редакцию  
25.1.1994