

УДК 533.6.011.72:541.12

© 1999 г. А.М. СТАРИК, Н.С. ТИТОВА

**ОСОБЕННОСТИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ
ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА
ЗА СИЛЬНЫМИ УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ
В ВОЗДУХЕ**

Проведен анализ кинетики образования NO и NO₂ за фронтом ударных волн, распространяющихся в воздухе. Показано, что в ряде случаев необходимо использовать достаточно подробные схемы химических реакций с участием не только N₂, O₂, NO, N, O, но и NO₂, N₂O, H₂O, H₂, OH, H и учитывать взаимное влияние колебательной релаксации и химических превращений. Установлено, что пренебрежение химическими процессами с участием только NO₂ может привести к значительным ошибкам в величине длины релаксационной зоны (до 25 раз), газодинамических параметров (до 20%) и концентрации NO (до 3 раз).

Интерес к исследованию кинетики неравновесных процессов за фронтом ударных волн в воздухе обусловлен необходимостью определения газодинамических параметров в ударном слое при движении тел с гиперзвуковыми скоростями и анализа особенностей образования экологически вредных компонентов при атмосферных электрических разрядах, взрывах, полетах ракет и их влияния на состояние атмосферы [1–5]. Важным вопросом в этих проблемах является описание взаимодействия колебательного возбуждения молекул и химических реакций, поскольку при температурах за фронтом ударной волны $T > 3000$ К именно эти процессы определяют характер изменения газодинамических параметров и динамику образования оксидов азота и других компонентов в релаксационной зоне ударной волны.

В последние годы разработаны кинетические модели, позволяющие с той или иной степенью точности описать неравновесные химические процессы с учетом возбуждения колебательных степеней свободы молекул в модельных смесях N₂, O₂, O, N, NO [6–8]. Главными недостатками этих моделей являются: 1) невозможность их использования для определения динамики образования элементов групп NO_x, HNO_y и HO_x в атмосферном воздухе, содержащем помимо N₂, O₂ и другие компоненты; 2) пренебрежение влиянием образования NO₂ на концентрацию NO и 3) неполный учет влияния колебательного возбуждения молекул на скорости обменных реакций.

Цель данной работы состоит в создании замкнутой кинетической модели, позволяющей моделировать неравновесные процессы в воздухе с учетом взаимного влияния неравновесного возбуждения колебательных степеней свободы молекул и химических превращений как для реакций диссоциации, так и для обменных реакций, и проведении на ее основе анализа образования NO и NO₂ за фронтом ударных волн, распространяющихся в атмосфере.

Кинетика процессов за фронтом ударной волны, распространяющейся в газе, в частности в воздухе, определяется совокупностью различных явлений: возбуждением внутренних (вращательных, колебательных и электронных) степеней свободы, диссоциацией и химическими реакциями, ионизацией и ион-молекулярными реакциями, излучением, изменением температуры и давления. Интенсивность и значимость

указанных процессов зависят от начального состояния среды и скорости ударной волны, а последовательность их протекания определяется иерархией характерных времен и зависит от температуры газа [9].

При $T \leq 1000$ К эта иерархия имеет вид $\tau_T \leq \tau_r < \tau_V < \tau_{ch} \sim \tau_e \sim \tau_R < \tau_i \sim \tau_{ph}$, где τ_T, τ_r, τ_V – характерные времена поступательной, вращательной и колебательной релаксации, $\tau_{ch}, \tau_e, \tau_R$ – характерные времена химических реакций, столкновительного тушения электронно-возбужденных состояний, радиационного распада возбужденных состояний, τ_i, τ_{ph} – характерные времена ионизации и фотодиссоциации. С увеличением T различие между $\tau_V, \tau_{ch}, \tau_e, \tau_i$ уменьшается и за фронтом ударных волн при $T \geq 5000$ К процессы колебательной релаксации, химических превращений, тушения (или возбуждения) электронных состояний атомов и молекул, а также ионизации могут протекать на одних и тех же временных интервалах (время τ_R определяется вероятностью спонтанного перехода и плотностью молекул в возбужденном состоянии, а τ_{ph} – сечением поглощения и интенсивностью поглощаемого излучения).

В то же время для ударных волн с числами Маха $M_0 > 2$ для большинства газов выполняется условие $\tau_T < \tau_r \ll \tau_V$, что позволяет использовать гидродинамическое приближение, в котором фронт ударной волны рассматривается как разрыв газодинамических параметров, а за фронтом изменение этих параметров обусловлено процессами колебательной релаксации и химическими превращениями [10].

В данной работе рассматриваются ударные волны в воздухе такой интенсивности, когда за фронтом ударной волны $\tau_V \leq \tau_{ch} \leq \tau_e, \tau_R, \tau_i, \tau_{ph}$, и, кроме того, полагается, что содержание электронно-возбужденных атомов $O(^1D), O(^1S), N(^1S)$ и молекул $O_2(a^1\Delta_g), O_2(b^1\Sigma_g^+), N_2(A^3\Sigma_u^+), N_2(B^3\Pi_g)$ пренебрежимо мало. Указанные условия реализуются при температурах за фронтом волны $T \leq 5000$ К и высотах $H \leq 50$ км.

Анализ проведем для течения, в котором газ, движущийся со скоростью u_0 (индекс ноль соответствует параметрам невозмущенного потока), взаимодействует с наклонной ударной волной, расположенной под углом $\beta \leq 90^\circ$ к вектору u_0 .

Будем полагать, что $\tau_r \approx \tau_T$ и между вращательными и поступательными степенями свободы существует термодинамическое равновесие. За фронтом ударной волны нарушается равновесие между поступательными и колебательными степенями свободы и при $\tau_V \leq \tau_{ch}$ химические реакции протекают в неравновесных условиях. При не очень высоких температурах для нижних колебательных уровней каждой моды максвелловское распределение молекул практически не нарушается, что дает возможность использовать для описания релаксационных процессов модель локальных колебательных температур [6, 8]. В рамках принятых допущений уравнения движения реагирующего колебательно-неравновесного газа в релаксационной зоне ударной волны вдоль оси X , направление которой совпадает с вектором скорости газа за фронтом скачка уплотнения, имеют вид

$$\frac{d(\rho u)}{dx} = 0, \quad u \frac{du}{dx} + \frac{1}{\rho} \frac{dp}{dx} = 0, \quad \frac{dH}{dx} + \sum_{i=1}^S \frac{de_V^i}{dx} + u \frac{du}{dx} = 0 \quad (1)$$

$$u \frac{d\gamma_i}{dx} = G_i - \gamma_i \sum_{j=1}^{M_1} G_j, \quad u \frac{d\epsilon_\xi}{dx} = Q_V^\xi + Q_{ch}^\xi, \quad p = \frac{\rho RT}{\mu}$$

$$G_i = \sum_{q=1}^{M_2} S_{iq}, \quad S_{iq} = \frac{(\alpha_{iq}^- - \alpha_{iq}^+)}{N} [R_q^+ - R_q^-], \quad R_q^{+(-)} = k_{+(-)q} \prod_{j=1}^{n_q^{+(-)}} N_j^{\alpha_{jq}^{+(-)}}$$

$$Q_V^\xi = N \left[\sum_{p=1}^{L_1} \frac{l_\xi}{g_\xi^i g_p^l} L_{\xi,p} W_{\xi,p} - (\epsilon_\xi - \epsilon_{\xi 0})(1 - \gamma_{\xi 0}) \sum_{i=1}^{M_1} W_{\xi,0}^i \gamma_i \right]$$

$$Q_{\text{ch}}^{\xi} = \sum_{r=1}^{M_2} \frac{(\alpha_{ir}^- - \alpha_{ir}^+)}{N_i} \left[(\chi_{r\xi}^+ - \varepsilon_{\xi}) R_r^+ - (\chi_{r\xi}^- - \varepsilon_{\xi}) R_r^- \right]$$

$$L_{\xi,p} = \varepsilon_{\xi}^{l_{\xi}} (g_p + \varepsilon_p)^{l_p} - \varepsilon_p^{l_p} (g_{\xi} + \varepsilon_{\xi})^{l_{\xi}} \exp\left(\frac{l_{\xi} \theta_{\xi} - l_p \theta_p}{T}\right)$$

$$\chi_{r\xi}^{+(-)} = \frac{E_r}{k\theta_{\xi}} \eta_{r\xi}^{+(-)}, \quad \eta_{r\xi}^+ = \beta_{r\xi}^2 \left(\sum_{j=1}^{b_r} \beta_{rj}^2 \right)^{-1}, \quad \eta_{r\xi}^- = \beta_{r\xi}^2 T_{\xi}^2 \sum_{j=1}^{b_r} \beta_{rj}^2 \left(\sum_{j=1}^{b_r} \beta_{rj}^2 T_j \right)^{-2}$$

$$E_r = \alpha_r E_{ar}^+, \quad \alpha_r = \frac{E_{ar}^+}{E_{ar}^+ + E_{ar}^-}, \quad e_i^v = \frac{R}{\mu} \gamma_i \sum_{j=1}^Z \theta_{ij} \varepsilon_{ij}$$

$$H = \sum_{i=1}^{M_1} h_{0i} \gamma_i + C_{RT} T, \quad C_{RT} = \left(\frac{5}{2} + \sum_{i=1}^L \gamma_i + \frac{3}{2} \sum_{i=1+L}^S \gamma_i \right) \frac{R}{\mu}$$

$$\varepsilon_{\xi} = \frac{g_{\xi} y_{\xi}}{1 - y_{\xi}}, \quad y_{\xi} = \exp\left(-\frac{\theta_{\xi}}{T_{\xi}}\right), \quad \gamma_i = \frac{N_i}{N}, \quad N = \sum_{i=1}^{M_1} N_i$$

$$\varepsilon_{\xi 0} = \varepsilon_{\xi} (y_{\xi} = y_{\xi 0}), \quad y_{\xi 0} = y_{\xi} (T_{\xi} = T_{\xi 0}), \quad \mu = \sum_{i=1}^{M_1} \mu_i \gamma_i$$

Здесь p, ρ, T, μ – давление, плотность, температура и скорость газа, R – универсальная газовая постоянная, N_i – плотность молекул i -го сорта, μ_i – их молекулярная масса, M_1 – количество атомарных и молекулярных компонентов в смеси, L – число молекулярных компонентов из линейных молекул, S – полное число молекулярных компонентов, h_{0i} – энтальпия образования i -го компонента при $T = 298$ К, M_2 – число реакций, приводящих к образованию (уничтожению) i -го компонента, θ_{ξ} и T_{ξ} – характеристическая и локальная колебательная температура ξ -й моды, g_{ξ} – кратность ее вырождения, l_{ξ} – количество колебательных квантов, теряемых или приобретаемых модой ξ при колебательно-колебательном $V-V'$ -обмене (число этих обменов L_1),

$W_{\xi,p} = \sum_{i=1}^{M_1} W_{\xi,p}^i \gamma_i$ – в случае внутримолекулярного $V-V'$ -обмена и $W_{\xi,p} = W_{\xi,p} \gamma_j$ ($\xi \leftrightarrow i$,

$p \leftrightarrow j$) – в случае межмолекулярного $V-V'$ -обмена, $W_{\xi 0}^i$ – константа скорости колебательно-поступательной $V-T$ -релаксации при столкновении с i -м партнером, α_{iq}^+ и α_{iq}^- – стехиометрические коэффициенты q -й реакции, $n_q^{+(-)}$ – число компонентов, участвующих в прямой (+) и обратной (–) реакциях, $k_{+(-)q}$ – константы скорости этих реакций, β_{qj} – коэффициенты разложения q -й химической реакции по координатам нормальных колебаний, b_q – число мод, участвующих в q -й реакции.

В рамках принятых допущений константа скорости химической реакции является функцией T_j и T

$$k_q(T, T_j) = \varphi_q(T, T_j) k_q^0(T)$$

Здесь $k_q^0(T)$ – константа скорости q -й химической реакции при $T_j = T$ (равновесная константа скорости), $\varphi_q(T, T_j)$ – фактор неравновесности. Отметим, что существует несколько моделей для определения $\varphi_q(T, T_j)$ [11, 12], полученных в рамках двухтемпературного приближения, когда лишь одна колебательная температура отличается от поступательной. Этот случай соответствует неравновесной диссоциации двухатомных молекул. При $T < 7000$ К большинство используемых современных моделей дают для функции $\varphi_q(T, T_j)$ близкие результаты [12].

Однако за фронтом ударных волн протекают также процессы, в которых участвуют две колебательно-возбужденные молекулы, а продукты реакции образуются в колебательно-возбужденных состояниях (например, $A_2(V) + BC(V) = AB(W) + AC(W)$). В этом случае константы скорости как прямой, так и обратной реакций будут зависеть по крайней мере от двух, а если в реакцию вступают трехатомные молекулы H_2O , NO_2 , N_2O , то и от большего числа колебательных температур ($j = 1 \dots n$).

Модель, позволяющая учесть влияние на величину $\varphi_q(T, T_j)$ отличия от поступательной нескольких колебательных температур, разработана для реакций диссоциации в [13]. Она достаточно легко обобщается и на случай обменных реакций. В этой модели

$$\varphi_q(T, T_j) = \left(\prod_{j=1}^{b_q} (1 - y_{j0})^{-g_j} \right) \left(\prod_{j=1}^{b_q} (1 - y_j)^{-g_j} \right)^{-1} \exp \left[\frac{E_q^*}{k} \left(\frac{1}{T} - \left(\sum_{j=1}^{b_q} \beta_{qj}^2 \right) \left(\sum_{j=1}^{b_q} \beta_{qj}^2 T_j \right)^{-1} \right) \right]$$

Здесь k – постоянная Больцмана, E_q^* – энергия, соответствующая колебательному уровню, являющемуся "узким горлом" при переходе в результате химической реакции возбужденных молекул в квазинепрерывный (по энергии) континуум. Величина E_q^* зависит в основном от энергии активации химической реакции. Например для реакций диссоциации, согласно так называемой β -модели [13]

$$E_q^* = D_q - \beta_q^0 T$$

где β_q^0 – функция постоянной ангармонизма, параметра Мессе, приведенной массы сталкивающихся молекул и др. В рамках модели обрезанного гармонического осциллятора E_q^* соответствует энергии последнего дискретного уровня, с которого происходит диссоциация. В данной работе ее величина определялась так же, как в [14].

Граничными значениями для системы уравнений (1) при $x = 0$ являются параметры за фронтом ударной волны (далее обозначены индексом 1), которые определяются из законов сохранения массы, импульса и энергии в предположении, что при переходе через скачок уплотнения заселенности колебательных уровней и молярные концентрации компонентов остаются неизменными [14].

Остановимся подробнее на выборе схемы химических реакций, определяющих образование оксидов азота NO и NO_2 за фронтом ударной волны в воздухе. Помимо N_2 и O_2 в атмосферном воздухе содержатся и другие компоненты (в основном H_2O , H_2 , O_3 , N_2O , NO_2 , NO , HNO_3) [15].

Достаточно полная картина химических превращений в элементной системе $H-O-N$ определяется 152 реакциями с участием компонентов O_2 , H_2 , O , H , H_2O , HO_2 , H_2O_2 , O_3 , N , N_2 , NO , NO_2 , NO_3 , N_2O , N_2O_5 , HNO , HNO_2 , HNO_3 , HNO_4 , NH , NH_2 , NH_3 , N_2H , N_2H_2 , N_2H_3 , N_2H_4 [16]. Однако использование этой полной кинетической схемы для анализа механизмов образования оксидов азота при учете неравновесного возбуждения колебательных степеней свободы молекул не представляется возможным.

С целью определения наименьшего достаточного набора реакций, позволяющего получить удовлетворительную точность описания динамики изменения T , p , M и концентраций основных компонентов смеси за фронтом ударной волны, был проведен анализ возможности редукции полной схемы химических реакций [16]. При этом рассматривались шесть схем: 1 – полная схема, содержащая 152 реакции; 2 – схема, включающая реакции 1–60 в соответствии с нумерацией [16] (исключены реакции с компонентами, содержащими группу N_xH_y , и с O_3); 3 – схема с реакциями 1–37, 47–54 (дополнительно исключены процессы с HNO , HNO_3 , HNO_4 , NO_3 , N_2O_5); 4 – схема с реакциями 1–37 (дополнительно исключены процессы с N_2O); 5 – схема с реакциями 1–19 (дополнительно исключены процессы с H_2O_2 , HO_2 и HNO_2); 6 – схема с реакциями 1–14 (дополнительно исключены процессы с NO_2).

При проведении расчетов полагалось, что $\tau_V \ll \tau_{ch}$, где $\tau_V = \max(\tau_{VV}, \tau_{VT})$, τ_{VV} и τ_{VT} – характерные времена междумодового $V-V'$ -обмена и $V-T$ -релаксации, т.е. за фронтом скачка устанавливается термодинамическое равновесие между поступательными, вращательными и колебательными степенями свободы молекул, а химические превращения протекают уже на этом фоне. В этом случае параметры за фронтом ударной волны определяются уравнениями

$$\lambda_{n1} = \lambda_{n0}^{-1}, \quad \gamma_{i0} = \gamma_{i1}$$

$$h_1 - h_0 = \frac{1}{2} \frac{p_0}{\rho_0} \left(\frac{p_1}{p_0} - 1 \right) \left(\frac{\rho_0}{\rho_1} + 1 \right), \quad -\chi_{0e} M_{n0}^2 = \left(\frac{p_1}{p_0} - 1 \right) \left(\frac{\rho_0}{\rho_1} - 1 \right)$$

$$h = C_{RT}^0 T + \frac{R}{\mu_0} \sum_{i=1}^S \gamma_i \sum_{j=1}^Z g_{ij} \theta_{ij} \left[\exp\left(\frac{\theta_{ij}}{T}\right) - 1 \right]^{-1}$$

$$M_{n0} = u_{n0} \left(\chi_{e0} \frac{R}{\mu_0} \right)^{-1/2}, \quad \lambda_n = u_n \left(\frac{2\chi_e RT}{(\chi_e + 1)\mu} \right)^{-1/2}$$

$$\chi_e = 1 + \left\{ \frac{\mu}{R} C_{RT} - 1 + \sum_{i=1}^S \gamma_i \sum_{j=1}^Z \left(\frac{\theta_{ij}}{T} \right)^2 g_{ij} \exp\left(\frac{\theta_{ij}}{T}\right) \left[\exp\left(\frac{\theta_{ij}}{T}\right) - 1 \right]^{-2} \right\}^{-1}$$

Для определения изменения T , p , u , γ_i вдоль оси X использовалась система (1), за исключением уравнения для ϵ_ξ (полагалось $T_\xi = T$). Численное интегрирование системы (1) проводилось с использованием неявной разностной схемы второго порядка точности.

Анализ показал, что в зависимости от температуры газа за фронтом скачка уплотнения T_1 редуцированные схемы дают различную точность и, вообще говоря, возможность использования того или иного набора химических реакций должна быть предварительно определена для конкретного диапазона параметров, исходя из рассматриваемой задачи.

В табл. 1 и 2 представлены результаты численных расчетов длины релаксационной зоны l_r (расстояние от фронта, при котором достигаются равновесные значения газодинамических параметров), равновесных значений температуры T_e , давления p_e , числа Маха потока M_e и концентраций компонентов γ_{ie} при распространении ударной волны с $M_0 = 10$ в воздухе на высоте $H_0 = 30$ км при $\beta = 80$ и 45° соответственно. В последнем столбце таблиц приведены значения дневных концентраций O-, N- и H-содержащих компонентов [15], а также граничные значения T_1 , p_1 , M_1 за фронтом скачка уплотнения.

Видно, что при $T_1 = 2193,3$ К удовлетворительную точность по параметрам l_r , T , p , M и концентрациям O_2 , H_2O , OH , H , O , N , NO позволяет получить только схема, включающая 44 реакции, а при $T_1 = 3882$ К – схема, включающая всего 19 реакций. В то же время схема, в которой исключены реакции с NO_2 , в обоих случаях дает значительные погрешности в значениях γ_{NO} (до 300%) и концентрациях других компонентов, а также в значениях газодинамических параметров (T_e – до 25%, M_e – до 20% и p_e – до 15%). Неприемлемую погрешность (до 30 раз) эта схема дает для величины l_r . По-видимому, использование схемы, учитывающей только реакции с N_2 , O_2 , N , O , NO (всего 5 реакций) [17], не является достаточно обоснованным для описания неравновесных процессов при распространении ударных волн в воздухе, по крайней мере для диапазона температур за фронтом ударной волны $T_1 = 2000$ – 5000 К.

Представленные результаты также показывают, что при распространении сильных ударных волн в воздухе за фронтом происходит образование не только NO и NO_2 , но

Параметр	Кинетическая схема						Граничные значения
	1	2	3	4	5	6	
l_p , см	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	275	—
T_e , К	2637,98	2637,53	2637,53	2632,79	2632,76	2129,28	3882
p_e , атм	1,624	1,624	1,624	1,625	1,625	1,701	1,388
M_e	0,421	0,421	0,421	0,421	0,421	0,366	0,55
γ_{H_2O}	6,056(-11)	6,042(-11)	6,004(-11)	5,910(-11)	5,925(-11)	7,839(-12)	3,25(-6)
ОН	2,075(-6)	2,074(-6)	2,069(-6)	2,051(-6)	2,063(-6)	5,711(-7)	1,07(-11)
O	1,705(-1)	1,707(-1)	1,706(-1)	1,714(-1)	1,714(-1)	2,370(-1)	1,84(-10)
H	5,051(-6)	5,053(-6)	5,043(-6)	5,060(-6)	5,098(-6)	6,333(-6)	2,1(-17)
H ₂	4,264(-11)	4,258(-11)	4,310(-11)	4,260(-11)	4,067(-11)	1,128(-11)	6,66(-7)
O ₂	8,820(-2)	8,816(-2)	8,816(-2)	8,804(-2)	8,804(-2)	5,502(-2)	0,19984
HO ₂	6,515(-10)	6,514(-10)	6,429(-10)	6,492(-10)	—	—	7,04(-11)
H ₂ O ₂	5,429(-15)	5,420(-15)	5,392(-15)	5,336(-15)	—	—	2,27(-10)
N	1,678(-5)	1,676(-5)	1,676(-5)	1,662(-5)	1,662(-5)	2,480(-6)	8,68(-17)
N ₂	7,227(-1)	7,226(-1)	7,226(-1)	7,226(-1)	7,226(-1)	7,027(-1)	0,80014
NO	1,869(-2)	1,867(-2)	1,867(-2)	1,787(-2)	1,787(-2)	5,325(-3)	1,99(-9)
NO ₂	2,325(-5)	2,323(-5)	2,323(-5)	2,231(-5)	2,231(-5)	—	4,04(-9)
HNO ₂	3,763(-8)	3,758(-8)	5,228(-8)	4,977(-8)	—	—	2,26(-12)
HNO	6,119(-10)	6,718(-10)	—	—	—	—	0
HNO ₃	1,316(-12)	1,316(-12)	—	—	—	—	1,4(-9)
HNO ₄	1,339(-13)	9,426(-15)	—	—	—	—	1,9(-10)
N ₂ O	4,351(-6)	4,344(-6)	4,344(-6)	—	—	—	1,15(-7)
NO ₃	1,134(-10)	1,333(-10)	—	—	—	—	2,61(-12)
N ₂ O ₅	0	0	—	—	—	—	8,65(-10)
O ₃	1,836(-7)	—	—	—	—	—	0
NH	5,585(-11)	—	—	—	—	—	0
HN ₂	4,237(-17)	—	—	—	—	—	0
HN ₃	1,058(-22)	—	—	—	—	—	0
N ₂ H	2,552(-10)	—	—	—	—	—	0
N ₂ H ₂	6,182(-19)	—	—	—	—	—	0
N ₂ H ₃	1,555(-27)	—	—	—	—	—	0
N ₂ H ₄	0	—	—	—	—	—	0

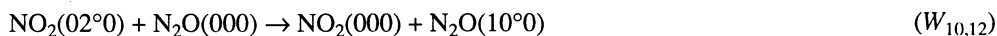
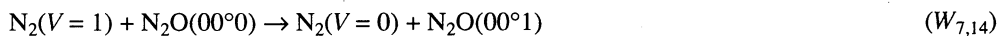
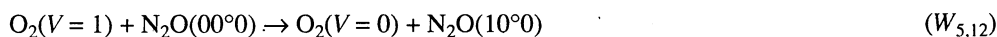
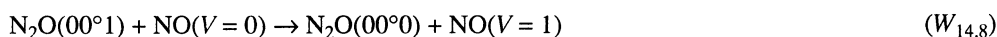
A(-n) соответствует $A \cdot 10^{-n}$

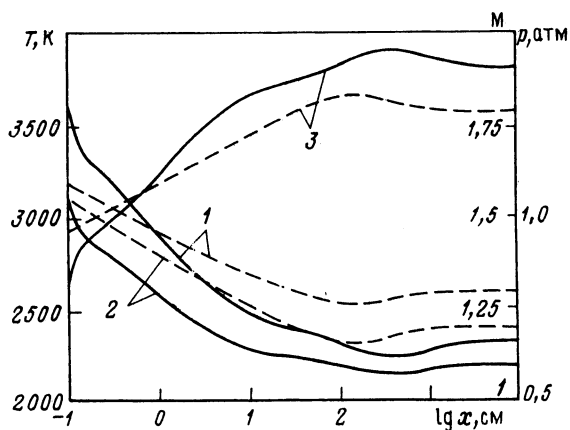
также и компонентов N₂O, ОН, HNO₂, Н, существенно влияющих на химию атмосферы. Образование Н-содержащих компонентов обусловлено в основном диссоциацией водяного пара. При увеличении влажности роль реакций с участием H₂O, ОН, Н значительно усиливается, поэтому в кинетической схеме они также должны учитываться. Результаты численных расчетов показали, что даже при небольшом содержании паров воды ($\gamma_{H_2O} = 10^{-3}$) характер зависимостей $\gamma_{NO}(x)$ и $\gamma_{NO_2}(x)$, а также $T(x)$, $p(x)$ и $M(x)$ в релаксационной зоне ударной волны существенно изменяется по сравнению с сухим воздухом. Минимальный набор реакций при этом равен 18 (реакции 1–8, 10–19 из [16]).

Таким образом показано, что для описания химических превращений за фронтом ударных волн с $3000 < T_1 < 5000$ К, распространяющихся во влажном воздухе, необходимо учитывать реакции с молекулярными компонентами N₂, O₂, H₂O, NO, NO₂, H₂, ОН. Схема колебательного энергообмена должна при этом включать процессы между всеми модами указанных молекул. Такая схема разработана в [16] для описания неравновесного горения смеси H₂ + воздух и включает 27 процессов колебательно-колебательного и колебательно-поступательного обмена. В ней сим-

Параметр	Кинетическая схема						Граничные значения
	1	2	3	4	5	6	
l_p , см	1,409(6)	1,516(6)	1,471(6)	9,205(3)	9,205(3)	6,48(4)	–
T_e , К	1872,21	1863,47	1863,47	2114,33	2114,18	1821,01	2191,3
p_e , атм	0,6045	0,6014	0,6014	0,6958	0,6957	0,597	0,7086
M_e	2,659	2,667	2,667	2,461	2,461	2,666	2,32
γ_{ie} : H ₂ O	1,033(-7)	7,678(-8)	1,392(-7)	4,270(-8)	5,978(-8)	3,656(-9)	3,25(-6)
ОН	6,434(-7)	5,973(-7)	5,845(-7)	6,218(-6)	7,225(-6)	3,686(-6)	1,07(-11)
O	6,063(-5)	5,499(-5)	5,499(-5)	4,551(-3)	4,568(-3)	3,753(-2)	1,84(-10)
H	1,406(-9)	1,241(-9)	1,192(-9)	4,011(-7)	4,687(-7)	3,991(-6)	2,1(-17)
H ₂	1,170(-10)	1,124(-10)	1,062(-10)	5,500(-10)	4,661(-10)	3,084(-10)	6,66(-7)
O ₂	1,536(-1)	1,524(-1)	1,524(-1)	1,921(-1)	1,921(-1)	1,752(-1)	0,19984
HO ₂	6,544(-12)	5,845(-12)	3,790(-12)	6,187(-10)	–	–	7,04(-11)
H ₂ O ₂	1,717(-13)	1,217(-13)	2,130(-13)	5,351(-13)	–	–	2,27(-10)
N	1,596(-10)	1,379(-10)	1,379(-10)	2,510(-8)	2,517(-8)	2,726(-8)	8,68(-17)
N ₂	7,540(-1)	7,527(-1)	7,527(-1)	7,933(-1)	7,933(-1)	7,830(-1)	0,80014
NO	9,197(-2)	9,448(-2)	9,448(-2)	1,006(-2)	1,006(-2)	4,185(-3)	1,99(-9)
NO ₂	1,133(-4)	1,183(-4)	1,182(-4)	8,011(-6)	7,966(-6)	–	4,04(-9)
HNO ₂	6,984(-6)	7,083(-6)	6,970(-6)	1,108(-6)	–	–	2,26(-12)
HNO	7,850(-11)	7,188(-11)	–	–	–	–	0
HNO ₃	1,604(-11)	1,806(-11)	–	–	–	–	1,4(-9)
HNO ₄	1,120(-26)	8,308(-27)	–	–	–	–	1,9(-10)
N ₂ O	2,531(-4)	2,680(-4)	2,680(-4)	–	–	–	1,15(-7)
NO ₃	4,422(-9)	9,812(-9)	–	–	–	–	2,61(-12)
N ₂ O ₅	0	0	–	–	–	–	8,65(-10)
O ₃	9,889(-10)	–	–	–	–	–	0
NH	3,003(-13)	–	–	–	–	–	0
HN ₂	2,981(-17)	–	–	–	–	–	0
HN ₃	6,660(-20)	–	–	–	–	–	0
N ₂ H	4,810(-14)	–	–	–	–	–	0
N ₂ H ₂	2,059(-24)	–	–	–	–	–	0
N ₂ H ₃	1,652(-29)	–	–	–	–	–	0
N ₂ H ₄	0	–	–	–	–	–	0

метричные, деформационные и асимметричные колебания H₂O соответствуют $\xi = 1-3$, колебания молекул H₂, O₂, OH, N₂, NO – $\xi = 4-8$, а симметричные, деформационные и асимметричные колебания NO₂ – $\xi = 9-11$. При более низких температурах за фронтом ударной волны ($T_1 < 3000$ К) необходимо также учитывать реакции с участием N₂O. В этом случае схема колебательного энергообмена [16] должна быть дополнена следующими процессами:





Фиг. 1. Изменение $T(1)$, $p(2)$ и $M(3)$ в релаксационной зоне ударной волны при расчете по полной модели (сплошные кривые) и при учете только химических превращений (штриховые кривые)

$M = \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{H}, \text{OH}, \text{O}_2, \text{O}, \text{N}_2, \text{N}, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}$

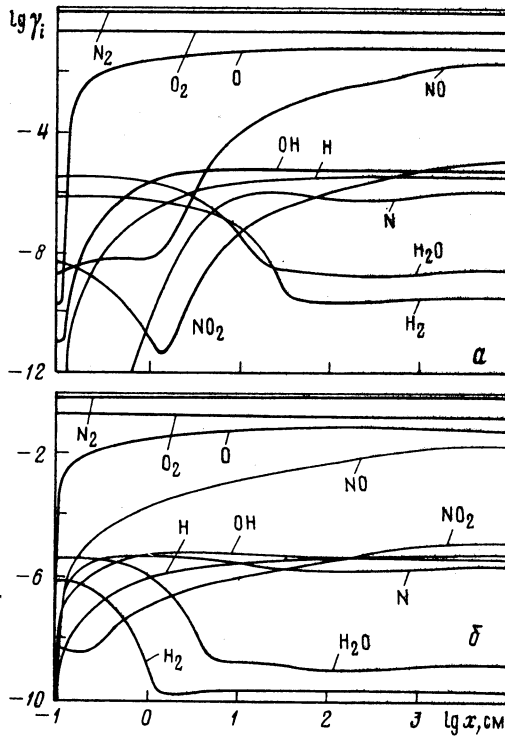
Здесь $W_{\xi,p}$ – константы скоростей $V-V'$ - и $V-T$ -обмена, индексы $\xi = 12, 13, 14$ соответствуют симметричному, деформационному и асимметричному типам колебаний молекулы N_2O , состояния $(11^1 0, 03^1 0)$ молекулы N_2O обозначены буквой Σ , $p = 0$ – невозбужденное состояние. Вследствие большой величины $W_{12,13}^M$ и близости энергий состояний 10^0 и 02^0 молекулы N_2O обычно полагают, что между симметричными и деформационными колебаниями N_2O существует точный резонанс ($\theta_{12} = 2\theta_{13}$ и $T_{12} = T_{13}$) [18, 19]. Температурные зависимости для $W_{14,\Sigma}^M, W_{13,0}^M$ ($M = \text{N}_2, \text{O}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{OH}, \text{O}, \text{H}, \text{NO}$), $W_{14,8}, W_{5,12}, W_{7,14}$ приведены в [19]. Для $M = \text{NO}_2$ можно положить $W_{14,\Sigma}^{\text{NO}_2} = W_{14,\Sigma}^{\text{N}_2\text{O}}$ и $W_{13,0}^{\text{NO}_2} = W_{13,0}^{\text{N}_2\text{O}}$. Оценки показали, что $W_{10,12} \approx W_{5,12}$.

Рассмотрим, как влияет замедленное возбуждение молекулярных колебаний за фронтом скачка уплотнения на газодинамические параметры и концентрации компонентов в релаксационной зоне сильной ударной волны, распространяющейся в воздухе на высоте $H_0 = 30$ км при $M_0 = 10, \beta = 60^\circ$.

На фиг. 1 приведены зависимости $T(x), p(x)$ и $M(x)$, полученные при учете взаимного влияния кинетики химических реакций и колебательного энергообмена (полная модель) и при учете только химических превращений. Видно, что учет замедленного возбуждения колебаний и его влияния на скорости химических реакций существенным образом сказывается на динамике изменения T, p, M в релаксационной зоне.

На фиг. 2 представлены распределения γ_i ($i = \text{N}_2, \text{O}_2, \text{O}, \text{N}, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{OH}, \text{H}, \text{H}_2$) в релаксационной зоне (реакциями с N_2O при рассматриваемых параметрах можно пренебрегать), рассчитанные по полной модели (а) и при учете только химических превращений (б). Основными различиями поведения $T(x), p(x), M(x)$ и $\gamma_i(x)$ в полной модели являются увеличение характерных длин всех процессов и значительное увеличение l_r , более резкое изменение T, p, M, γ_i в релаксационной зоне, существенно меньшие значения T_e, p_e и, наоборот, большее значение M_e .

Можно выделить четыре характерные области изменения газодинамических параметров вместо двух при учете только химических превращений. Область I характеризуется наибольшими градиентами T, p, M и начинается сразу за фронтом ударной волны. В области II (более протяженной) параметры T, p, M изменяются слабее (ее длина в данных условиях ~ 10 см). Для области III характерны еще меньшие градиен-



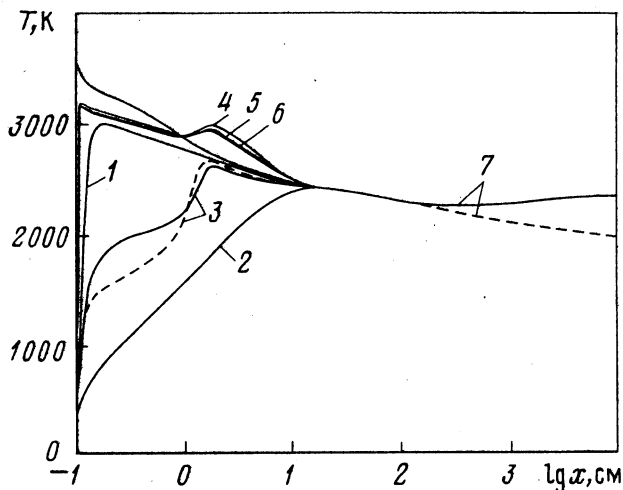
Фиг. 2. Изменение молярных концентраций компонентов γ_i в релаксационной зоне ударной волны при расчете по полной модели (а) и при учете только химических превращений (б)

ты T , p , M , а протяженность ее составляет $\sim 3 \cdot 10^2$ см. Условной границей третьей области справа можно считать точку экстремума зависимостей $T(x)$, $p(x)$ и $M(x)$. В области IV, самой протяженной ($\sim 2 \cdot 10^3$ см), знак производных dT/dx , dp/dx и dM/dx меняется на противоположный и в конце ее значения T , p , M выходят на равновесные значения. Такое поведение зависимостей $T(x)$, $p(x)$ и $M(x)$ объясняется особенностями колебательной релаксации и ее влиянием на скорость протекания химических реакций.

На фиг. 3 представлены изменения колебательных температур F_j для O_2 , N_2 , NO и NO_2 и поступательной температуры T в релаксационной зоне ударной волны ($M_0 = 10$, $\beta = 60^\circ$, $H_0 = 30$ км). Видно, что резкое уменьшение T сразу за фронтом ударной волны обусловлено быстрым возбуждением молекулярных колебаний O_2 . Давление при этом также уменьшается, а скорость растет, поскольку теплоотвод из поступательных степеней свободы (энергия из поступательных степеней свободы переходит в колебательные) в сверхзвуковом потоке приводит к его ускорению.

Возбуждение колебаний молекул N_2 происходит значительно медленнее. Именно оно в основном ответственно за изменение T , p и M во второй области, хотя здесь уже начинается диссоциация O_2 , которая также дает вклад в изменение газодинамических параметров. Следует отметить, что при $x > 1$ см температура, определенная по полной модели, становится меньше соответствующих значений T , вычисленных только с учетом химических превращений. Поэтому если при $x < 1$ см замедление химических реакций по сравнению с моделью, не учитывающей влияние колебательной релаксации, связано с уменьшением величины $k_{\pm q}$ вследствие того, что $T_j < T$, то при $x > 1$ см уменьшение $k_{\pm q}$ обусловлено более сильным падением температуры.

При $x \sim 10$ см между колебательными и поступательными степенями свободы



Фиг. 3. Изменение колебательных температур O_2 (1), N_2 (2), NO (3) и симметричной (4), деформационной (5) и асимметричной (6) мод NO_2 , а также поступательной температуры T (7) в релаксационной зоне ударной волны при расчете по полной модели (сплошные кривые) и модели, в которой исключены реакции с NO_2 (штриховые кривые)

устанавливается термодинамическое равновесие и изменение газодинамических параметров в третьей области обусловлено только химическими реакциями, протекающими с поглощением энергии (в основном это диссоциация O_2 и N_2 и образование NO , NO_2). При $x > 3 \cdot 10^2$ см начинается увеличение T и p и уменьшение M . Изменение T , p и M в четвертой области обусловлено в основном рекомбинацией атомов кислорода. Отметим, что пренебрежение реакциями с участием NO_2 не позволяет и при учете замедленного возбуждения O_2 , N_2 , NO правильно описать изменения как газодинамических параметров, так и концентрации NO . Распределения T и T_j ($j = 1-3$) для этого случая показаны на фиг. 3 штриховыми кривыми.

В табл. 3 представлены результаты расчета l_r , T_e , p_e , M_e и γ_{ie} для ударной волны, распространяющейся в воздухе с $M_0 = 10$ на высоте $H_0 = 30$ км при $\beta = 60$ и 80° , полученные с использованием трех различных кинетических моделей: модель 1 – учитываются только химические превращения, кинетическая схема содержит 18 реакций с участием O_2 , N_2 , O , N , H_2O , H_2 , OH , H , NO , NO_2 ; модель 2 – кинетическая схема включает 13 реакций (исключены реакции с участием NO_2) и учитывается взаимное влияние колебательной релаксации и химических превращений; модель 3 – кинетическая схема включает 18 химических реакций и учитывается взаимное влияние колебательной релаксации и химических превращений.

Видно, что пренебрежение влиянием неравновесного возбуждения молекулярных колебаний на химические и газодинамические процессы за фронтом ударной волны приводит к существенным погрешностям при определении l_r (до 3 раз) и равновесных концентраций γ_N (~ 100%), γ_O (~ 40%), γ_{NO_2} (~ 37%). Погрешности определения газодинамических параметров и концентраций основных компонентов N_2 , O_2 – значительно меньшие (при $\beta = 60^\circ$ для p_e ~ 33%, для M_e ~ 6%, для T_e ~ 3%). Величины этих погрешностей уменьшаются с уменьшением длины релаксационной зоны ($\beta = 80^\circ$). Модель 2 приводит к еще большим погрешностям в значениях l_r , T_e , p_e , M_e и γ_{ie} . По-видимому, ее использование в рассматриваемой задаче нецелесообразно.

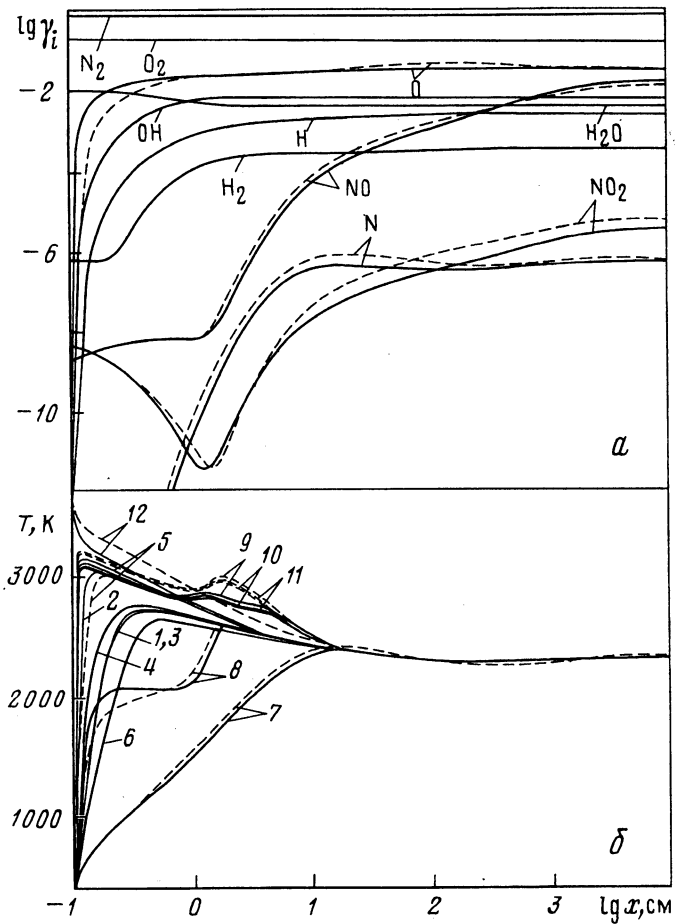
Увеличение влажности атмосферного воздуха сказывается как на динамике химических превращений, так и процессов колебательного энергообмена. На фиг. 4 показано изменение γ_i (а), колебательных T_j ($j = 1-11$) и поступательной T температур (б) в

Параметр	$\beta = 60^\circ$			$\beta = 80^\circ$		
	Модели			Модели		
	1	2	3	1	2	3
T_e , К	2395,8	1892,6	2326,7	2632,7	2110,9	2670,1
p_e , атм	0,795	0,492	0,597	1,62	1,70	1,635
M_e	1,79	2,166	1,91	0,421	0,316	0,364
l_r , см	6,94(2)	3,40(4)	1,87(3)	1,05(1)	3,44(2)	1,36(1)
γ_{ic} : H ₂ O	1,01(-9)	3,029(-10)	2,046(-9)	5,925(-11)	2,332(-12)	4,399(-11)
ОН	4,427(-6)	2,057(-6)	5,068(-6)	2,063(-6)	6,370(-7)	2,184(-6)
O	6,321(-2)	9,098(-2)	4,470(-2)	1,714(-1)	2,402(-1)	1,684(-1)
H	3,155(-6)	5,418(-6)	2,585(-6)	5,098(-6)	6,254(-6)	4,987(-6)
H ₂	1,496(-10)	1,019(-10)	2,627(-10)	4,067(-11)	9,507(-12)	4,724(-11)
O ₂	1,538(-1)	1,429(-1)	1,657(-1)	8,804(-2)	5,321(-2)	8,935(-2)
N ₂	7,668(-1)	7,614(-1)	7,749(-1)	7,226(-1)	7,015(-1)	7,223(-1)
N	1,728(-6)	1,266(-7)	8,490(-7)	1,662(-5)	2,284(-6)	1,892(-5)
NO	1,616(-2)	4,668(-3)	1,473(-2)	1,787(-2)	5,010(-3)	1,893(-2)
NO ₂	1,159(-5)	—	8,414(-6)	2,231(-5)	—	2,334(-5)

релаксационной зоне ударной волны в воздухе при $M_0 = 10$, $\beta = 60^\circ$ для влажного ($\gamma_{H_2O}^0 = 0,01$, остальные концентрации, за исключением N_2 , соответствуют составу атмосферы на высоте 30 км) и для сухого ($\gamma_{H_2O}^0 = 0$) воздуха. Видно, что наличие паров воды приводит, во-первых, к увеличению скорости образования атомов O в областях I и II за фронтом ударной волны и, во-вторых, к ингибированию образования NO и NO₂. Вследствие этого концентрация NO₂ в конце релаксационной зоны примерно в 2 раза меньше, чем для сухого воздуха. Меняется при этом и характер изменения температуры в областях I и II. Связано это в основном с диссоциацией H₂O и образованием молекул OH (эти реакции идут с поглощением энергии). Уменьшение T приводит к замедлению возбуждения колебаний N₂, к уменьшению скорости диссоциации N₂, а следовательно, и скорости образования атомов N. Это в конечном счете и приводит к уменьшению концентрации NO₂.

Заключение. В диапазоне температур за фронтом ударной волны $T_1 = 2000-5000$ К удовлетворительную точность по газодинамическим параметрам, длине релаксационной зоны и концентрациям O₂, H₂O, OH, H, O, N, NO позволяет получить кинетическая схема, включающая 44 реакции, с участием не только этих компонентов, но и NO₂, N₂O, HNO₂. Игнорирование реакций с участием NO₂, N₂O может привести к значительным погрешностям в значениях газодинамических параметров (до 30%), длины релаксационной зоны (до 30 раз) и γ_{NO} (до 30 раз). Это говорит о том, что в данном диапазоне T_1 кинетика образования NO не определяется только механизмом Зельдовича. Замедленное возбуждение колебаний за фронтом сильных ударных волн существенным образом сказывается как на динамике изменения газодинамических параметров, так и на кинетике химических реакций в релаксационной зоне. Неучет этих процессов приводит к занижению l_r (до 3 раз) и завышению равновесных значений γ_N , γ_O , γ_{NO_2} (до 40–100%), p_e (до 40%) и T_e (до 5%).

Динамика химических превращений за фронтом ударной волны зависит также и от концентрации паров воды в атмосферном воздухе. Увеличение содержания H₂O приводит к увеличению скорости образования атомов O и к замедлению образования



Фиг. 4. Изменение концентраций компонентов смеси (а), колебательных температур H_2O (1, 2, 3), H_2 (4), O_2 (5), OH (6), N_2 (7), NO (8), NO_2 (9, 10, 11) и поступательной температуры T (12) (б) – в релаксационной зоне ударной волны, распространяющейся во влажном (сплошные кривые) и в сухом воздухе (штриховые кривые)

NO , NO_2 , поэтому концентрация NO_2 за фронтом ударной волны, распространяющейся во влажном воздухе, меньше, чем в сухом.

Авторы благодарят С.А. Лосева за полезные обсуждения работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-02-18377).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гостинцев Ю.А., Гамера Ю.В. Генерация окислов азота при мощных воздушных взрывах. Взаимодействие NO_x с озоновым слоем // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 2. С. 109–131.
2. Goldenbaum G.C., Dickerson R.R. Nitric oxide production by lightning discharges // J. Geophys. Res. 1993. V. 98. № D10. P. 18.333–18.338.
3. Park C. Nonequilibrium hypersonic aerothermodynamics. N.Y.: Wiley, 1990. 358 p.
4. Tirsky G.A. Up-to-date gasdynamic models of hypersonic aerodynamics and heat transfer with real gas properties // Annu. Rev. Fluid Mech. 1993. V. 25. P. 151–181.

5. Cheng H.K., Emanuel G. Perspective on hypersonic nonequilibrium flow // AIAA Journal. 1995. V. 33. № 3. P. 386–400.
6. Knab O., Gogel T.H., Frühauf H.-H., Messerschmid E.W. CVCV-model validation by means of radiative heating calculations // AIAA Paper. 1995. № 95–0623. 15 p.
7. Knab O., Frühauf H.H., Messerschmid E.W. Theory and validation of Physically consistent coupled vibration-chemistry vibration model // J. Thermophys. and Heat Transfer. 1995. V. 9. № 2. P. 219–226.
8. Лосев С.А., Макаров В.Н., Погосбекян М.Ю. Модель физико-химической кинетики за фронтом очень сильной ударной волны в воздухе // Изв. РАН. МЖТ. 1995. № 2. С. 169–182.
9. Осипов А.И., Уваров А.В. Кинетические и газодинамические процессы в неравновесной молекулярной физике // Успехи физ. наук. 1992. Т. 162. № 11. С. 1–42.
10. Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965. 484 с.
11. Ковач Э.А., Лосев С.А., Сергиевская А.Л. Модели двухтемпературной химической кинетики для описания диссоциации молекул в сильных ударных волнах // Хим. физика. 1995. Т. 14. № 9. С. 44–76.
12. Лосев С.А., Сергиевская А.Л., Русанов В.Д. и др. Фактор неравновесности в двухтемпературной кинетике диссоциации за фронтом ударной волны // Докл. РАН. 1996. Т. 346. № 2. С. 192–196.
13. Кузнецов Н.М. Кинетика мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1982. 221 с.
14. Даутов Н.Г., Старик А.М. Влияние возбуждения молекулярных колебаний на динамику горения смеси $H_2 + O_2$ за детонационной ударной волной // ПМТФ. 1995. Т. 36. № 6. С. 25–34.
15. Shimazaki T. The photochemical time constants of minor constituents and their families in the middle atmosphere // J. Atmosph. Terr. Phys. 1984. V. 46. № 2. P. 173–191.
16. Старик А.М., Даутов Н.Г. Влияние колебательного возбуждения молекул на динамику горения смесей $H_2 + \text{воздух}$ // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 3. С. 346–365.
17. Макаров В.Н. О кинетике физико-химических процессов в высокотемпературном воздухе // Теплофизика высоких температур. 1995. Т. 33. № 4. С. 583–587.
18. Кулагин Ю.А. Активные среды для газодинамических лазеров // Тр. ФИАН. 1979. Т. 107. С. 110–178.
19. Сальников В.А., Старик А.М. Численный анализ энергетических характеристик газодинамических лазеров на продуктах сгорания углеводородных топлив // Теплофизика высоких температур. 1995. Т. 33. № 1. С. 121–133.

Москва

Поступила в редакцию
24.IV.1997