

10. Дубровский Г. В., Павлов В. А., Мухаметзянов Р. Э. Вращательное возбуждение двухатомных молекул при столкновении с атомами.— ИФЖ, 1984, т. 22, № 2.
11. Дубровский Г. В., Вьюненко Л. Ф. Теория колебательно-вращательного возбуждения двухатомных молекул в рамках обобщенного эйконального метода.— ЖЭТФ, 1981, т. 80, вып. 2.
12. Мухаметзянов Р. Э., Павлов В. А. Об аналитических аппроксимациях сечений и констант скоростей для случая $R - T$ -релаксации в газах.— Вестн. ЛГУ. Математика, механика, астрономия, 1983, № 19.
13. Pattengil M. D., Bernstein R. B. Surprisal analysis of classical trajectory calculations of rotationally inelastic cross sections for the Ar — N₂ system, influence of the potential energy surface.— J. Chem. Phys., 1976, v. 65, N 10.
14. Alexander M. H. Close-coupling studies of the orientation dependence of rotationally inelastic collisions.— J. Chem. Phys., 1977, v. 67, N 6.
15. Pack R. T. Close coupling test of classical and semiclassical cross sections for rotationally inelastic Ar — N₂ collisions.— J. Chem. Phys., 1975, v. 62, N 8.
16. Павлов В. А., Дубровский Г. В., Мухаметзянов Р. Э. Расчет сечения и константы скорости вращательного возбуждения для системы Ar — N₂.— ТВТ, 1983, т. 21, № 5.
17. Cross R. J. Exponential time-dependent perturbation theory in rotationally inelastic scattering.— J. Chem. Phys., 1983, v. 79, N 3.
18. De Pristo A. E., Rabitz H. Scaling theoretic deconvolution of bulk relaxation data: state-to-state rates from pressure broadened line widths.— J. Chem. Phys., 1978, v. 68, N 4.
19. Борзенко Б. Н., Карелов Н. В. и др. Экспериментальное исследование заселенности вращательных уровней молекул в свободной струе азота.— ПМТФ, 1976, № 5.
20. Беликов А. Е., Зарвин А. Е. и др. Электронно-пучковая диагностика азота: многоквантовые вращательные переходы при возбуждении.— ПМТФ, 1984, № 3.
21. Anderson J. B. Molecular beams from nozzle sources.— In: Molecular Beams and Low Density Gas Dynamics. N. Y.: Marsel Dekker, 1974.
22. Muntz E. P. Static temperature measurements in a flowing gas.— Phys. Fluids, 1962, v. 5, N 1.
23. Зарвин А. Е., Шарафутдинов Р. Г. Вращательная релаксация в переходном режиме свободных струй азота.— ПМТФ, 1981, № 6.
24. Мельников Д. А., Пирумов У. Г., Сергиенко А. А. Сопла реактивных двигателей.— В кн.: Аэромеханика и газовая динамика. М.: Наука, 1976.
25. Luijks G., Stolte S., Reuss J. Molecular beam diagnostics by Raman scattering.— Chem. Phys., 1981, v. 62.
26. Беликов А. Е., Зарвин А. Е. и др. Нарушение больцмановского распределения заселенностей вращательных уровней в свободных струях азота.— ПМТФ, 1984, № 1.

Поступила 9/VII 1985 г.

УДК 533.92 :541, 11

ХИМИЧЕСКИ НЕРАВНОВЕСНЫЙ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ ПОГРАНИЧНЫЙ СЛОЙ ПЛАЗМЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗОВ СО ЩЕЛОЧНОЙ ПРИСАДКОЙ

М. С. Бенилов, Б. В. Рогов, И. А. Соколова, Г. А. Турский
(Москва)

В связи с анализом работы ряда технических устройств возникает задача о расчете характеристик химически неравновесного течения продуктов сгорания углеводородного топлива со щелочными присадками в пограничном слое на охлаждаемой поверхности. Удовлетворительное решение этой задачи требует в общем случае построения модели с учетом детальной химической кинетики. Построению такой модели и посвящена данная работа.

1. Постановка задачи. Рассмотрим стационарное дозвуковое ламинарное плоское или осесимметричное обтекание охлаждаемого тела химически реагирующей однотемпературной стехиометрической смесью продуктов сгорания углеводородного топлива в воздухе, возможно, обогащенном кислородом с присадкой легкоионизирующегося металла (калия). Будем полагать, что число Рейнольдса набегающего потока достаточно велико и обтекание происходит в режиме вязкого пограничного слоя. Число Маха набегающего потока считается малым, и изменением температуры и давления в невязкой области пренебрегается; предполагается, что тело отстоит достаточно далеко от зоны горения, так что в набегающем потоке успевает установиться химическое (в том числе ионизационное) равнове-

сие между всеми компонентами смеси. Вопрос, таким образом, заключается в расчете распределений среднемассовой скорости, температуры и концентраций компонентов в пограничном слое.

Система определяющих уравнений. Для нахождения указанных выше распределений в качестве исходной примем систему уравнений многокомпонентного химически реагирующего пограничного слоя.

Будем полагать, что температура в смеси меняется от ~ 400 на поверхности тела до ~ 2500 К в набегающем потоке, давление порядка атмосферного, массовая доля элемента калия не превышает 1%. В этих условиях можно выделить компоненты, содержание которых в смеси порядка десятков процентов (N_2 , H_2O , CO_2), будем называть их основными компонентами; содержание остальных компонентов существенно ниже, будем называть их примесными. Задача определения скорости, температуры смеси и концентраций основных компонентов в первом приближении отщепляется от задачи определения концентраций примесных компонентов. Поскольку основные компоненты не вступают в реакции друг с другом, первая из указанных задач в пренебрежении эффектом термодиффузии, который для данной смеси несуществен, для распределений основных компонентов дает тривиальное решение (мольные доли постоянны поперек пограничного слоя), а для определения полей скорости и температуры смеси получаются уравнения однокомпонентного сжимаемого пограничного слоя с эффективными теплоемкостью c_p , коэффициентами вязкости μ и теплопроводности λ , зависящими от температуры и мольных долей основных компонентов.

Рассмотрим уравнения, определяющие распределения концентраций примесных компонентов. Учитывая постоянство в первом приближении в рамках рассматриваемой модели среднего молекулярного веса смеси, уравнение сохранения массы i -го компонента запишем как

$$(1.1) \quad nu \frac{\partial}{\partial x} (x_i) + nv \frac{\partial}{\partial y} (x_i) + \frac{\partial}{\partial y} (J_i) = \dot{n}_i, \quad x_i = \frac{n_i}{n}.$$

Здесь x и y — координаты, отсчитываемые соответственно вдоль поверхности тела и по нормали к ней; u, v — проекции вектора среднемассовой скорости на эти оси; x_i, n_i — мольная доля и числовая концентрация i -го компонента; n — полная числовая концентрация; J_i — проекция вектора плотности диффузионного потока частиц i -го компонента на ось y ; \dot{n}_i — скорость изменения концентрации i -го компонента в единице объема в результате химических реакций. Уравнения переноса примесных компонентов (соотношения Стефана — Максвелла [1]) принимают вид законов Фика

$$(1.2) \quad J_i = nD_i \left(-\frac{\partial x_i}{\partial y} + z_i x_i \frac{eE}{kT} \right), \quad D_i = \left(\sum_k \frac{x_k}{D_{ik}} \right)^{-1},$$

где суммирование проводится по основным компонентам; E — проекция вектора напряженности электрического поля на ось y ; T — температура смеси; z_i — зарядовое число i -го компонента; e — заряд электрона; k — постоянная Больцмана; D_{ik} — бинарные коэффициенты диффузии.

Будем предполагать, что выполняются условия квазинейтральности и отсутствия электрического тока. Тогда из системы (1.1), (1.2) можно исключить уравнения для электронов, заменив их выражениями x_e и J_e через остальные неизвестные; аналогичное выражение получается для E .

Система компонентов и модель химической кинетики. На первом этапе в систему компонентов включены такие, концентрации которых в набегающем потоке не слишком малы: N_2 , NO , H_2O , H_2 , O_2 , OH , H , O , CO_2 , CO , K , KOH , K^+ , e , HCO_3^- , OH^- . Из всех известных химических реакций между этими компонентами в модель химической кинетики включены те реакции, характерные времена которых не превышали гидродинамического времени и которые не являются заведомо несущественными

по сравнению с другими реакциями с участием этих же компонентов (в качестве оценки сверху для гидродинамического времени принято 0,1 с). Однако построенная таким образом расчетная модель оказывается незамкнутой, поскольку часть компонентов, образующихся в этих реакциях (NO_2 , HO_2 , HCO , KO_2 , H^- , O_2^- , $\text{OH}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$), в систему не входит. Поэтому на втором этапе расчетная модель расширяется: система дополняется указанными новыми компонентами, а модель химической кинетики дополняется реакциями с участием новых компонентов (эти реакции отбираются из всех известных реакций новых компонентов между собой и со старыми компонентами аналогично тому, как делается на первом этапе). Построенная таким образом расчетная модель оказывается замкнутой и дальнейшего расширения не требует. Анализ показывает, что она включает некоторые компоненты (HCO , H^-), для каждого из которых определяющей является единственная химическая реакция (характерное время которой существенно меньше времен всех остальных реакций с участием этого компонента, а также гидродинамического времени), причем константа равновесия в реакции такова, что концентрация данного компонента мала. Оценки показывают, что реакции с участием указанных компонентов слабо влияют на остальные компоненты, поэтому они и соответствующие реакции из модели исключались. Окончательно модель включает компоненты N_2 , NO , NO_2 , H_2O , H_2 , O_2 , OH , H , O , HO_2 , CO_2 , CO , K , KOH , KO_2 , K^+ , e , HCO_3^- , OH^- , $\text{OH}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$, O_2^- и реакции между ними, представленные в табл. 1. Заметим, что на каждом этапе построения расчетной модели необходимо делать априорные оценки концентраций компонентов внутри пограничного слоя; после получения фактического решения справедливость этих оценок проверяется.

Константы скоростей прямых реакций K_f приведены в табл. 1 ($K_f = AT^n \exp(-B/T)$, $[A]$ — (см, молекула, с), $[B] = K$, $[T] = K$), там же указаны работы, из которых эти константы взяты. Константы скоростей обратных реакций вычислялись как отношение констант скоростей прямых реакций к константам равновесия K_{eq} , которые также приведены в табл. 1 ($K_{eq} = CT^m \exp(D/T)$, $[C]$ — (см, молекула), $[D] = K$). При расчете констант равновесия для всех реакций, кроме В7, В17-В19, коэффициенты в показателях экспонент вычислялись по значениям энтальпий образования компонентов при $T = 0$, предэкспоненты вычислены по приведенным энергиям Гиббса компонентов и аппроксимированы степенными функциями. В диапазоне температур $T = 1,5 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^3$ К погрешность аппроксимации всех предэкспонентов не превышает 5%. Для всех реакций, энергии активации обратных стадий которых не слишком велики ($B + D \leq 8000$ К), за исключением реакций В6, В13, в диапазоне 500 ... $1,5 \cdot 10^3$ К погрешность аппроксимации также не превышает 5%. Для реакций В6, В13 погрешность соответственно 17 и 4% при $T = 10^3$... $1,5 \cdot 10^3$ К и 54 и 17% при $T = 500$... $1,5 \cdot 10^3$ К. Энтальпии образования KO_2 и HCO_3^- рассчитаны по их энергиям диссоциации [11, 19], для остальных компонентов взяты из [21]. Приведенная энергия Гиббса для молекулы KO_2 бралась из [22], для иона HCO_3^- рассчитывалась в приближении жесткий ротатор — гармонический осциллятор по молекулярным параметрам [23], для остальных компонентов взяты из [21]. Константа равновесия реакции В17 вычислена в предположении, что изменения энтальпии и энтропии в этой реакции слабо зависят от температуры и равны своим значениям при $T = 300$ К, приведенным в [24], после чего вычислены константы равновесия остальных реакций с участием иона $\text{OH}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (В7, В18, В19).

При построении модели наряду с положительным ионом K^+ рассматривался низкотемпературный комплексный ион $\text{K}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$. Анализ с использованием константы скорости и константы равновесия реакции гидратации ионов K^+ [24], а также оценки для константы скорости парной рекомбинации ионов $\text{K}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ и ионов HCO_3^- (основных носителей отри-

Таблица 1

Номер реакции	Реакция	A	n	B	Ис- точ- ник	C	m	D
A1	$\text{OH} + \text{O} = \text{O}_2 + \text{H}$	$7,5 \cdot 10^{-10}$	-0,5	30	[2]	$1,14 \cdot 10^{-2}$	0,23	8 440
A2	$\text{OH} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{O}$	$8,1 \cdot 10^{-21}$	2,8	1950	[2]	$4,36 \cdot 10^{-2}$	0,0	1 000
A3	$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$1,06 \cdot 10^{-17}$	2,0	1490	[2]	$2,50 \cdot 10^{-1}$	0,0	7 460
A4	$\text{OH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$3,5 \cdot 10^{-16}$	1,4	-200	[2]	$1,09 \cdot 10^{-1}$	0,0	8 460
A5	$^1\text{H} + \text{OH} + M = \text{H}_2\text{O} + M$	$3,9 \cdot 10^{-25}$	-2,0		[3,4]	$7,17 \cdot 10^{-25}$	-0,22	59 420
A6	$^2\text{H} + \text{H} + M = \text{H}_2 + M$	$3,2 \cdot 10^{-29}$	-1,0		[3]	$2,86 \cdot 10^{-24}$	-0,22	51 960
A7	$^3\text{H} + \text{O} + M = \text{OH} + M$	$1,0 \cdot 10^{-29}$	-1,0		[5]	$6,58 \cdot 10^{-24}$	-0,22	50 960
A8	$^3\text{O} + \text{O} + M = \text{O}_2 + M$	$3,0 \cdot 10^{-34}$	0	-90	[5]	$7,49 \cdot 10^{-26}$	0,01	59 370
A9	$^2\text{H} + \text{O}_2 + M = \text{HO}_2 + M$	$3,6 \cdot 10^{-29}$	-0,8		[3]	$2,33 \cdot 10^{-24}$	-0,04	25 380
A10	$\text{HO}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{OH}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	0	500	[3]	$2,47 \cdot 10^2$	-0,41	17 170
A11	$\text{HO}_2 + \text{H} = \text{H}_2 + \text{O}_2$	$4,2 \cdot 10^{-11}$	0	350	[3]	1,23	-0,18	26 580
A12	$\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$3,3 \cdot 10^{-11}$	0	0	[3]	$3,08 \cdot 10^{-2}$	-0,18	34 040
A13	$\text{HO}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{O}_2$	$3,3 \cdot 10^{-11}$	0	0	[3]	2,82	-0,18	25 580
A14	$\text{HO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	0	9 400	[5]	$6,18 \cdot 10^3$	-0,41	24 630
A15	$\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	$2,5 \cdot 10^{-17}$	1,3	-385	[6]	$7,95 \cdot 10^{-6}$	0,84	12 320
A16	$^3\text{CO} + \text{O} + M = \text{CO}_2 + M$	$7,0 \cdot 10^{-33}$	0	2200	[5]	$5,23 \cdot 10^{-29}$	0,62	63 280
A17	$\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	0	11 900	[6]	$1,96 \cdot 10^{-3}$	0,43	29 490
A18	$\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$	$4,2 \cdot 10^{-12}$	0	24 000	[6]	$6,98 \cdot 10^{-4}$	0,61	3 910
A19	$^4\text{NO} + \text{O} + M = \text{NO}_2 + M$	$1,9 \cdot 10^{-32}$	0	-940	[6]	$1,09 \cdot 10^{-27}$	0,40	36 150
A20	$\text{NO}_2 + \text{H} = \text{NO} + \text{OH}$	$5,8 \cdot 10^{-10}$	0	750	[6]	$6,05 \cdot 10^3$	-0,62	14 810
A21	$\text{NO}_2 + \text{O} = \text{NO} + \text{O}_2$	$1,7 \cdot 10^{-11}$	0	300	[6]	$6,89 \cdot 10^1$	-0,39	23 220
A22	$\text{NO} + \text{HO}_2 = \text{NO}_2 + \text{OH}$	$3,5 \cdot 10^{-12}$	0	-240	[7]	$4,08 \cdot 10^{-2}$	0,21	2 360
A23	$\text{NO}_2 + \text{CO} = \text{NO} + \text{CO}_2$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	0	17 010	[8]	$4,81 \cdot 10^{-2}$	0,22	27 130
A24	$\text{NO} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}_2$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	0	38 060	[6]	$1,06 \cdot 10^{-1}$	-0,094	21 830
B1	$\text{KOH} + \text{H} = \text{K} + \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	0	1 000	[9]	$1,10 \cdot 10^3$	-1,22	16 960
B2	$^3\text{K} + \text{OH} + M = \text{KOH} + M$	$1,5 \cdot 10^{-27}$	-1,0	0	[9]	$6,53 \cdot 10^{-28}$	1,0	42 460
B3	$^5\text{K} + \text{O}_2 + M = \text{KO}_2 + M$	$1,7 \cdot 10^{-27}$	-1,0	0	[10]	$3,45 \cdot 10^{-27}$	0,83	20 450
B4	$\text{KO}_2 + \text{OH} = \text{KOH} + \text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	0	2 000	[11]	$1,89 \cdot 10^{-1}$	0,17	22 010
B5	$\text{KO}_2 + \text{H}_2 = \text{KOH} + \text{OH}$	$3,0 \cdot 10^{-12}$	0	10 000	[5]	$3,80 \cdot 10^1$	-0,06	12 600
B6	$\text{KO}_2 + \text{H} = \text{K} + \text{HO}_2$	$4,6 \cdot 10^{-11}$	0	350	6	$6,76 \cdot 10^2$	-0,87	4 930
B1	$^3\text{K}^+ + e + M = \text{K} + M$	$4,0 \cdot 10^{-24}$	-1,0	0	[12]	$4,14 \cdot 10^{-16}$	-1,5	50 370
B2	$\text{K}^+ + e + e = \text{K} + e$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	-4,5	0	[13]	$4,14 \cdot 10^{-16}$	-1,5	50 370
B3	$\text{K}^+ + \text{O}_2^- = \text{K} + \text{O}_2$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	-0,5	0	7	5,26	-0,22	45 260
B4	$\text{K}^+ + \text{O}_2^- + M = \text{KO}_2 + M$				8	$1,81 \cdot 10^{-26}$	0,61	65 710
	$M = \text{H}_2\text{O}$	$1,1 \cdot 10^{-16}$	-3,38	0				
	$M = \text{N}_2$	$3,6 \cdot 10^{-18}$	-3,0	0				
	$M = \text{CO}_2$	$4,5 \cdot 10^{-18}$	-3,0	0				
B5	$\text{K}^+ + \text{OH}^- = \text{K} + \text{OH}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	-0,5	0	[5]	5,47	0,05	29 190
B6	$\text{K}^+ + \text{OH}^- + M = \text{KOH} + M$				8	$3,57 \cdot 10^{-27}$	1,05	71 650
	$M = \text{H}_2\text{O}$	$1,3 \cdot 10^{-16}$	-3,38	0				
	$M = \text{N}_2$	$4,1 \cdot 10^{-18}$	-3,0	0				
	$M = \text{CO}_2$	$4,9 \cdot 10^{-18}$	-3,0	0				
B7	$\text{K}^+ + \text{OH}^- \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{K} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	-0,5	0	9	$6,00 \cdot 10^{26}$	-0,95	17 820
B8	$\text{K}^+ + \text{HCO}_3^- = \text{KOH} + \text{CO}_2$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	-0,5	0	9	$4,25 \cdot 10^1$	0,077	27 550
B9	$^{10}\text{e} + \text{O}_2 + M = \text{O}_2^- + M$				11	$7,87 \cdot 10^{-17}$	-1,28	5 110
	$M = \text{H}_2\text{O}$	$1,2 \cdot 10^{-23}$ φ	-1,88	882				
	$M = \text{N}_2$	$9,7 \cdot 10^{-27}$ φ	-1,5	882				
	$M = \text{CO}_2$	$3,0 \cdot 10^{-25}$ φ	-1,5	882				
B10	$e + \text{OH} + M = \text{OH}^- + M$	$3,0 \cdot 10^{-31}$	0	0	[5]	$7,57 \cdot 10^{-17}$	-1,55	21 180
B11	$\text{O}_2^- + \text{OH} = \text{OH}^- + \text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	0	0	[16]	$9,62 \cdot 10^{-1}$	-0,27	16 070
B12	$\text{C}_2^- + \text{H} = e + \text{HO}_2$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	0	0	[17]	$2,96 \cdot 10^{-8}$	1,24	20 270

Номер реакции	Реакция	A	n	B	Источник	C	m	D
V13	$O_2^- + H_2 = OH^- + OH$	$4,0 \cdot 10^{-11}$	0	0	[18]	$1,94 \cdot 10^2$	-0,50	6 660
V14	$OH^- + H = e + H_2O$	$6,3 \cdot 10^{-12}$	0	-1060	[5]	$9,46 \cdot 10^{-9}$	1,33	38 240
V15	$OH^- + O = e + HO_2$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	0	0	[17]	$3,51 \cdot 10^{-1}$	1,74	12 610
V16	$^{12}OH^- + CO_2 + M = HCO_3^- + M$				11	$8,41 \cdot 10^{-29}$	0,973	44 100
	$M = H_2O$	$8,6 \cdot 10^{-17}/\varphi_3$	-4,28	0				
	$M = N_2$	$2,4 \cdot 10^{-18}/\varphi_3$	-3,9	0				
	$M = CO_2$	$2,6 \cdot 10^{-18}/\varphi_3$	-3,9	0				
V17	$^{13}OH^- + H_2O + M = OH^- \times H_2O + M$				11	$9,11 \cdot 10^{-27}$	1,0	11 370
	$M = H_2O$	$1,4 \cdot 10^{-18}/\varphi_4$	-3,68	0				
	$M = N_2$	$3,9 \cdot 10^{-20}/\varphi_4$	-3,3	0				
	$M = CO_2$	$4,3 \cdot 10^{-20}/\varphi_4$	-3,3	0				
V18	$OH^- \cdot H_2O + CO_2 = HCO_3^- + H_2O$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	0	0	[19]	$9,22 \cdot 10^{-3}$	-0,027	32 730
V19	$OH^- \cdot H_2O + H = e + 2H_2O$	$8,5 \cdot 10^{-10}$	0	0	14	$1,03 \cdot 10^{18}$	0,33	26 870

Примечание. ¹ — $[M] = [H_2O] + 0,16[N_2] + 0,23[CO_2]$, константа скорости для $M = H_2O$ и относительная эффективность молекул CO_2 брались из [3], эффективность молекул N_2 — из [4]; ² — $[M] = [H_2O] + 0,06[N_2] + 0,23[CO_2]$; ³ — приводится эффективное значение константы скорости; при расчете скорости рекомбинации под концентрацией третьих тел следует подразумевать полную концентрацию частиц; ⁴ — $[M] = [H_2O] + 0,23[N_2] + 0,34[CO_2]$; ⁵ — $[M] = [N_2] + 2,4[CO_2] + 10[H_2O]$, отношение эффективностей молекул H_2O и CO_2 принято равным аналогичному отношению в реакции A9; ⁶ — оценка из сравнения этой реакции с реакцией A11 подобна оценкам [5]; ⁷ — оценка по формуле [14, с. 140]; ⁸ — оценка по формулам [15]; ⁹ — константа скорости принята равной константе скорости реакции B5; ¹⁰ — $\varphi = \varphi_1/\varphi_2$, $\varphi_1 = 1 - \exp(-2270/T)$, $\varphi_2 = 1 + 3,8 \cdot 10^{-18} T^{-0,38} n_{H_2O} + 9,7 \cdot 10^{-20} n_{CO_2}$; ¹¹ — см. текст; ¹² — $\varphi_3 = 1 + 8,0 \cdot 10^{-8} T^{-4,28} n_{H_2O} + 2,3 \cdot 10^{-9} T^{-3,9} n_{N_2} + 2,4 \cdot 10^{-9} \times T^{-3,9} n_{CO_2}$; ¹³ — $\varphi_4 = 1 + 4,2 \cdot 10^{-11} T^{-3,3} n_{H_2O} + 1,2 \cdot 10^{-12} T^{-2,92} n_{N_2} + 1,3 \cdot 10^{-12} T^{-2,92} n_{CO_2}$; ¹⁴ — оценка с использованием экспериментальных данных [20].

цательного заряда при $T \leq 10^3$ К) показывает, что реакция гидратации ионов K^+ основная для ионов $K^+ \cdot H_2O$ и близка к равновесию, причем концентрация этих ионов становится сравнимой с концентрацией ионов K^+ лишь при $T \leq 800$ К. Поскольку при таких низких температурах основной канал гибели ионов $K^+ \cdot H_2O$ и K^+ — парная рекомбинация с ионом HCO_3^- , а оценки показывают, что константы скорости процесса для K^+ , $K^+ \cdot H_2O$ и коэффициенты диффузии этих ионов близки, то учет в расчетной модели ионов $K^+ \cdot H_2O$ существенно не изменит распределения концентрации иона HCO_3^- и суммарную концентрацию положительных ионов, а лишь перераспределит положительный заряд между ионами K^+ и $K^+ \cdot H_2O$. В такой ситуации целесообразно не вводить в расчет ионы $K^+ \cdot H_2O$ и понимать под K^+ эффективный положительный ион, концентрация которого равна суммарной концентрации ионов K^+ и $K^+ \cdot H_2O$. В случае, когда распределение концентрации каждого из этих ионов представляет самостоятельный интерес, оно легко может быть найдено после решения задачи в такой постановке по известному распределению концентрации эффективного иона и константе равновесия реакции гидратации ионов K^+ . Такой подход и применялся в данной работе, при этом указанный пересчет не делался и в приводимых ниже результатах расчетов под K^+ подразумевается эффективный ион.

Для оценки констант скорости реакций V4, V6 при $M = H_2O$ рассчитана эффективная поляризуемость [15] молекулы воды, зависящая от температуры. Расчет этой величины по экспериментальным значениям подвижности ионов в парах воды [25] дал для нее значение $2,4 \cdot 10^{-18} \times T^{-0,75}$ мм³, а расчет по значениям констант захвата [26] — $1,6 \cdot 10^{-18} \times T^{-0,76}$ мм³. Использование в расчетах констант скорости реакций V4, V6 этих двух значений приведет к относительно небольшому отличию (порядка 20%), поскольку константы скорости пропорциональны квад-

ратному корню из поляризуемости [15]. При расчете указанных констант скоростей использовалось значение эффективной поляризуемости, полученное вторым способом.

При расчете константы скорости трехтельного прилипания электронов к молекулам O_2 В9 учитывалось, что прилипание идет через первый автоионизационный уровень O_2^- (для $M = N_2$ см. [27], для $M = H_2O, CO_2$ это следует из выполненной авторами обработки экспериментальных данных [28]). Абсолютные величины констант тушения определялись на основе констант скоростей прилипания при $T = 300$ К [27]. При анализе зависимости константы тушения от температуры считалось, что эта константа пропорциональна константе скорости захвата иона O_2^- молекулой M . В константу скорости введен множитель ϕ_1 , равный доле молекул O_2 , находящихся в основном колебательном состоянии, поскольку при прилипании электронов к колебательно-возбужденным молекулам O_2 образуются ионы с энергиями, соответствующими второму и более высоким автоионизационным уровням O_2^- . Введен также поправочный множитель ϕ_2 , учитывающий влияние на константу скорости концентраций третьих тел, рассчитанный аналогично [27], но для случая смеси третьих тел.

Константы скорости реакций В16, В17 вычислялись по формулам [29]. Константы тушения взяты равными константам скорости захвата кластерного иона молекулой (третьим телом). Абсолютные значения констант равновесия первых стадий реакций вычислены из обработки в этом предположении экспериментальных данных по константам скоростей реакций В16, В17 при $T \approx 300$ К [17, 18, 30], температурные зависимости констант равновесия определялись по формуле (12) из [29] и затем аппроксимировались степенными функциями. В константы скорости указанных реакций введены поправочные множители ϕ_3, ϕ_4 , учитывающие влияние на константу скорости концентраций третьих тел, полученные аналогично [29], но для случая смеси третьих тел.

Модели химической кинетики для детального расчета химически неравновесных течений продуктов сгорания углеводородного топлива с присадкой щелочного металла (калия) предложены в [5, 31]. Модель настоящей работы можно рассматривать как развитие указанных моделей; в частности, с учетом новых экспериментальных результатов в предлагаемую модель включены компоненты HCO_3^- , $OH^- \cdot H_2O$, важные, как это будет видно из дальнейшего, для расчета электронной концентрации.

Коэффициенты переноса и термодинамические свойства. Коэффициенты теплопроводности λ и вязкости μ смеси вычислялись через коэффициенты теплопроводности и вязкости основных компонентов смеси, которые, в свою очередь, брались из [32, 33].

Аппроксимации бинарных коэффициентов диффузии D_{ij} примесных компонентов в газе основных компонентов приведены в табл. 2 ($D_{ij} = AT^n/p$, $[A] = \text{см}^2/\text{с}$, $[T] = \text{К}$, $[p] = 0,1$ МПа), там же содержится информация о методах получения этих коэффициентов. Теплоемкость смеси c_p рассчитана по таблицам [21].

Как указывалось выше, смесь газов считается однотемпературной, что предполагает, в частности, равновесное возбуждение колебательных степеней свободы молекул (в рассматриваемых условиях время колебательной релаксации молекул основных компонентов не превышает 10^{-5} с, и это предположение выполняется), а также равенство температур электронов и тяжелых частиц, что оправдано вследствие высоких значений коэффициента неупругих потерь в рассматриваемой смеси (порядка 10^3).

Граничные условия. Для проекций среднемассовой скорости и температуры смеси имеем обычные граничные условия, которые для краткости не выписываются. В связи с формулировкой граничных условий для концентраций примесных компонентов выполнен анализ поверхностных процессов; для определенности предполагалось, что поверхность тела из платины и ее температура $T_w = 400$ К. Можно ожидать, что наибольшие

Таблица 2

Компоненты i	Компоненты j								
	N ₂			H ₂ O			CO ₂		
	A	n	Метод	A	n	Метод	A	n	Метод
NO	1,27·10 ⁻⁵	1,76	1	2,01·10 ⁻⁵	1,67	2	1,21·10 ⁻⁵	1,67	2
NO ₂	1,26·10 ⁻⁵	1,67	2	1,67·10 ⁻⁵	1,67	4	9,95·10 ⁻⁶	1,67	2
H ₂	4,51·10 ⁻⁵	1,72	3	3,06·10 ⁻⁵	1,80	3	4,82·10 ⁻⁵	1,67	4
O ₂	1,19·10 ⁻⁵	1,72	3	1,48·10 ⁻⁵	1,73	3	9,87·10 ⁻⁶	1,67	2
ОН	2,10·10 ⁻⁵	1,67	2	2,64·10 ⁻⁵	1,67	2	1,67·10 ⁻⁵	1,67	2
H	8,40·10 ⁻⁵	1,67	2	8,07·10 ⁻⁵	1,67	4	7,01·10 ⁻⁵	1,67	4
O	1,39·10 ⁻⁵	1,77	3	2,71·10 ⁻⁵	1,67	2	1,72·10 ⁻⁵	1,67	2
HO ₂	1,66·10 ⁻⁵	1,67	4	2,21·10 ⁻⁵	1,67	2	1,30·10 ⁻⁵	1,67	4
CO	2,51·10 ⁻⁵	1,58	3	1,99·10 ⁻⁵	1,67	2	1,20·10 ⁻⁵	1,67	2
K	1,52·10 ⁻⁵	1,67	5	2,09·10 ⁻⁵	1,67	5	1,16·10 ⁻⁵	1,67	5
KOH	1,42·10 ⁻⁵	1,67	6	1,99·10 ⁻⁵	1,67	6	1,06·10 ⁻⁵	1,67	6
KO ₂	1,20·10 ⁻⁵	1,67	7	1,67·10 ⁻⁵	1,67	7	9,00·10 ⁻⁶	1,67	7
K ⁺	4,78·10 ⁻⁷	2,09	8	2,56·10 ⁻⁸	2,38	12	4,73·10 ⁻⁷	1,99	8
e	0,405	1,18	9	8,97·10 ⁻⁷	2,61	9	1,48·10 ⁻⁴	2,09	11
HCO ₃ ⁻	7,64·10 ⁻⁷	2,0	10	2,42·10 ⁻⁸	2,38	13	5,43·10 ⁻⁷	2,0	10
ОН ⁻	1,03·10 ⁻⁶	2,0	10	3,05·10 ⁻⁸	2,38	13	7,83·10 ⁻⁷	2,0	10
ОН ⁻ ·H ₂ O	8,49·10 ⁻⁷	2,0	10	2,61·10 ⁻⁸	2,38	13	6,21·10 ⁻⁷	2,0	10
O ₂ ⁻	8,66·10 ⁻⁷	2,0	10	2,65·10 ⁻⁸	2,38	13	6,37·10 ⁻⁷	2,0	10

Примечание. 1 — расчет по сечениям из [34]; 2 — по потенциалу Леннарда — Джонса (Л — Д); параметры потенциала получены по правилам комбинирования $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}$, $\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2$ по исходным данным из [35]; 3 — из [36]; 4 — по потенциалу Л — Д; параметры потенциала получены по правилам комбинирования по исходным данным из [37]; 5 — по потенциалу Л — Д; параметры потенциала получены по правилам комбинирования по исходным данным из [35, 38]; 6 — по потенциалу Л — Д; параметры потенциала получены по правилам комбинирования; σ и ϵ для КОН приняты теми же, что и для К по аналогии с подобными соотношениями для других щелочных металлов [35, 38]; 7 — по потенциалу Л — Д; параметры получены в приближении аддитивного взаимодействия по исходным данным из [35, 38]; 8 — по экспериментальным значениям подвижности из [39]; 9 — по сечениям из [40]; 10 — в поляризационном приближении; 11 — по сечениям из [41]; 12 — по экспериментальным значениям подвижности из [25]; 13 — по формуле поляризационного приближения с использованием эффективной поляризуемости молекулы воды; поскольку коэффициент диффузии обратно пропорционален квадратному корню из поляризуемости, то использование в расчетах двух значений эффективной поляризуемости (см. п. 1.2) приводит к относительно небольшому отличию; в данном случае использовалось значение, полученное первым способом.

концентрации в адсорбированном слое на поверхности имеют стабильные соединения К, СО и Н, имеющие достаточно высокие энергии связи с поверхностными центрами, а концентрация свободных центров мала. Конденсацией на поверхности соединений калия пренебрегаем (такое пренебрежение оправдано, в частности, в том случае, когда концентрация присадки в набегающем потоке достаточно мала). Радикалы ОН, Н, О, НО₂ приходящие из плазмы, на поверхности будут быстро рекомбинировать; для компонентов NO, NO₂, H₂, O₂, СО, К, КОН, КО₂ химические реакции на поверхности несущественны по сравнению с характерными значениями их диффузионных потоков в плазме. Для рекомбинации заряженных частиц поверхность предполагается каталитической. Таким образом, имеем на поверхности

$$x_i = 0 \quad (i = \text{ОН}, \text{Н}, \text{О}, \text{НО}_2, \text{K}^+, e, \text{НСО}_3^-, \text{ОН}^-, \text{ОН}^- \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2^-),$$

$$J_i = 0 \quad (i = \text{NO}, \text{NO}_2, \text{H}_2, \text{O}_2, \text{СО}, \text{К}, \text{КОН}, \text{КО}_2).$$

При формулировке этих условий учитывалось, что вследствие малости концентраций радикалов и заряженных частиц их диффузионные потоки к поверхности достаточно малы по сравнению с характерными диффузионными потоками компонентов NO, NO₂, H₂, O₂, СО, К, КОН, КО₂. На внешней границе пограничного слоя $x_i = x_{i\infty}$, где $x_{i\infty}$ — равновесные значения мольных долей примесных компонентов в набегающем потоке. Здесь и далее индекс ∞ относится к значениям соответствующих функций в набегающем потоке.

2. Алгоритм численного решения. Сформулированная задача преобразуется к переменным Дородницына — Лиза. Уравнения для распределений среднемассовой скорости и температуры плазмы решались аналогично [42]. Для решения задачи для распределений концентраций примесных компонентов в каждом сечении пограничного слоя использовался итерационный алгоритм, который состоит в следующем. Вся система примесных компонентов разделена на три подсистемы: 1) CO , H_2 , O_2 , OH , H , O , KOH , K , KO_2 ; 2) NO , NO_2 , HO_2 ; 3) K^+ , HCO_3^- , OH^- , O_2^- , $\text{OH}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вторая и третья подсистемы относительно слабо влияют друг на друга и на первую подсистему, в то время как внутри каждой подсистемы компоненты влияют друг на друга достаточно сильно. С учетом этого обстоятельства шаг итерационного процесса организован как совокупность трех последовательных внутренних итерационных процессов, в каждом из которых решались уравнения для одной из указанных подсистем. Эти уравнения, линейризованные с помощью метода Ньютона, решаются совместно матричной прогонкой (применялось обобщение скалярной прогонки [42] на случай системы уравнений) с использованием разностной схемы [42]. Такой подход обеспечивает существенную экономию машинного времени и оперативной памяти по сравнению с непосредственным применением матричной прогонки для совместного решения линейризованных уравнений для всей системы примесных компонентов.

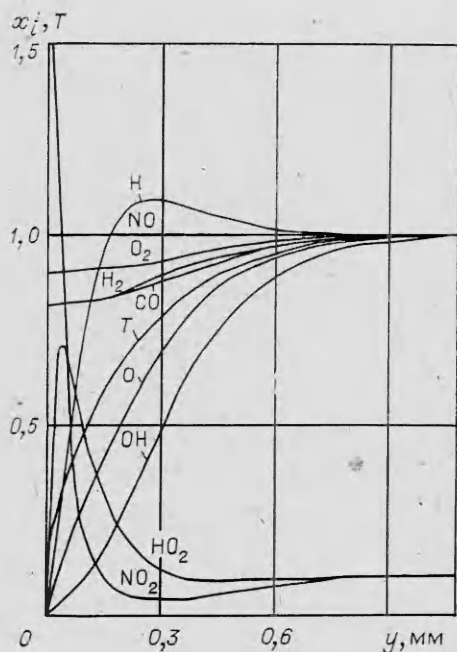
Используемая разностная схема [42] имеет четвертый порядок точности по поперечной координате и третий — по продольной. Шаг разностной сетки по поперечной координате переменный; в частности, он выбирался достаточно малым вблизи поверхности, где градиенты температуры наибольшие и константы скоростей реакций, у которых энергия активации существенно больше тепловой энергии частиц, изменяются очень быстро.

3. Результаты расчетов. Рассмотрим результаты, полученные при применении вышеизложенной математической модели к условиям, характерным для экспериментов с газовой горелкой [43]: сфера или тонкий цилиндр радиуса $R = 0,25$ см, выполненные из платины, обтекаются потоком плазмы продуктов сгорания стехиометрической смеси пропана и воздуха при атмосферном давлении с присадкой поташа (K_2CO_3) со скоростью 5 м/с. Температура смеси в набегающем потоке 2200 К, температура поверхности 400 К. Количество щелочной присадки в набегающем потоке удобно характеризовать заданием концентрации атомов калия $n_{\text{K}\infty}$, поскольку в экспериментах чаще всего измеряют концентрацию атомов щелочного металла [43]; в расчетах принималось $n_{\text{K}\infty} = 10^{13}$ и 10^{16} см $^{-3}$.

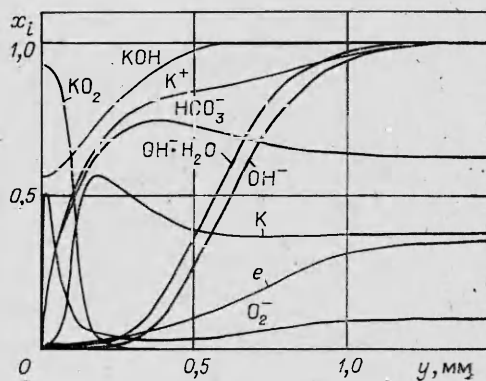
Рассчитанные нормированные распределения мольных долей примесных компонентов на критической линии пограничного слоя на сфере представлены на рис. 1, 2 и 3, 4 для $n_{\text{K}\infty} = 10^{13}$ и 10^{16} см $^{-3}$ соответственно. Мольные доли компонентов нормированы следующим образом: $x_i/x_{i\infty}$ для $i = \text{CO}$, H_2 , O_2 , OH , H , O , NO , OH^- , $\text{OH}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$; $x_{\text{NO}_2}/(x_{\text{NO}_2\infty} \cdot 10)$, $x_{\text{NO}_2}/(x_{\text{NO}_2\infty} \cdot 10)$ (рис. 1); $x_{\text{NO}_2}/(x_{\text{NO}_2\infty} \cdot 10^2)$ (рис. 3); $x_i/x_{\text{KOH}\infty}$ для $i = \text{KOH}$, K , KO_2 ; $x_i/x_{\text{K}^+\infty}$ для $i = \text{K}^+$, HCO_3^- , e ; $x_{\text{O}_2^-}/(x_{\text{O}_2\infty} \cdot 10)$ (рис. 2); $x_{\text{O}_2^-}/x_{\text{O}_2\infty}$ (рис. 4). В табл. 3 приведены значения мольных долей примесных компонентов в набегающем потоке (т. е. их равновесные значения при $p = 10^5$ Па и $T = 2200$ К) для $n_{\text{K}\infty} = 10^{13}$ и 10^{16} см $^{-3}$. На рис. 1 дано также нормированное распределение температуры плазмы T/T_∞ .

Прежде всего из рис. 1—4 видно, что распределения концентраций примесных компонентов в пограничном слое существенно неравновесны. С увеличением концентрации щелочной присадки степень неравновесности в горячей области ($T \geq 1600$ К) уменьшается.

Для нейтральных компонентов этот эффект в основном связан с появлением при больших значениях концентрации присадки нового существенно более быстрого канала для протекания реакции рекомбинации



Р и с. 1



Р и с. 2

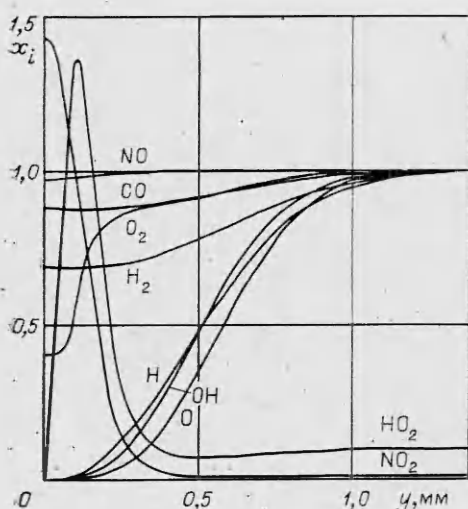
А5 (эта реакция самая медленная среди независимых реакций, определяющих концентрации преобладающих нейтральных примесных компонентов в горячей области), который образует совокупность реакций Б1, Б2. Уменьшение степени неравновесности приводит к значительному падению концентраций химически активных радикалов и, в частности, атомов

Н и гидроксильных групп ОН. Заметим, что реакция Б2, в которой рекомбинируют радикалы ОН, при относительно низких температурах протекает также и по иному каналу, который образует совокупность реакций Б3 и Б4. С другой стороны, указанное изменение в распределениях концентраций радикалов Н и ОН, вызванное увеличением количества присадки, приводит, например, в области температур $T \geq 1500$ К к изменению в распределениях концентраций основных калийсодержащих нейтральных компонентов К и КОН. Это связано с тем, что в данной области температур концентрации К и КОН определяются главным образом реакциями Б1, Б2.

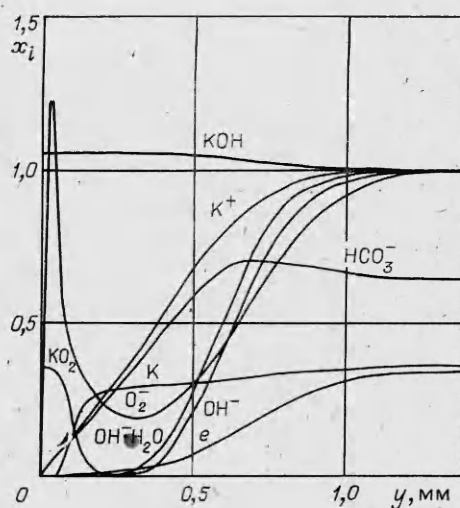
Для ионизованных компонентов указанный эффект обусловлен также увеличением скорости ионизации атомов присадки и электрон-ионной рекомбинации в реакции В1. Из рис. 2, 4 и табл. 3 видно, что в рассмат-

Таблица 3

$n_{K_{\infty}},$ см ⁻³	NO	NO ₂	H ₂	O ₂	OH	H
10 ¹³	1,81·10 ⁻³	3,56·10 ⁻⁷	2,47·10 ⁻³	4,71·10 ⁻³	2,35·10 ⁻³	2,79·10 ⁻⁴
10 ¹⁶	1,91·10 ⁻³	3,96·10 ⁻⁷	2,33·10 ⁻³	5,25·10 ⁻³	2,41·10 ⁻³	2,71·10 ⁻⁴
	O	HO ₂	CO	K	KOH	KO ₂
10 ¹³	1,82·10 ⁻⁴	7,68·10 ⁻⁷	9,97·10 ⁻³	3,00·10 ⁻⁶	8,14·10 ⁻⁶	1,05·10 ⁻⁹
10 ¹⁶	1,93·10 ⁻⁴	8,31·10 ⁻⁷	9,85·10 ⁻³	3,00·10 ⁻³	8,34·10 ⁻³	1,17·10 ⁻⁶
	K ⁺	e	HCO ₃ ⁻	OH ⁻	OH ⁻ ·H ₂ O	O ₂ ⁻
10 ¹³	2,68·10 ⁻⁷	9,53·10 ⁻⁸	1,67·10 ⁻⁷	5,66·10 ⁻⁹	1,03·10 ⁻¹¹	6,33·10 ⁻¹²
10 ¹⁶	8,67·10 ⁻⁶	2,95·10 ⁻⁶	5,54·10 ⁻⁶	1,80·10 ⁻⁷	3,25·10 ⁻¹⁰	2,18·10 ⁻⁹



Р и с. 3



Р и с. 4

риваемой смеси основные носители отрицательного заряда — ионы HCO_3^- и электроны, в то время как ионы O_2^- , OH^- , $\text{OH}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ — промежуточные соединения при конверсии электронов в наиболее стабильные отрицательные ионы HCO_3^- . Расчеты показали, что основной канал конверсии электронов в ионы HCO_3^- образует следующая последовательность реакций: прилипание электронов к O_2 в реакции В9, конверсия нестабильных ионов O_2^- в стабильные ионы OH^- в реакциях В11, В13, последующее преобразование ионов OH^- либо путем захвата молекулами CO_2 в реакции В16, либо через ион $\text{OH}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ в реакциях В17, В18. Образование ионов OH^- идет эффективнее через последовательность реакций В9, В11, а не через прямой канал В10, поскольку прилипание электронов к молекулам O_2 происходит с большей скоростью, чем прилипание к гидроксилу OH ; подобный вывод сделан в [16].

При $n_{\text{K}\infty} = 10^{13} \text{ см}^{-3}$ мольная доля свободных атомов калия во внешней части пограничного слоя в направлении к поверхности не только не уменьшается (как было бы в случае равновесного протекания химических реакций), но, наоборот, увеличивается. Экспериментальное подтверждение и подробное обсуждение этого интересного эффекта приведены в [44].

На рис. 5 и 6 представлены нормированные распределения мольных долей калийсодержащих нейтральных компонентов и основных ионизованных компонентов, а также температуры плазмы на миделевой линии пограничного слоя на сфере (при $x = \pi R/2$) для $n_{\text{K}\infty} = 10^{13}$ и 10^{16} см^{-3} . Из сравнения соответствующих графиков рис. 2 и 5, 4 и 6 видно, что с учетом увеличения в $\sim 1,5$ раза толщины пограничного слоя распределения близки к соответствующим распределениям на критической линии. Увеличение толщины пограничного слоя и, следовательно, гидродинамического времени могло бы привести к некоторому уменьшению степени неравновесности распределений компонентов. В случае $n_{\text{K}\infty} = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ этот эффект, например, для ионизованных компонентов действительно существует, хотя и слабый; для сильно неравновесного течения при $n_{\text{K}\infty} = 10^{13} \text{ см}^{-3}$ он практически не заметен.

Выполнены также расчеты пограничного слоя на цилиндре. Оказалось, что распределения параметров аналогичны соответствующим распределениям в случае сферы и здесь для краткости не приводятся.

Таким образом, применение разработанной модели к данным экспериментальным условиям показало, что течение в пограничном слое охлаждаемого тела, обтекаемого указанной выше смесью, существенно не-

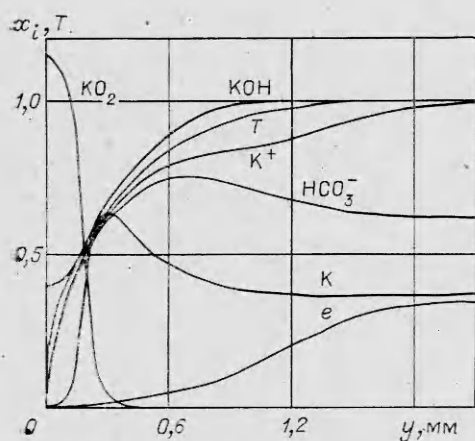


Рис. 5

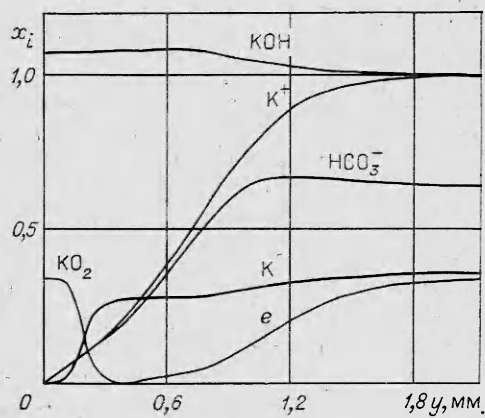


Рис. 6

равновесно. Это дает возможность на основании согласования измеренных и рассчитанных с помощью данной модели концентраций компонентов в пограничном слое около охлаждаемого тела получить информацию о константах скоростей реакций в более широкой области температур, чем при исследовании химической кинетики в пламенах [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Гиршфельдер Д., Кергисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. — М.: ИЛ, 1961.
2. Cohen N., Westberg K. R. Chemical kinetic data sheets for high-temperature chemical reactions. — J. Phys. Chem. Ref. Data, 1983, v. 12, N 3.
3. Warnatz J. Rate coefficients in the C/H/O system. — In: Gardiner W. C. Combustion chemistry. N. Y.: Springer-Verlag, 1984.
4. Evaluated kinetic data for high-temperature reactions. V. 1: Homogeneous gas phase reactions of H₂ — O₂ system/Baulch D. L., Drysdale D. D., Horne D. G., Lloyd A. C. — L.: Butterworths, 1972.
5. Jensen D. E., Jones G. A. Reaction rate coefficients for flame calculations. — Combust. Flame, 1978, v. 32, N 1.
6. Westley F. Table of recommended rate constants for chemical reactions occurring in combustion. — Washington: Gov. Print. off., 1980 (U. S. Dep. of commerce NBS NSRDS-NBS N 67).
7. Howard C. J. Kinetic study of the equilibrium HO₂ + NO ⇌ OH + NO₂ and the thermochemistry of HO₂. — J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, N 23.
8. Palmer H. B., Freund H. The reaction between NO₂ and CO. — Combust. Sci. Technol., 1979, v. 21, N 3—4.
9. Jensen D. E., Jones G. A., Mace A. C. H. Flame inhibition by potassium. — J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, 1979, v. 75, N 10.
10. Husain D., Plane J. M. C. Kinetic investigation of the third-order rate processes between K + O₂ + M by time-resolved atomic resonance absorption spectroscopy. — J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 1982, v. 78, N 8.
11. Jensen D. E. Alkali-metal compounds in oxygen-rich flames: a reinterpretation of experimental results. — J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1982, v. 78, N 9.
12. Ashton A. F., Hayhurst A. N. Kinetics of collisional ionization of alkali metal atoms and recombination of electrons with alkali metal ions in flames. — Combust. Flame, 1973, v. 21, N 1.
13. Биберман Л. М., Воробьев В. С., Якубов И. Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. — М.: Наука, 1982.
14. Смирнов Б. М. Отрицательные ионы. — М.: Атомиздат, 1978.
15. Bates D. R., Mendas I. Rate coefficients for ter-molecular ionic recombination. — Chem. Phys. Lett., 1982, v. 88, N 6.
16. Cousins J. M., Jensen D. E. On the computation of ionization levels in rocket exhaust flames. — Combust. Flame, 1983, v. 52, N 2.
17. Albritton D. L. Ion-neutral reaction-rate constant measured in flow reactors through 1977. — At. Data Nucl. Data Tables, 1978, v. 22, N 1.
18. Ионно-молекулярные реакции в газах/Вирин Л. И., Джагапанян Р. В., Карачевцев Г. В., Потапов В. К., Тальрозе В. Л. — М.: Наука, 1979.
19. Hierl P. M., Paulson J. F. Translational energy dependence of cross sections for reactions of OH·(H₂O)_n with CO₂ and SO₂. — J. Chem. Phys., 1984, v. 80, N 10.
20. Howard C. J., Fehsenfeld F. C., McFarland M. Negative ion-molecule reactions with atomic hydrogen in the gas phase at 296 K. — J. Chem. Phys., 1974, v. 60, N 12.

21. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. (Справ. изд. в 4 х т.)/Гурвич Л. В., Вейд И. В., Медведев В. И. и др.— 3-е изд.— М.: Наука, 1978—1982.
22. Lamoreaux R. H., Hildenbrand D. L. High temperature vaporization behaviour of oxides. 1. Alkali metal binary oxides.— J. Phys. Chem. Ref. Data, 1984, v. 13, N 1.
23. George P., Bock C. W., Trachtman M. An ab initio study of the geometry, energy, and selected force constants for the three planar conformers of carbonic acid, and the bicarbonate ion, and the energy for the reaction $H_2O + CO_2 \rightarrow H_2CO_3$.— J. Comput. Chem., 1982, v. 3, N 3.
24. Смирнов Б. М. Комплексные ионы.— М.: Наука, 1983.
25. Munson R. J. The mobility of alkali ions in water vapor.— Proc. Roy. Soc. London, 1939, v. A172, N 1.
26. Bates D. R. Rate coefficient for ion-dipole orbiting collisions.— Chem. Phys. Lett., 1983, v. 97, N 1.
27. Александров Н. Л. Образование и разрушение ионов O_2^- и NO^- в слабоионизованной низкотемпературной плазме.— В кн.: Химия плазмы. М.: Энергоиздат, 1981, № 8.
28. Кочетов И. В., Шачкин Л. В., Шашков В. М. Прилипание электронов в смесях O_2-CO_2 и O_2-H_2O и его зависимость от электронной температуры.— ЖТФ, 1984, т. 54, № 7.
29. Herbst E. R. A statistical theory of three-body ion-molecule reactions.— J. Chem. Phys., 1979, v. 70, N 5.
30. Raksit A. B., Bohme D. K. An experimental study of the influence of hydration on the reactivity of the hydroxide anion in the gas phase at room temperature.— Can. J. Chem., 1983, v. 61, N 7.
31. Прусова Н. М. Моделирование неравновесных физико-химических процессов при сверхзвуковом течении продуктов сгорания в МГД-генераторе открытого цикла.— ТВТ, 1979, т. 17, № 4.
32. Варгафтик Н. Б., Филиппов Л. П., Тарзиманов А. А., Тоцкий Е. Е. Теплопроводность жидкостей и газов (Справ. данные).— М.: Изд-во стандартов, 1978.
33. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей.— М.: Наука, 1972.
34. Cumbley S. I., Mason E. A. Atom-molecular and molecule-molecule potential and transport integrals for high-temperature species.— Phys. Fluids, 1975, v. 18, N 9.
35. Svehla R. A. Estimated viscosities and thermal conductivities of gases at high temperatures.— NASA Techn. Rept. R — 132, 1962.
36. Таблицы физических величин. Справочник/Под ред. И. К. Кикоина.— М.: Атомиздат, 1976.
37. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Справочник/Под ред. В. П. Глушко.— М.: Наука, 1971—1980.
38. Ashton A. F., Hayhurst A. N. Flame photometric determination of diffusion coefficients.— J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1973, v. 69, N 3.
39. Mason E. A., Viehland E. W. et al. Mobilities of K^+ ions in hot gases.— Phys. Fluids, 1975, v. 18, N 8.
40. Itikawa Y. Momentum-transfer cross sections for electron collisions with atoms and molecules.— At. Data Nucl. Data Tables, 1978, v. 21, N 1.
41. Morrison M. A., Collins L. A., Lam N. F. Theoretical study of low-energy electron- CO_2 scattering.— Chem. Phys. Lett., 1976, v. 42, N 2.
42. Петухов И. В. Численный расчет двумерных течений в пограничном слое.— В кн.: Численные методы решения дифференциальных и интегральных уравнений и квадратурные формулы. М.: Наука, 1964.
43. Васильева И. А., Косов В. Ф. Особенности использования ионных частей зондовых характеристик в потоках продуктов сгорания с легкоионизирующейся щелочной присадкой.— ТВТ, 1981, т. 19, № 5.
44. Benilov M. S., Kosov V. F. et al. Nonequilibrium effects in the boundary layer of the combustion plasma.— Contributed paper of XVII ICPIG, 1985, v. 1, p. 467.

Поступила 13/V 1985 г.

УДК 532.522

НЕСИММЕТРИЧНОЕ СОУДАРЕНИЕ СТРУЙ ИДЕАЛЬНОЙ НЕСЖИМАЕМОЙ ЖИДКОСТИ

Ю. А. Тришин

(Новосибирск)

Задача о соударении струй принадлежит к числу классических. Вопрос о несимметричном соударении струй приобрел особое значение в связи с появлением новых способов обработки металлов посредством энергии взрыва и в первую очередь сварки взрывом [1, 2].