

КИНЕТИКА РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ  
В УДАРНЫХ ВОЛНАХ  
И ОХЛАЖДАЮЩИХСЯ ПОТОКАХ ГАЗОВ

C. A. Лосев  
(Москва)

Для успешного развития релаксационной газодинамики необходимо решить вопрос о том, какими феноменологическими уравнениями можно описать рассматриваемые релаксационные процессы, каковы значения коэффициентов в этих уравнениях и как эти коэффициенты зависят от состояния среды. При этом для механики реагирующих сред важно не столько вскрыть механизм протекающих физико-химических процессов (это является задачей современной химической физики и кинетической теории), сколько знать, как правильно, с достаточной степенью точности и при минимально допустимом числе параметров (коэффициентов) феноменологически описывать рассматриваемые превращения в среде. Конечно, уровень необходимой подробности описания процессов определяется решаемой задачей. Так, при изучении течения в газодинамическом лазере необходимы сведения о заселенности того или иного энергетического уровня; в ряде других задач столь подробное описание не является необходимым.

Рассмотрим под этим углом зрения проблемы феноменологического описания процессов колебательной релаксации и простейших бимолекулярных реакций. Прежде всего следует знать возможности, которыми в настоящее время располагает теория этих явлений. Как известно, в теории эта проблема распадается на несколько частей. Прежде всего необходимо определить результат отдельных столкновений молекул в газе, т. е. решить динамическую задачу столкновения при различных начальных состояниях частиц. Затем требуется провести рассмотрение кинетической задачи определения макроскопических характеристик газовой системы, в которой происходят указанные столкновения. Наконец, на этой основе уже можно получить искомые феноменологические соотношения.

Современное состояние рассматриваемой проблемы применительно к явлениям колебательной релаксации и химических реакций изложено в обзорных работах и монографиях [1—3]. Необходимо констатировать, что теория пока еще не в состоянии дать полное количественное феноменологическое описание этих процессов. Тем не менее развитие теории дало возможность добиться значительных успехов в построении всего здания химической физики. Прежде всего это относится к установлению функциональной зависимости времени колебательной релаксации  $\tau$  и константы скорости реакции  $k$  от температуры. Выражение для  $\tau(T)$

следует из теории Ландау — Теллера [4]

$$\tau(T) = A \exp(-BT^{-n}), \quad (1)$$

а для константы  $k(T)$  в виде соотношения Аррениуса

$$k(T) = A \sqrt{T} \exp(-Q/RT), \quad (2)$$

которое получается с помощью элементарной теории столкновений [5]. По существу вся прикладная химическая физика и тем самым — газодинамика реагирующих сред — основаны на использовании этих фундаментальных соотношений. Конкретные числовые значения фигурирующих в (1) и (2) коэффициентов определяются из экспериментов по ультраакустике, с ударными волнами, разрядами, при горении, лазерном воздействии и т. д. [6—9].

Однако соотношения (1) и (2) являются лишь некоторым приближением к действительности. Так, время колебательной релаксации  $\tau$ , входящее в обычное релаксационное уравнение

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\bar{\varepsilon} - \varepsilon}{\tau} \quad (3)$$

( $\varepsilon$  — колебательная энергия,  $\bar{\varepsilon}$  — значение  $\varepsilon$  в состоянии равновесия), однозначно зависит от температуры лишь в системе молекул — гармонических осцилляторов, либо для любых осцилляторов при очень малом отклонении от равновесия (только в этих условиях справедливо уравнение (3)). Аналогично этому константа скорости реакции  $k$  зависит только от температуры лишь при состоянии, очень близком к равновесию<sup>1</sup>, когда распределение молекул реагентов по скоростям и состояниям внутренней энергии близко к максвелл-больцмановскому. В противном случае  $k$  зависит от времени, т. е. от концентраций реагентов (см. [4], стр. 249). Отмеченный сложный характер зависимости  $\tau$  и  $k$  от макроскопических параметров системы не противоречит экспериментальным результатам, которые описываются соотношениями (1) и (2), поскольку речь идет о величинах следующего порядка малости в сравнении с  $\tau$  и  $k$ , определяемых из (1) и (2). В дальнейшем эти «равновесные» значения времени колебательной релаксации и константы скорости реакции будем обозначать через  $\tau^0$  и  $k^0$  соответственно. Таким образом, реализующиеся в опытах отклонения от (1) и (2) в рассмотренных выше рамках проявляются в виде погрешностей измерений, которые, как известно, в химической кинетике очень велики (иногда считают обычным и допустимым погрешности до порядка величины). Следовательно, причину столь больших погрешностей надо искать не только в недостатках и сложности экспериментальной методики, но и в принципиальном отсутствии учета особенностей изучаемого явления. В большей мере эти погрешности следует считать систематическими, однако часто они выступают как случайные (или рандомизированные), поскольку зависят от большого числа внешних факторов. Итак, до тех пор, пока нас интересуют величины  $\tau$  и  $k$ , зависящие только от температуры, измеряемые в таких допущениях и используемые в газодинамических расчетах, константы всегда будут отягощены погрешностями, связанными с зависимостью этих констант от степени и характера отклонения от равновесия, начальных условий и т. п.

В ряде случаев при решении многих (особенно прикладных) задач релаксационной газодинамики такую точность в знании кинетических констант можно считать достаточной, поскольку недостаток точ-

<sup>1</sup> Строго говоря, эта зависимость верна для  $\tau$  и  $k$  только в состоянии полного равновесия, где эти кинетические характеристики теряют практический смысл (для гармонических осцилляторов  $\tau(T)$  существует на любой стадии процесса).

ности, связанный с использованием соотношений типа (1) и (2), компенсируется упрощением кинетической задачи, в которой фигурирует лишь один феноменологический параметр — температура. Однако в газодинамике часто возникают задачи, требующие более точного и детального описания состояния среды, например, в сильных ударных волнах, газодинамических лазерах, при некоторых течениях в соплах, струях и др. Казалось бы, что развитие мощных ЭВМ может обеспечить решение кинетических задач значительной сложности; однако практическая возможность таких расчетов во многих случаях ограничивается отсутствием конкретных сведений о вероятностях переходов. По существу на ЭВМ в настоящее время возможно решение лишь «модельных» задач, решающих в определенной мере «внутренние» проблемы современной кинетической теории.

В условиях, когда необходима повышенная точность в определении величин  $\tau$  и  $k$ , приходится учитывать отклонение от упрощенных моделей, приводящих к выражениям Ландау — Теллера для  $\tau$  и Аррениуса для  $k$ . Для процесса колебательной релаксации это означает учет ангармоничности и пересмотр уравнения (3), для диссоциации и других химических реакций — учет зависимости константы скорости реакции от нарушения равновесия по внутренним степеням свободы реагирующих молекул. Укажем здесь самые простые поправки к величинам  $\tau$  и  $k$ , которые теперь уже не могут следовать соотношениям (1) и (2).

При описании колебательной релаксации такая поправка получается при рассмотрении лишь одноквантовых переходов, вероятности которых учитывают ангармоничность дополнительным множителем  $\gamma^k$ , где  $k$  — номер колебательного уровня,  $\gamma = \exp(-4\chi\epsilon)$  ( $\chi$  — известный параметр адиабатической теории колебательной релаксации (см., например, [6]),  $\epsilon$  — параметр ангармоничности,  $\epsilon = \theta/4D$ ,  $\theta$  — характеристическая колебательная температура,  $D$  — энергия диссоциации в градусах). При этом, как и прежде, предполагается наличие текущего (эволюционирующего) больцмановского распределения молекул по колебательным уровням с текущим значением колебательной температуры  $T_k$ . Тогда величину  $\tau$  удается выразить в виде явной зависимости от поступательной и колебательной температуры [10]

$$\tau = \tau^0 \left[ \frac{1 - \gamma \exp(-\theta/T_k)}{1 - \exp(-\theta/T_k)} \right]^2, \quad (4)$$

где  $\tau^0$  — значение системы гармонических осцилляторов (1). В более общем случае подобная поправка не столь проста [1].

Зависимость  $\tau(T, T_k)$  в виде соотношения типа (4) наиболее четко проявляется в опытах с сильными ударными волнами. Так, в почти изотермических условиях смеси  $O_2$  — Аг при  $T = 6000^\circ K$  величина  $\tau$  уменьшается в 2—3 раза в процессе колебательного возбуждения по мере увеличения колебательной температуры [10]. Фигурирующая в (4) величина  $\gamma$  зависит от поступательной температуры:

$$\gamma = A' \exp(B'T^{-k}). \quad (5)$$

Знание параметров  $A'$  и  $B'$  позволяет дать замкнутое описание релаксирующей системы. Для релаксации колебаний молекулярного азота в диапазоне от 5 до 17 тысяч градусов в [11] получены значения  $A' = 1,0 \pm 0,08$ ,  $B' = 8,5$ . При этом, согласно соотношению (1),  $\tau^0 = 1,36 \times 10^{3,0 \pm 0,15} \exp(130T^{-1})$  мкс (для нормальной плотности газа). Величина  $\gamma$  несколько уменьшается с увеличением температуры; тем не менее роль ангармоничности с ростом температуры, как видно из (4), становится более значительной. При высоких температурах значение  $\tau$  в процессе релаксации уменьшается более чем на порядок величины, а при  $T \approx 0$  изменение  $\tau$  не столь значительно.

Результаты исследования колебательной дезактивации двухатомных молекул в охлажддающихся потоках газа

Авторы	Исследуемый газ	Метод измерения	Характер потока	$T, ^\circ\text{K}$	$p, \text{ атм}$	$\tau_\text{в} / \tau_\Delta$
Герл, Холл, Руссо, [24]	100% N <sub>2</sub>	Обращение линий натрия	Сопло	2800—4600	24—82	15
Холл, Руссо [25]	100% N <sub>2</sub>	То же	»	2800—4600	24—82	70
Холл, Руссо [25]	5% CO+95% Ar	»	»	3600—5200	45	$\leqslant 10^2$
Руссо [26]	5% CO+95% Ar	ИК-излучение	»	3600—5200	45	$10^3$
Холбек, Вудли [25]	100% Na <sub>2</sub>	Обращение линий натрия	Нестационарная волна разрежения	2500—2800	8	15
Холбек, Вудли [25]	100% CO	То же	Гор же	2500—2800	8	$\sim 1$
Холбек, Вудли [25]	100% O <sub>2</sub>	»	»	2500—2800	8	$\sim 10^{-1}$
Розенберг, Тейлор, Тир [13]	100% CO	ИК-излучение	Сопло	до 1400	15	5
Руссо, Уарт [25]	5% CO+95% N <sub>2</sub>	Обращение ИК-полос	»	2800—4000	до 50	$\leqslant 10^2$ (CO—N <sub>2</sub> -обмен)
Блом, Пратт [27]	100% CO	То же	Поток Прандтля — Майера	1200—2000	—	3
Тир, Тейлор, Розенберг [28]	5% CO+95% N <sub>2</sub>	ИК-излучение	Сопло	2000—3000	6—10	<5
Макларен, Эпплтон [25]	0,5% CO+99,5% Ar	»	Нестационарное расширение	2600—4600	0,5—2,5	$\sim 1$
Макаров, Шаталов [14]	100% O <sub>2</sub>	УФ-поглощение	Сопло	2260; 2560	3,7; 7,4	$\sim 1$

В последнее время большую актуальность приобрело исследование колебательной дезактивации в охлаждающемся потоке (см. таблицу). В целом ряде работ (см., например, обзор [12]) утверждалось, что время колебательной дезактивации  $\tau_d$  в таких потоках иногда существенно (более чем на порядок величины) меньше, чем время колебательного возбуждения  $\tau_v$  в ударной волне (при одной и той же поступательной температуре). Однако, согласно (4), различие между  $\tau_d$  и  $\tau_v$  не может быть столь значительным. Эксперименты, выполненные за последние годы, подтвердили эту точку зрения на примере молекул окиси углерода [13] и кислорода [14]. Проведенный в [15] пересмотр ранних результатов измерений в азоте привел к таким же выводам. В настоящее время в первом приближении можно считать, что  $\tau_d \approx \tau_v$ .

Перейдем к рассмотрению химических реакций. Уже предсказывалась зависимость константы скорости диссоциации  $k$  от колебательного состояния молекул [16—20], однако только в последнее время появились экспериментальные работы, решающие проблему количественного описания такого процесса на примере молекул иода, брома, кислорода, окиси углерода и азота. Это стало возможным вследствие одновременного измерения ряда параметров реагирующей системы. В [21] изучена кинетика диссоциации молекулярного иода в сильной ударной волне путем одновременного измерения поступательной и колебательной температуры и плотности газа; авторы [11] одновременно с регистрацией концентрации колебательно-возбужденного молекулярного азота следили за концентрацией атомарного азота, появляющегося в процессе диссоциации. В этих работах подтверждена возможность использования предложенного в [16—20] соотношения для константы скорости реакции, учитывающего зависимость от колебательной температуры  $T_k$  в виде

$$k(T, T_k) = k^0(T) \frac{T}{T_k} e^{-\frac{E^*}{R} \left( \frac{1}{T_k} - \frac{1}{T} \right)}, \quad (5)$$

где  $E^*$  — средняя энергия колебаний, теряемая при диссоциации молекул. В первом приближении

$$E^* = D - \beta RT.$$

Параметр  $\beta$  для процесса диссоциации обычно близок к единице; в опытах по изучению диссоциации азота оказалось, что экспериментальные результаты хорошо описываются формулой (5) при  $\beta = 3$  [11]. При этом для  $k^0(T)$  справедливо простое соотношение Аррениуса (2).

Для описания процесса колебательной релаксации в химически реагирующем газе в дополнение к обычным уравнениям химической кинетики необходимо вместо (3) записать уравнение [1, 6, 22]

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\bar{\varepsilon} - \varepsilon}{\tau} + (E^* - \varepsilon) \frac{1}{n} \frac{dn}{dt},$$

где  $n$  — концентрация реагирующих молекул. Здесь величина  $E^*$  также имеет смысл средней энергии, теряемой при распаде молекул или приобретаемой при их образовании. К сожалению, значение  $E^*$  помимо указанного выше случая термической диссоциации простейших двухатомных молекул в какой-то мере известно лишь для очень небольшого числа реакций (в основном протекающих в химических лазерах на колебательных переходах). Несомненно, что для определения значений  $E^*$  необходимы экспериментальные исследования. Большую актуальность представляет решение этой задачи для разработки лазеров с дополнительной накачкой за счет рекомбинации [23].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов и др. УФН, 1972, **108**, 4, 655.
2. Е. Е. Никитин. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М., «Химия», 1970.
3. Кинетические процессы в газах и плазме. Под ред. А. Хохштима. М., Атомиздат, 1972.
4. L. Landau, E. Teller. Phys. Zs. Sowjetunion, 1936, **10**, 34.
5. Р. Фаулер, Э. Гуггенгейм. Статистическая термодинамика. М., ИЛ, 1949.
6. Е. В. Ступченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., «Наука», 1965.
7. R. C. Millikan, D. R. White. J. Chem. Phys., 1963, **39**, 3209.
8. R. L. Taylor, S. Bitterman. Rew. Modern Phys., 1969, **41**, 1, 26.
9. В. Н. Кондратьев. Константы скорости газофазных реакций. Справочник. М., «Наука», 1970.
10. С. А. Лосев, О. П. Шаталов, М. С. Яловик. Докл. АН СССР, 1970, **195**, 3, 585.
11. М. С. Яловик, С. А. Лосев. Тр. Института механики МГУ, № 18, 1972.
12. I. Hurre. Shock Tube Research. Proc. VIII Intern. Shock Tube Symp., London, 1971.
13. C. W. von Rosenberg, R. Taylor, J. Teague. J. Chem. Phys., 1971, **54**, 5, 1974.
14. В. Н. Макаров, О. П. Шаталов. Изв. АН СССР, МЖГ, 1973, 4.
15. J. R. Mac Donald. J. Chem. Phys., 1972, **57**, 2, 1016.
16. P. Hammeling, J. Teague, B. Kivel. Phys. Fluids, 1959, **2**, 4, 422.
17. С. А. Лосев, Н. А. Генералов. Докл. АН СССР, 1961, **141**, 1072.
18. Р. V. Maggop, C. E. Treapog. Phys. Fluids, 1963, **6**, 9, 1215.
19. Н. М. Кузнецов. Докл. АН СССР, 1965, **164**, 5, 1097.
20. А. И. Осипов. Теор. и эксп. химия, 1966, **2**, 5, 649.
21. В. Я. Овечкин. Канд. дис., Физический ф-т МГУ, 1971.
22. Н. М. Кузнецов. Теплофиз. выс. темп., 1966, **4**, 282.
23. А. С. Бирюков, Б. Ф. Гордиец, Л. А. Шелепин. Кр. сообщ. физ., 1971, **6**, 13.
24. I. R. Hurre, A. L. Russo, J. G. Hall. J. Chem. Phys., 1964, **40**, 8, 2076.
25. T. I. McLaren, J. Arrellton. J. Chem. Phys., 1970, **53**, 7, 2850.
26. A. L. Russo. J. Chem. Phys., 1967, **47**, 5001.
27. A. P. Blom, N. H. Pratt. Nature, 1969, **233**, 1052.
28. J. D. Teague, R. L. Taylor, C. W. von Rosenberg. Nature, 1970, **225**, 240.

УДК 533.6.011.55

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГИПЕРЗВУКОВОГО ОБТЕКАНИЯ ЗАТУПЛЕННЫХ КОНУСОВ ВЯЗКИМ ГАЗОМ С УЧЕТОМ РЕАЛЬНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Ю. П. Головачев, Ф. Д. Попов

(Ленинград)

Обтекание затупленных удлиненных тел в условиях входа в атмосферу Земли исследовалось в [1—4]. В этих работах использовалась модель невязкого газа и, следовательно, не определялись значения конвективного теплового потока и напряжения трения на поверхности тела. Ниже рассматривается обтекание сферически затупленных конусов при одновременном учете вязкости, диффузии, теплопроводности и радиационного переноса энергии. Газ считается находящимся в состоянии локального термодинамического равновесия при бинарном характере диффузии в ударном слое. Течение описывается упрощенными уравнениями Навье—Стокса, включающими в себя все члены уравнений движения невязкого газа и уравнений пограничного слоя [5]. В рассматриваемых условиях учет излучения сводится к включению в уравнение энергии дивергенции вектора лучистого теплового потока.