

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ВОЗДУХЕ

В. Н. Макаров

Институт механики МГУ,  
119899 Москва

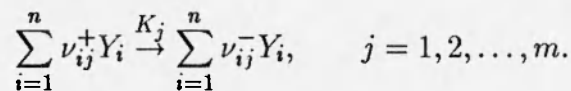
При высоких температурах (несколько десятков тысяч градусов) кинетика физико-химических процессов в воздухе характеризуется одновременным протеканием колебательной релаксации и диссоциации молекул  $N_2$  и  $O_2$ . Такие условия соответствуют, в частности, сильным ударным волнам в воздухе, образующимся в носовой части летательного аппарата, входящего в плотные слои атмосферы.

Для правильного определения кинетических и газодинамических характеристик газа необходимо уравнения газовой динамики интегрировать совместно с уравнениями химической кинетики и колебательной релаксации с учетом их взаимного влияния.

В настоящей работе предложены данные о константах скоростей кинетики физико-химических процессов в воздухе, аппроксимированные до высоких температур (до 100000 К). С использованием модели двухтемпературной диссоциации молекул  $N_2$  и  $O_2$  проведен расчет за ударной волной, распространяющейся в атмосфере на высоте 70 км.

Рассматривается задача упрощения сложной системы, описывающей кинетику физико-химических процессов в газе. Предложен алгоритм, позволяющий выделить ведущие процессы из системы, учитывающей большое количество физико-химических стадий. Основой алгоритма является построение иерархии стадий сложного физико-химического процесса в результате сопоставления скоростей отдельных процессов. Работоспособность алгоритма была продемонстрирована для определения механизма ведущих процессов в воздухе при высоких температурах (несколько тысяч градусов). Показана возможность значительного упрощения механизма физико-химических процессов, происходящих в газе.

**1. Кинетические уравнения.** Предположим, что газ состоит из  $n$  компонентов, которые участвуют в  $m$  реакциях типа



Здесь  $K_j$  — константа скорости прямой реакции;  $\nu_{ij}^+$ ,  $\nu_{ij}^-$  — стехиометрические коэффициенты;  $Y_i$  — исходные вещества и продукты реакции. Аналогичным образом записывается обратная реакция с константой скорости  $K_{-j}$ . Если для определения концентраций данного вещества использовать мольно-массовые концентрации  $c_i = N_i / (N_A \rho)$ , то феноменологические уравнения химической кинетики имеют вид

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{\rho} \sum_{j=1}^m K_j (\nu_{ij}^- - \nu_{ij}^+) \prod_{k=1}^n (\rho c_k)^{\nu_{jk}^+},$$

где  $i = 1, 2, \dots, n$ ;  $t$  — время;  $N_i$  — концентрации частиц,  $см^3$ ;  $\tilde{N}_A$  — число Авогадро;  $\rho$  — плотность газовой смеси.

Уравнения релаксации для колебательной энергии будем использовать при следующих предположениях:

- каждый тип колебаний моделируется гармоническим осциллятором,
- внутри каждой моды обмен энергией происходит намного быстрее, чем межмодовый  $VV'$ -обмен, колебательно-поступательный  $VT$ -обмен и химические реакции,
- вращательные степени свободы находятся в равновесии с поступательными степенями свободы,
- сохраняется максвелловское распределение по поступательным степеням свободы.

Система релаксационных уравнений для колебательной энергии записывается относительно  $e_i = [\exp(\Theta_i/T_{Vi}) - 1]^{-1}$  — среднего числа колебательных квантов  $i$ -го типа в расчете на одну молекулу ( $\Theta_i$  — характеристическая колебательная температура,  $T_{Vi}$  — колебательная температура) [1]:

$$de_i/dt = Q_{VT}^i + Q_{VV'}^i + Q_{CV}^i.$$

Здесь первое слагаемое учитывает колебательно-поступательный  $VT$ -обмен, второе — межмодовый  $VV'$ -обмен, третье — изменение колебательной энергии за счет химических реакций с участием колебательно-возбужденных молекул ( $CV$ -процесс). Слагаемые  $Q_{VT}^i$ ,  $Q_{VV'}^i$  можно представить в виде

$$Q_{VT}^i = \frac{e_i^0 - e_i}{\tau_i}, \quad \tau_i = \left[ \sum_{j=1}^n \frac{c_j}{\tau_{ij} \sum_k c_k} \right]^{-1},$$

$$Q_{VV'}^i = k_{im} [e_m(e_i + 1) \exp(\Theta_m/T - \Theta_i/T) - e_i(e_m + 1)],$$

где  $e_i^0$  — равновесное значение колебательной энергии  $e_i$  при  $T_{Vi} = T$ ;  $\tau_{ij}$  — время колебательной релаксации моды  $i$  при столкновении с молекулами типа  $j$ ;  $k_{im}$  — константа скорости  $VV'$ -обмена между молекулами (модами)  $i$  и  $m$ ;  $\Theta_i$ ,  $\Theta_m$  — соответствующие характеристические колебательные температуры; выражение  $Q_{VV'}^i$  записано для одноквантового обмена между молекулами, а для многоквантового обмена вид  $Q_{VV'}^i$  несколько усложняется [2].

Изменение колебательной энергии  $e_i$   $i$ -го типа колебаний в  $j$ -й молекуле в результате протекания химических реакций учитывается слагаемым  $Q_{CV}^i$  [1]:

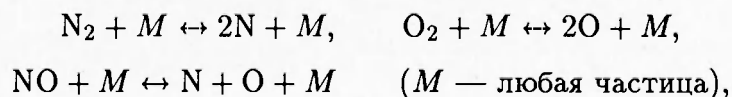
$$Q_{CV}^i = \frac{1}{\rho c_j} \sum_{k=1}^m (\nu_{jk}^- - \nu_{jk}^+) (e_{ik}^* - e_i) S_k. \quad (1.1)$$

Здесь  $S_k$  — скорость  $k$ -й химической реакции;  $e_{ik}^*$  — среднее значение колебательной энергии, теряемой (или приобретаемой) модой типа  $i$  при каждом акте химической реакции типа  $k$ .

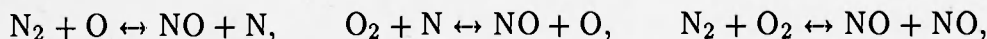
Для движущегося газа уравнения кинетики необходимо интегрировать с уравнениями газовой динамики.

**2. Константы скоростей процессов в воздухе.** Основными процессами в высокотемпературном воздухе являются:

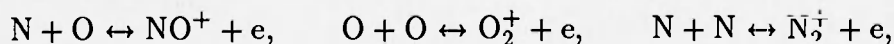
- диссоциация и рекомбинация молекул  $N_2$ ,  $O_2$  и  $NO$



— обменные реакции



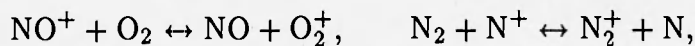
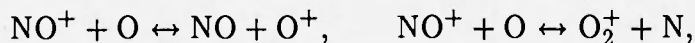
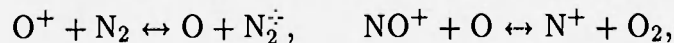
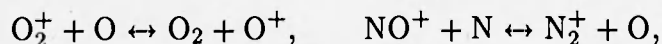
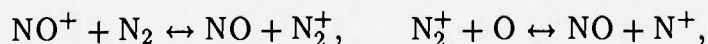
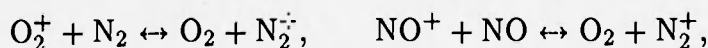
— реакции ассоциативной ионизации



— процессы ионизации электронным ударом



— реакции перезарядки и ионно-молекулярные реакции



— излучение при столкновении с электроном



— излучение возбужденных молекул,

—  $VT$ -обмен молекул  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$ ,

—  $VV'$ -обмен между парами молекул  $\text{N}_2\text{-O}_2$ ,  $\text{O}_2\text{-NO}$ ,  $\text{N}_2\text{-NO}$ ,

а также  $CV$ -процесс, который мы учитывали для диссоциации и рекомбинации молекул  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$  и для обменной реакции  $\text{N}_2 + \text{O} \leftrightarrow \text{NO} + \text{N}$  (см. обсуждение в [1]).

Полный перечень учитываемых процессов и констант скоростей дан в [1]. В дополнение к [1] здесь приводим результаты аппроксимации времен колебательной релаксации молекул  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$  в интервале температур от 200 до 100000 К (табл. 1). Данные констант скоростей химических реакций нами аппроксимированы аррениусовской зависимостью как для прямых, так и для обратных реакций (табл. 2). Здесь также приводятся значения однотемпературных констант скоростей реакций диссоциации и рекомбинации молекул  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{NO}$ , рекомендуемые системой АВОГАДРО.

Для реакций с участием электронов при вычислении константы скорости реакции  $K_j$  в качестве аргумента необходимо подставлять электронную температуру  $T_e$ . При расчетах полагали, что  $T_e = T_V$  (точнее,  $T_e = \xi_1 T_{V1} + \xi_2 T_{V2}$ ,  $\xi_i$ ,  $T_{Vi}$  — молярные доли и колебательные температуры молекул  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$ ) из-за большой эффективности механизма электронно-колебательного обмена [2].

Для получения выражения времен  $VT$ - и  $VV'$ -релаксаций аппроксимируемое выражение для  $\tau$  имеет вид

$$\tau = A(T/10000)^n \exp(Bt + ct^2 + d/T), \quad \text{мкс} \cdot \text{атм}, \quad (2.1)$$

Таблица 1

Процесс	$M$	$A$	$n$	$B$	$c$	$d$	$\Delta\tau$	Литература
VT: $N_2(v) + M \rightarrow$ $\rightarrow N_2 + M$		$1,03 \cdot 10^{-7}$	2,79	358,9	-173,0	-692	0,12	[4, 6]
	$N_2$	$2,42 \cdot 10^{-6}$	2,06	281,9	—	—	0,15	
		$7,6 \cdot 10^{-11}$	4,56	480,1	283,3	-4929	0,16	[4]
	$O_2$	$1,59 \cdot 10^{-7}$	2,60	321,4	—	—	0,35	
		$1,2 \cdot 10^{-11}$	4,92	537,7	-194,6	-3489	0,16	[4]
	NO	$1,63 \cdot 10^{-7}$	2,60	319,2	—	—	0,35	
		$1,20 \cdot 10^{-8}$	3,44	339,4	804,4	-6350	0,18	[4]
	N	$1,03 \cdot 10^{-7}$	3,00	306,7	—	—	0,29	
		$1,4 \cdot 10^{-10}$	4,33	473,5	-102,7	-3752	0,16	[4]
	O	$1,28 \cdot 10^{-6}$	2,09	267,4	—	—	0,35	
	$5,22 \cdot 10^{-9}$	0,59	32,4	773,0	-2866	0,14	[7]	
O	$3,63 \cdot 10^{-9}$	0,39	76,3	—	—	0,29		
e	$9,8 \cdot 10^{-19}$	5,83	63,7					
VT: $O_2(v) + M \rightarrow$ $\rightarrow O_2 + M$		$4,9 \cdot 10^{-10}$	4,81	403,1	310,4	-5330	0,1	[4]
	$N_2$	$2,14 \cdot 10^{-6}$	2,64	230,2	—	—	0,32	
		$8,6 \cdot 10^{-10}$	4,87	383,8	554,0	-6056	0,09	[4]
	$O_2$	$1,41 \cdot 10^{-6}$	2,88	241,9	—	—	0,32	
		$3,68 \cdot 10^{-8}$	3,96	311,2	494,8	-4479	0,03	[5]
	$O_2$	$3,14 \cdot 10^{-6}$	2,73	231,7	—	—	0,17	
		$1,9 \cdot 10^{-11}$	5,45	496,1	-292,2	-3748	0,13	[4]
	NO	$1,57 \cdot 10^{-6}$	2,69	235,7	—	—	0,37	
		$4,00 \cdot 10^{-9}$	4,48	359,7	246,6	-4750	0,12	[4]
	N	$8,50 \cdot 10^{-6}$	2,52	199,4	—	—	0,3	
	$8,7 \cdot 10^{-10}$	5,12	354,9	1029,0	-8502	0,11	[4]	
O	$2,20 \cdot 10^{-6}$	2,88	222,4	—	—	0,41		
	$2,80 \cdot 10^{-7}$	1,01	-161,7	2617,0	-8918	0,15	[8]	
O	$8,6 \cdot 10^{-11}$	2,41	117,1	—	—	0,16		
VV': $N_2 - O_2$		$6,51 \cdot 10^{-2}$	-0,77	64,5	—	—		[9]
$N_2 - NO$		$8,51 \cdot 10^{-3}$	0,5	69,0	—	—		[9]
$NO - O_2$		$9,73 \cdot 10^{-3}$	0,5	48,0	—	—		[9]

Примечание. В разделе литература приведены ссылки по измерению времен VT- и VV'-релаксации, использованные при аппроксимации выражением (2.1).

где  $t = T^{-1/3}$ ;  $A, n, B, c, d$  — аппроксимирующие коэффициенты. При низких температурах ( $T < 10000$  К) требовалось, чтобы выражение для  $\tau$  описывало известные экспериментальные результаты, а при высоких температурах — SSH-теорию [3].

Конкретные значения коэффициентов  $A, n, B, c, d$  были определены в результате минимизации разницы между кривой (2.1), с одной стороны, и экспериментом и SSH-теорией, с другой. Результаты такой аппроксимации приведены в табл. 1 для интервала температур от 200 до 100000 К, где  $M$  — партнер по столкновению для VT-процессов,  $\Delta\tau$  — среднее отклонение аппроксимирующей кривой от данных эксперимента и SSH-теории. Для каждого конкретного  $M$  приближение выражением (2.1) проводилось в двух вариантах: по пяти параметрам ( $A, n, B, c, d$ ) и по трем параметрам ( $A, n, B$ ). В качестве экспериментальных данных по значениям  $\tau$  при низких температурах брались известные обобщенные результаты Уайта — Милликена [4]. Для релаксации  $N_2$  и  $O_2$  при столкновении с атомами O в табл. 1 также приведены результаты аппроксимации, когда были взяты экспериментальные данные работ [7, 8]. Для релаксации  $N_2(v) + N_2, O_2(v) + O_2$  использовались экспериментальные результаты [5, 6]. Времена VV'-обмена для пар  $N_2 - NO, NO - O_2$  взяты из [9].

Таблица 2

Реакция	$K_j$			$K_{-j}$			M
	lg A	n	$E_a$ , ккал моль	lg A	n	$E_a$ , ккал моль	
$N + N + M \rightarrow N_2 + M$	21,217	-1,80	2,142	22,98	-1,92	224,93	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , NO N <sub>2</sub> <sup>+</sup> , O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , NO <sup>+</sup> N, O, N <sup>+</sup> , O <sup>+</sup> e
	20,222	-1,40	0,556	22,29	-1,60	224,93	
	18,914	-1,35	0,213	19,908	-1,28	224,93	
$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	19,723	-1,46	0,841	19,38	-1,09	118,0	O <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> <sup>+</sup> N <sub>2</sub> , NO, N <sub>2</sub> <sup>+</sup> , NO <sup>+</sup> N, O, N <sup>+</sup> , O <sup>+</sup> e
	16,38	-0,69	-0,66	19,38	-1,09	118,0	
	16,38	-0,69	-0,66	19,896	-1,09	118,0	
	-28,39	8,47	21,094	-25,0	7,9	140,6	
$N + O + M \rightarrow NO + M$	16,81	-0,5	0	15,72	0	149,68	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> <sup>+</sup> , O <sub>2</sub> <sup>+</sup> NO, N, O NO <sup>+</sup> , N <sup>+</sup> , O <sup>+</sup> e
	16,81	-0,5	0	16,86	0	149,68	
	8,207	1,58	5,297	9,67	1,355	156,04	e
$N_2 + O_2 \rightarrow NO + NO$	12,85	0	110,51	11,233	0,09	66,64	
$N_2 + O \rightarrow NO + N$	13,833	0	75,506	13,279	0	0	
$O_2 + N \rightarrow NO + O$	9,806	1,0	6,259	9,749	1,0	41,37	
$N + O \rightarrow NO^+ + e$	7,193	1,43	61,883	18,14	-0,45	0,117	
$N + N \rightarrow N_2^+ + e$	8,196	1,38	131,74	20,26	-0,93	0,39	
$O + O \rightarrow O_2^+ + e$	9,384	0,87	157,4	22,59	-1,62	0,08	
$N + e \rightarrow N^+ + 2e$	13,255	0,6	335,35	19,417	-0,5	-13,24	
$O + e \rightarrow O^+ + 2e$	12,716	0,68	313,91	22,0	-1,04	-9,03	
$O + N^+ \rightarrow O^+ + N$	5,53	1,58	0	8,667	0,96	24,213	
$NO + e \rightarrow NO^+ + e$	23,81	-1,68	213,34	33,292	-3,34	0,832	
$N_2 + e \rightarrow N_2^+ + e$	-7,66	5,04	359,33	5,176	2,56	4,862	
$O_2 + e \rightarrow O_2^+ + e$	-13,0	6,02	278,48	-2,027	3,84	6,912	
$O_2^+ + N_2 \rightarrow O_2 + N_2^+$	12,996	0	80,871	14,158	-0,44	0,755	
$NO^+ + N_2 \rightarrow NO + N_2^+$	15,58	0	145,51	17,167	-0,72	1,522	
$O_2^+ + N \rightarrow O_2 + N^+$	13,94	0,14	56,828	10,196	0,98	-4,035	
$O_2^+ + O \rightarrow O_2 + O^+$	12,602	-0,09	35,766	11,993	0,13	-0,884	
$O^+ + N_2 \rightarrow O + N_2^+$	11,954	0,36	45,303	13,714	-0,3	1,84	
$NO^+ + O \rightarrow NO + O^+$	13,26	0	99,608	13,083	-0,06	-0,914	
$NO^+ + O_2 \rightarrow NO + O_2^+$	13,38	0,41	64,778	13,809	0,13	0,906	
$NO^+ + NO \rightarrow N_2 + O_2^+$	8,511	0	23,739	10,556	-0,37	3,747	
$NO^+ + NO \rightarrow O_2 + N_2^+$	11,041	0	102,39	14,246	-0,81	2,283	
$N_2^+ + O \rightarrow NO + N^+$	14,26	0	51,189	9,827	1,0	-3,962	
$NO^+ + N \rightarrow N_2 + O^+$	13,53	-1,08	25,434	12,883	-0,85	-0,688	
$NO^+ + N \rightarrow N_2^+ + O$	13,86	0	70,539	14,978	-0,43	0,951	
$NO^+ + O \rightarrow N^+ + O_2$	12,0	0,5	153,4	10,771	0,68	-1,858	
$NO^+ + O \rightarrow O_2^+ + N$	12,89	0,29	96,568	15,405	-0,37	2,176	
$N_2 + N^+ \rightarrow N_2^+ + N$	12,0	0,5	24,241	17,137	-0,83	6,058	
$O^+ + e \rightarrow O + h\nu$	11,029	-0,52	0				
$N^+ + e \rightarrow N + h\nu$	11,029	-0,52	0				

Примечания.  $K_j = AT^n \exp(-E_a/RT)$ , где  $R = 0,001987$  ккал/(моль·К). Для реакций с участием электронов при вычислении константы скорости в качестве температуры необходимо брать электронную температуру  $T_e$ . Последние две реакции в таблице, связанные с излучением, взяты из работы [11].

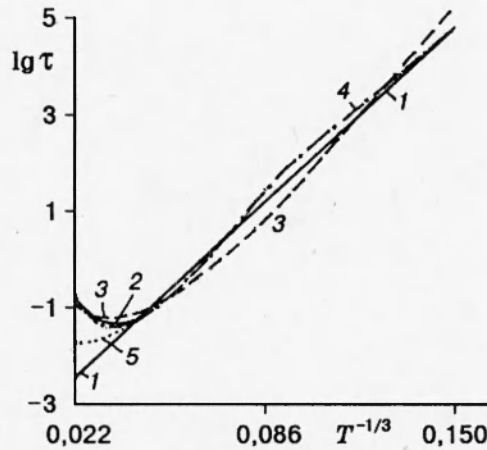


Рис. 1

На рис. 1 для сравнения полученных результатов приведены значения времени колебательной релаксации молекул  $O_2(v)$  при столкновении с  $N_2$  (мкс-атм). Здесь 1 — расчет по формуле Уайта — Милликена, 2 — результаты [1] при  $T > 10000$  К, 3 — аппроксимация выражением (2.1) с параметрами  $A, n, B$ , 4 — аппроксимация с параметрами  $A, n, B, c, d$ , 5 — предлагаемое Парком время релаксации  $\tau = \tau_M + \tau_c$ , где  $\tau_M$  — время релаксации, вычисляемое по формуле Уайта — Милликена,  $\tau_c$  — среднее время свободного пробега [10].

При высоких температурах колебательная релаксация  $N_2$  может происходить при столкновении с электроном и заряженными частицами  $N_2^+, O_2^+, NO^+, N^+, O^+$ . В этих условиях влиянием притяжения столкновения с заряженными частицами можно пренебречь и полагать эффективность заряженных частиц такой же, как и для нейтральных частиц. Роль заряженных частиц в  $VT$ -релаксации молекул  $O_2$  пренебрежимо мала, поскольку к моменту появления ионов и электронов концентрация  $O_2$  близка к нулю.

При незавершенной колебательной релаксации константа скорости диссоциации будет зависеть, помимо поступательной температуры  $T$ , и от колебательной температуры  $T_V$ . Согласно  $\beta$ -модели, константу скорости диссоциации представим в виде [6]

$$K(T, T_V) = K^0(T) \frac{1 - \exp(-\Theta/T_V)}{1 - \exp(-\Theta/T)} \exp[-(D - \beta T)(1/T_V - 1/T)],$$

где  $K^0(T)$  — равновесное значение константы скорости диссоциации в двухтемпературном газе;  $D$  — энергия диссоциации. Выражение  $e_{ik}^*$ , входящее в (1.1) для реакции диссоциации, имеет вид  $e_{ik}^* = (D - \beta T)/\Theta$ .

При низких температурах  $\beta$ -модель с постоянным значением хорошо описывает данные эксперимента:  $\beta = 1,5$  (для молекул  $O_2$ ) и  $\beta = 3,0$  (для молекул  $N_2$ ) [5, 6]. Однако при высоких температурах ( $T > D/\beta$ )  $\beta$ -модель с постоянным значением  $\beta$  не может удовлетворительно описывать систему. В частности, учет  $CV$ -процесса в уравнениях колебательной релаксации приводит при численных расчетах к неправильным значениям колебательных температур  $T_V$ ; из-за отрицательных значений  $e_{ik}^*$ . В связи с этим нами была использована зависимость  $\beta$  от температуры, полученная Гордиецом (см. формулу в [1]), которая лишена указанного выше недостатка.

Равновесное значение константы скорости диссоциации  $K^0(T)$  для молекул  $N_2$  и  $O_2$

Таблица 3

Молекула	$M$	$A$
O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	2,2
	O	7,8
	N <sub>2</sub> , NO, N	0,36
N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , NO	3,2
	N, O	7,1

имеет вид

$$K^0(T) = A \cdot 10^{16} \exp(-D/T)[1 - \exp(-\Theta/T)].$$

Значения параметра  $A$  при разных партнерах по столкновению приведены в табл. 3.

Для вычисления значения  $Q_{CV}^{\ddagger}$ , связанного с рекомбинацией молекул N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>, согласно [2], полагалось, что  $e_{ik}^* = D/(2\Theta) - 1/2$ .

**3. Определение оптимального механизма ведущих процессов в физико-химической кинетике.** Задача анализа механизма сложной химической реакции состоит в определении степени влияния отдельных стадий процесса на формирование кинетических кривых и построении иерархии стадий сложного химического процесса по заранее заданным критериям. В большинстве случаев очень удобно оперировать с компактным механизмом химического процесса, содержащим наиболее важные стадии. Процедура ранжирования (построение иерархии) реакций по степени их важности позволяет решить эту задачу.

Для количественной оценки иерархии реакций можно применять методы локального (глобального) анализа чувствительности [12]. Для вычисления коэффициентов чувствительности типа  $\alpha_{ij} = \partial c_i / \partial K_j$  ( $c_i$  — концентрации компонентов в смеси,  $K_j$  — константа скорости реакции  $j$ -го процесса) необходимо численно интегрировать исходную систему кинетических и газодинамических уравнений  $m+1$  раз ( $m$  — количество рассматриваемых реакций) или определить величины  $\alpha_{ij}$  при однократном решении специальной задачи Коши из  $n(m+1)$  дифференциальных уравнений [12]. При большом исходном наборе реакций  $m$  и компонентов  $n$  общее время счета на ЭВМ, затрачиваемое на получение коэффициентов чувствительности, может быть значительным.

Однако иерархия стадий сложного химического процесса может быть построена на основе сопоставления скоростей реакций и при однократном решении прямой кинетической задачи. В этом случае целесообразно ввести в рассмотрение, например, следующие величины [13]:

$$g_j = \int_{x_0}^{x_1} W_j dx / \sum_{k=1}^m \int_{x_0}^{x_1} W_k dx, \quad g'_j = \max_x W_j / \sum_{k=1}^m \max_x W_k, \quad x \in [x_0, x_1].$$

Здесь  $W_j$  — скорость  $j$ -го процесса, равная  $K_j / (\rho u) \prod_{k=1}^m (\rho c_k)^{\nu_{jk}^+}$ ;  $x_0, x_1$  — начальная и конечная точки интегрирования. Аналогично записываются выражения для  $g_j$  и  $g'_j$ , когда аргументом является время  $t$ . Нетрудно видеть, что величина  $g_j$  характеризует интегральный вклад реакции  $j$  в суммарные химические превращения, а  $g'_j$  — максимальный вклад

реакции на всем протяжении развития процесса.

Представляет также интерес величина  $g_j''$ , определяющая вклад реакций в начальной стадии процесса (например, реакции зарождения). Для количественной характеристики  $g_j''$  можно рассматривать величины

$$g_j'' = W_j^0 / \sum_{k=1}^m W_k^0, \quad \text{или} \quad g_j'' = \int_{x_0}^{x_0+\Delta x} W_j dx / \sum_{k=1}^m \int_{x_0}^{x_0+\Delta x} W_k dx,$$

где  $W_j^0$  — скорость  $j$ -й реакции в начальной точке  $x = x_0$ ;  $\Delta x$  — небольшое приращение к аргументу:  $\Delta x \ll |x_1 - x_0|$ .

Рассмотрим далее произвольный функционал  $\varphi(x, c, G)$ , зависящий (помимо аргумента  $x$ ) от концентраций компонентов  $c = (c_1, c_2, \dots, c_n)$  и газодинамических переменных  $G = (T, p, \rho, u)$ . Количество функционалов может быть больше 1, так что в качестве  $\varphi$  можно рассматривать вектор  $\varphi = (\varphi_1, \varphi_2, \dots)$ . Для определенности далее будем полагать, что  $\varphi_i > 0$ . Понятие об оптимальном механизме ведущих реакций, адекватно описывающем систему с точки зрения удовлетворительного определения значений функционала  $\varphi$ , может быть сформулировано следующим образом: необходимо определить подмножество исходного набора реакций, которые удовлетворяют условию

$$|\varphi^0(x, c, G) - \varphi^*(x, c, G)| \leq \varepsilon |\varphi^0(x, c, G)|. \quad (3.1)$$

Здесь  $\varepsilon$  — заданная точность;  $\varphi^0$  — функционал при исходном полном наборе реакций, а  $\varphi^*$  — на подмножестве реакций. Будем считать, что механизм оптимален, если любая дальнейшая процедура исключения реакций из рассмотрения приводит к нарушению неравенства (3.1).

В разработанном нами алгоритме процедуры выбора оптимального механизма ведущих процессов можно условно разбить на три этапа.

*Этап I.* Рассмотрим в качестве веса реакции величину  $p_j$ , вычисляемую в виде

$$p_j = g_j + r' g_j' + r'' g_j'',$$

где  $r'$ ,  $r''$  (фиксированные числовые коэффициенты) — параметры алгоритма. При такой записи в значении веса реакции  $p_j$  содержится информация о вкладе реакции как в начальной точке, так и на всем протяжении процесса, а при  $r' \neq 0$  учитываются участки с максимальным вкладом. Удачно подобранные значения параметров  $r'$  и  $r''$  могут существенно ускорить процедуру определения оптимального механизма (хотя алгоритм работает и при  $r' = r'' = 0$ ). Специальные численные исследования показали, что в высокотемпературном воздухе наиболее подходящими (с точки зрения уменьшения ресурсов времени на ЭВМ) являются значения  $r' \sim 0,01 \div 0,1$ ,  $r'' \sim 0,001 \div 0,01$ . По-видимому, такие же значения  $r'$ ,  $r''$  можно рекомендовать и в других задачах.

Вначале для определения  $p_j$  интегрируем исходную систему из  $m$  реакций и запоминаем значения  $\varphi$  в интересующих нас точках  $x$ . Одновременно вычисляем значения  $p_j$ . Тогда реакции можно ранжировать по мере уменьшения веса  $p_j$ . Введем новую нумерацию реакций в исходной базе реакций по мере уменьшения  $p_j$ , т. е. в новой нумерации реакций  $p_1 \geq p_2 \geq p_3 \geq \dots \geq p_{m+1} \geq p_m$ . Совокупность реакций в новой нумерации от 1 до  $j$  обозначим через  $R_j$  ( $R_m$  — полная база реакций).

Затем уравнения интегрируем с учетом  $m_1 = 2^k$  первых из нового списка реакций ( $k$  — наибольшее целое при  $2^k < m$ ). Если для  $m_1$  первых реакций критерий (3.1) выполняется, то далее рассматривается  $m_2$  первых реакций, где  $m_2 = m_1 - 2^{k-1}$ , если же (3.1) не



выполняется, то  $m_2 = m_1 + 2^{k-1}$  ( $m_2 < m$ ). Далее процедура повторяется для наборов реакций  $m_q$ :

$$m_q = m_{q-1} \pm 2^{k-(q-1)} \quad (m_q < m).$$

При  $m_q \geq m$  сразу же переходим к следующему шагу по  $q$ .

При такой процедуре задания  $m_q$  через  $k + 1$  шаг будут определены первые  $m_{k+1}$  реакции  $R^{(1)} = R_j$  ( $j = m_{k+1}$ ), которые не нарушают выполнения критерия (3.1). Таким образом, первый этап позволяет исключить из рассмотрения те реакции, вклад которых мал в суммарные химические превращения.

Последовательность реакций в иерархии, естественно, отличается от последовательности, полученной на основе ранжирования коэффициентов чувствительности  $\partial\varphi/\partial K_j$ , но в том и другом случае, вообще говоря, группа реакций с незначительным вкладом будет стоять в конце получающегося списка, т. е. при малых  $p_j$  малы и  $\partial\varphi/\partial K_j$ . По той же причине отличия в построении иерархии в системе  $R^{(1)}$  могут содержаться реакции (или группа реакций), исключение которых не нарушает выполнения критерия (3.1). Выборка этих «лишних» реакций происходит на этапе II и III.

*Этап II.* Если число реакций и компонентов после I этапа обозначить через  $m_{(1)}$  и  $n_{(1)}$ , то уменьшение времени счета на ЭВМ после I этапа можно оценить как  $m_{(1)}n_{(1)}^2/mn^2$  (пропорциональность времени счета количеству компонентов  $n$  связана с необходимостью вычисления матрицы Якоби в пакете STIFF [12]). В большинстве рассмотренных автором задач такое уменьшение времени счета составляло от двух до нескольких десятков раз. Этот факт существенно упрощает практическую реализацию этапа II и III (см. ниже).

На этапе II исключение реакций из  $R^{(1)}$  в зависимости от выполнения критерия (3.1) происходит группами. Принцип определения групп строго не оговаривается. Автором реализован вариант, когда в качестве групп рассматриваются пары прямых и обратных реакций, присутствующих в системе  $R^{(1)}$ . Обозначим совокупность реакций после этапа II через  $R^{(2)}$ .

*Этап III.* Исключение из  $R^{(2)}$  (или возвращение обратно в  $R^{(2)}$ ) реакции в зависимости от выполнения критерия (3.1) происходит поочередно для каждой реакции из  $R^{(2)}$ . Полученный оптимальный механизм ведущих процессов после III этапа обозначим через  $R^{(3)}$ .

Содержание механизма  $R^{(3)}$  может существенно зависеть от конкретного вида функционалов  $\varphi_i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ), точностей  $\varepsilon_i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ), начальных условий по концентрациям компонентов  $c_i$  и газодинамическим переменным  $G = (T, p, \rho, u)$ . Отметим также, что в созданной программе выбор оптимального механизма ведущих реакций, включающего все этапы, происходит автоматически. Полученный набор реакций  $R^{(3)}$  после окончания работы алгоритма (вместе с константами скоростей реакций  $K_j$ ) записывается в отдельный файл, для того чтобы их можно было использовать при дальнейших расчетах.

Естественно, что количество рассматриваемых кинетических уравнений можно уменьшать и дальше, используя закон Дальтона, соотношения материального баланса о сохранении химических элементов и закон сохранения зарядов. Такое уменьшение числа уравнений также возможно, если в системе удастся выделить квазиравновесные блоки, позволяющие заменить дифференциальные уравнения на алгебраические (в общем случае трансцендентные). В некоторых случаях уменьшение независимых кинетических уравнений возможно в результате выделения в системе «базовых» компонентов [14].

Описанная выше трактовка задачи не совсем строга, поскольку константы скоростей химических реакций определяются в настоящее время с погрешностью. Для процессов с

малым вкладом такая неопределенность в константах скоростей может оказаться не столь существенной с точки зрения выполнения критерия (3.1), а для ведущих реакций изменение значения константы скорости реакции может привести к изменению содержания получающегося механизма  $R^{(3)}$ . Можно предложить следующий выход из такой ситуации. Будем менять температурную зависимость констант скоростей процессов в пределах заданных погрешностей случайным образом. Каждому новому набору констант определим свой оптимальный механизм  $R^{(3)}$ . При достаточном количестве испытаний объединение всех  $\tilde{R}^{(2)}$  представляет оптимальный механизм с учетом неопределенности в константах скоростей процессов. Случайные точки в пространстве констант скоростей реакций  $K_j$  должны генерироваться с конкретной функцией распределения ошибок. Если в системе учитывается прямая и обратная реакция, то может генерироваться значение константы скорости только для прямой реакции, а значение константы скорости обратной реакции вычисляется через константу равновесия. В качестве функции распределения ошибок можно рассматривать либо равномерное распределение между минимальным и максимальным значением константы, либо нормальное распределение с заранее заданными параметрами.

Алгоритм выбора оптимального механизма физико-химических процессов в газе излагался для химических реакций. Добавление уравнений колебательной релаксации не усложняет процедуру с формальной математической точки зрения. Но при совместном протекании процессов величины  $p_j$  содержат разный объем информации для химических реакций и для процессов колебательной релаксации. Поэтому будет разумно, если при выборе механизма построить две независимые иерархии процессов, а определение оптимального механизма ведущих процессов производить параллельно в каждой подсистеме.

**4. Механизм процессов в высокотемпературном воздухе.** Описанная модель кинетики процессов была реализована для одномерного течения за фронтом прямой ударной волны в невязком газе.

Исходная система уравнений для определения параметров газа за фронтом прямой ударной волны имеет вид

$$\rho u = \text{const}, \quad p + \rho u^2 = \text{const}, \quad \sum c_i h_i + \sum R_0 \Theta_i c_i e_i + u^2/2 = \text{const}, \quad p = R_0 \rho T \sum c_i,$$

где  $p$ ,  $T$ ,  $\rho$ ,  $u$  — давление, температура, плотность и скорость газового потока;  $R_0$  — универсальная газовая постоянная;  $h_i$  — энтальпия  $i$ -го компонента (без учета энергии колебательных мод). Кинетические уравнения для  $e_i$  и  $c_i$  приведены выше. Предполагалось, что во фронте ударной волны происходит скачок газодинамических переменных  $p$ ,  $T$ ,  $\rho$ ,  $u$ , но начальные концентрации компонентов и колебательные температуры не меняются. Полагалось также, что ударная волна распространяется в канале постоянного сечения, так что за волной кинетические уравнения для  $e_i$  и  $c_i$  интегрируются совместно с уравнениями газовой динамики в предположении  $\rho u = \text{const}$ .

На рис. 2 приведены распределения поступательной  $T$  и колебательных температур кислорода  $T_{V1}$  и азота  $T_{V2}$  за ударной волной, распространяющейся в атмосфере со скоростью 11 км/с на высоте  $H = 70$  км (давление и температура до волны  $5,2 \cdot 10^{-5}$  атм и 217 К) в зависимости от расстояния  $x$  от волны (сплошные линии — расчет с полным исходным набором химических реакций и  $VT$ -,  $VV'$ -,  $CV$ -процессов, приведенных в п. 2). Непосредственно за фронтом ударной волны значения двухтемпературной константы скорости диссоциации  $K(T, T_V)$  молекул  $O_2$  и  $N_2$  малы, и поэтому в основном происходит рост колебательных температур  $T_{Vi}$  за счет  $VT$ -процесса. Процесс диссоциации начинается после возбуждения колебаний, и с этого момента значения колебательных температур определяются конкуренцией  $VT$ - и  $CV$ -процессов. Учет  $CV$ -процесса качественно меняет

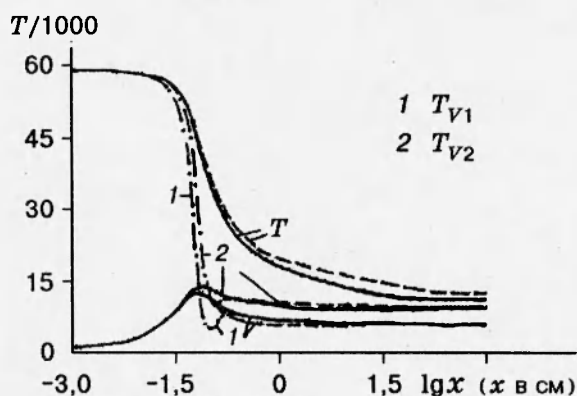
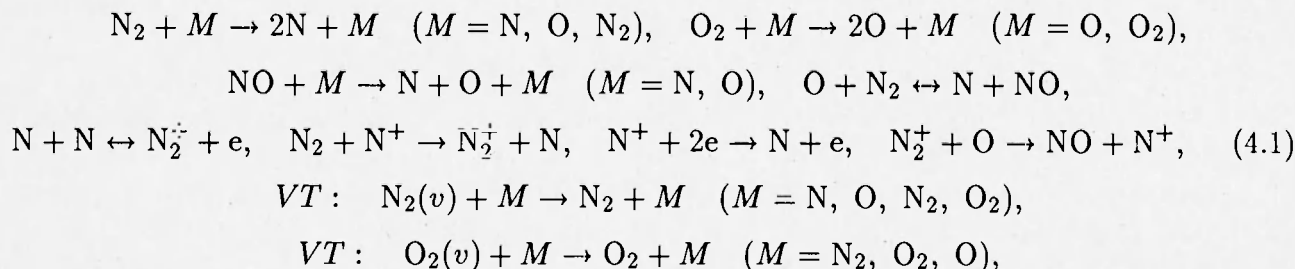


Рис. 2

картину изменения колебательных температур: фактически не достигается квазиравновесие между поступательной и колебательными температурами, но реализуется квазиравновесие между  $VT$ - и  $CV$ -процессами. Это видно и из рис. 2, где штрихпунктирные кривые определяют колебательные температуры, полученные в предположении формального равенства  $Q_{VT}^i + Q_{CV}^i = 0$ . Физического смысла эти значения колебательных температур, по-видимому, не имеют, но они позволяют определить то расстояние  $x$  за волной, за которым можно полагать, что наступило квазиравновесие между  $VT$ - и  $CV$ -процессами. Наличие минимумов на штрихпунктирных кривых объясняется следующим. Величина константы скорости диссоциации  $K(T, T_V)$  (при реальных значениях температур  $T$  и  $T_V$ ) имеет максимум в области максимума колебательной температуры, и за счет интенсивного  $CV$ -процесса значение колебательной температуры, полученное из формального равенства  $Q_{VT}^i + Q_{CV}^i = 0$ , становится меньше истинного значения колебательной температуры  $T_{Vi}$ . Далее по  $x$  значение  $K(T, T_V)$  уменьшается (из-за падения поступательной температуры), и одновременно наступает квазиравновесие.

Значения колебательных температур с момента наступления квазиравновесия остаются практически на одном уровне. Это позволяет определить концентрации компонентов  $c_i$  за прямой ударной волной, используя одностепенную кинетику, когда вместо колебательных температур в константах скоростей реакции диссоциации молекул  $O_2$  и  $N_2$  подставляются постоянные значения  $T_{Vi}$  (см. [1]). Однако при большой точности определения поступательной  $T$  и колебательных температур  $T_{Vi}$ ; учет  $VT$  и  $CV$ -процессов обязателен (см. ниже).

Описанный выше алгоритм определения ведущих процессов был использован для получения механизма, когда в качестве функционалов  $\varphi_i$  рассматривались поступательная и колебательные температуры. Если в качестве допустимой погрешности для  $T$  брать  $\epsilon = 0,2$ , а для  $T_{Vi}$   $\epsilon = 0,15$ , то оптимальный механизм состоит из следующих реакций и процессов:



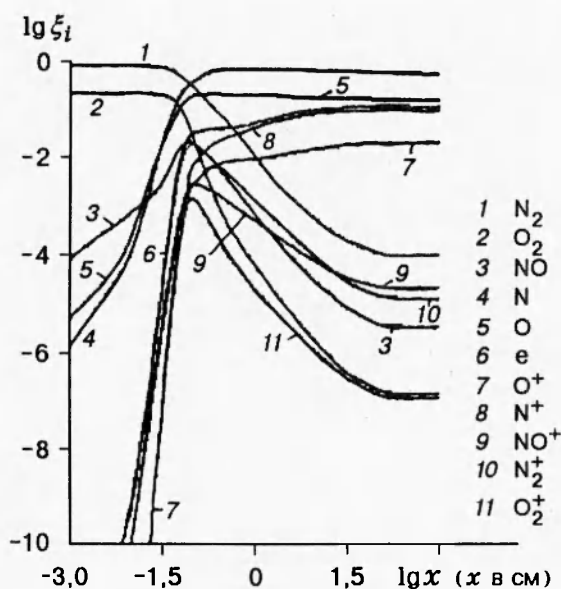
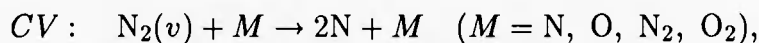


Рис. 3



Штриховые линии на рис. 2 соответствуют значениям температур с механизмом (4.1).

Распределения молярных долей  $\xi_i$  нейтральных компонентов электрона и заряженных частиц (с полным механизмом химических реакций и  $VT$ -,  $VV'$ -,  $CV$ -процессов из п. 2) приведены на рис. 3 при  $v = 11$  км/с,  $H = 70$  км.

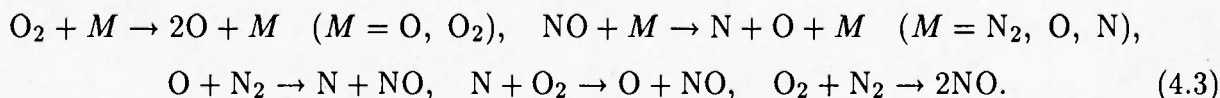
С использованием модели одностепенной кинетики, полученной из двухтемпературной модели в предположении  $T_{Vi} = \text{const}$ , был найден механизм ведущих реакций, определяющий концентрацию нейтральных компонентов:  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $NO$ ,  $N$ ,  $O$ .

Условие (3.1) для указанных компонентов имеет вид

$$|c_i^0 - c_i| \leq \begin{cases} \epsilon c_i^0, & \text{если } c_i \geq 0,1 \max c_i^0, \\ \epsilon \cdot 0,1 \max c_i^0, & \text{если } c_i < 0,1 \max c_i^0, \end{cases} \quad (4.2)$$

где  $c_i^0$  — концентрации компонентов с полным набором реакций. При такой записи условия (3.1) при поиске механизма основное внимание уделяется точности нахождения больших значений  $c_i$ .

Оказалось, что за прямой ударной волной ( $v = 11$  км/с,  $H = 70$  км) при относительной точности  $\epsilon = 0,4$  для определения концентраций нейтральных частиц достаточно использовать реакции



На рис. 4 приведены распределения концентраций  $c_i$  (в относительных единицах) с полным набором реакций из табл. 2 (сплошные линии) и с реакциями (4.3) (штриховые) при  $v = 11$  км/с,  $H = 70$  км.

Поиск оптимального механизма с условием (4.2) для нейтральных и заряженных ча-

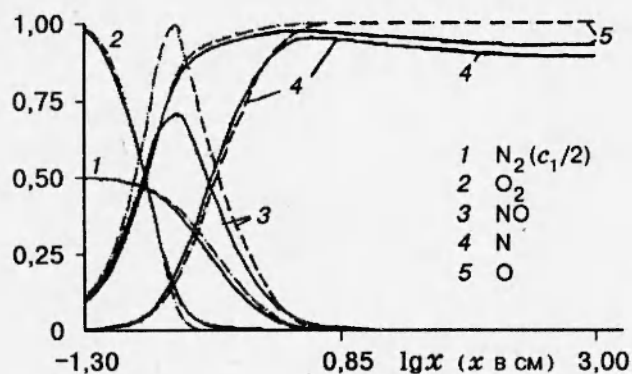
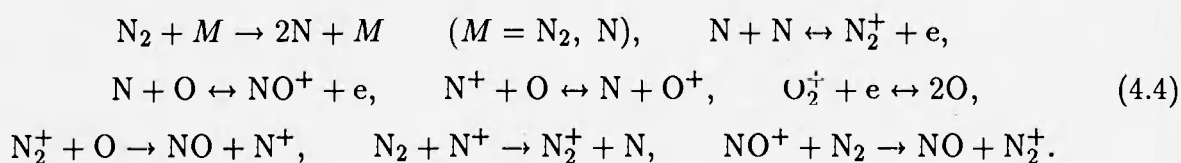
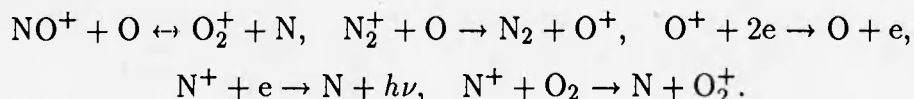


Рис. 4

стиц приводит к необходимости расширения системы (4.3) реакциями



Если уменьшить относительную точность по всем компонентам до  $\varepsilon = 0,2$ , то для определения концентраций с такой точностью к процессам (4.3) и (4.4) необходимо добавить реакции



Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о возможности значительного упрощения механизма физико-химических процессов, происходящих в газе. Такое уменьшение количества используемых реакций позволяет существенно уменьшить время счета задачи на ЭВМ без значительного ущерба в адекватности.

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

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Losev S. A., Makarov V. N., Pogosbekjan M. Ju., et al. Thermochemical nonequilibrium kinetic models in strong shock waves on air // 6th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference. June 1994. Colorado Springs.
2. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965.
3. Schwartz R. N., Slawsky Z. J., Herzfeld K. F. Calculation of vibrational relaxation times in gases // J. Chem. Phys. 1952. V. 20, N 10. P. 1591-1597.
4. Millikan R. C., White D. R. Systematics of vibrational relaxation // J. Chem. Phys. 1963. V. 39, N 12. P. 3209-3213.
5. Лосев С. А., Шаталов О. П. Колебательная релаксация молекул кислорода в смеси с аргоном при температурах до 10 тыс. град. // Химия высоких энергий. 1970. Т. 4, № 3. С. 263-270.

6. Яловик М. С., Лосев С. А. Кинетика колебательного возбуждения и диссоциации молекулярного азота при высоких температурах // Сб. тр. Ин-та механики МГУ. 1972. № 18. С. 4–18.
7. Eckstrom D. J. Vibrational relaxation of shock-heated  $N_2$  by atomic oxygen using the IR tracer method // J. Chem. Phys. 1973. V. 59, N 6. P. 2787–2795.
8. Kiefer J. H., Lutz R. W. The effect of oxygen atoms on the vibrational relaxation of oxygen // Proceedings of the 11th Symposium on Combustion. Pittsburgh: PA, 1967. P. 67–76.
9. Бирюков А. С. Кинетика физических процессов в газодинамических лазерах // Тр. ФИАН. 1975. Т. 83. С. 47–86.
10. Park C. Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics. Willey-Interscience Publication. N.Y.: J. Wiley & Sons, 1990.
11. Park C. Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions, I: Earth entries // J. of Thermophysics and Heat Transfer. 1993. V. 7, N 3. P. 385–398.
12. Левицкий А. А., Лосев С. А., Макаров В. Н. Задачи химической кинетики в автоматизированной системе научных исследований АВОГАДРО // Математические методы в химической кинетике. Новосибирск: Наука, 1990. С. 7–38.
13. Макаров В. Н. Разработка процедуры выделения ведущих реакций в генераторе моделей среды системы АВОГАДРО // Информатика в физико-химической газодинамике. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992. С. 20–38.
14. Горский В. Г. Планирование кинетических экспериментов. М.: Наука, 1984.

*Поступила в редакцию 7/ХІІ 1994 г.,  
в окончательном варианте — 22/ІІ 1995 г.*

---