

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТОВ ПОСТУПАТЕЛЬНОЙ НЕРАВНОВЕСНОСТИ НА КИНЕТИКУ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВО ФРОНТЕ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

© В.Ю.Великодный, В.А.Битюрин

Введение

Изучение структуры ударной волны в газовой смеси при наличии физико-химических превращений имеет не только теоретическое, но и большое практическое значение. Обычно при рассмотрении ударных волн в реагирующей газовой смеси используется схема, где весь процесс разбивается на несколько областей: зону поступательной релаксации, зону возбуждения внутренних степеней свободы и зону химических реакций, диссоциации и ионизации [1]. Относительно узкая область поступательной неравновесности рассматривалась как разрыв между двумя равновесными состояниями. Связь между газодинамическими параметрами до фронта и за фронтом осуществляется через соотношения Рэнкина-Гюгонио. Как правило, во многих случаях такая схема достаточно хорошо моделирует реальную картину процесса, что подтверждается экспериментально [1].

Однако имеются работы теоретического и экспериментального профиля [2-4], где для ряда случаев указывается на принципиальную возможность качественно иной картины протекания физико-химических превращений во фронте ударной волны, состоящей в том, что процесс физико-химических превращений происходит в основном в зоне поступательной неравновесности. В работах [2-4] приведены и экспериментально изучаются конкретные реакции (в частности, цепные) и дано качественно правильное объяснение эффектов сверхравновесного излучения в области поступательной релаксации (см. [3]), наблюдаемого в эксперименте на основе анализа и рассмотрения функций распределения по относительным скоростям. Что касается количественных результатов теоретических расчетов, то получаемые в них величины отношения $k_{neg}/k_{eq} \leq 10$ существенно ниже необходимых пределов разрешимости экспериментальных методик, где должно быть $k_{neg}/k_{eq} \geq 10^4$ (см. [3]). Да и физико-химические процессы, проходящие во фронте, при

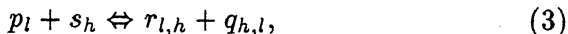
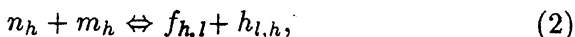
такой малой величине $k_{neg}/k_{eq} \sim 10$ вряд ли могут иметь практическое значение, имея в виду небольшую ширину зоны поступательной релаксации. В результате этого авторы работы [3,4] часто подвергались острой критике со стороны оппонентов, в частности высказывалось сомнение в корректности интерпретации получаемых в эксперименте результатов.

В работе [5] было получено аналитическое выражение для константы скоростей неравновесных физико-химических превращений, имеющих пороговый механизм протекания. Кроме того, в [6] на основе обобщения метода Мотт-Смита при решении уравнения Больцмана для газовых смесей был создан экономичный по времени счета алгоритм расчета структуры ударной волны, позволивший проанализировать большое число вариантов при различных параметрах смеси и потока. Это позволило на основе анализа результатов [5,6] получить те параметры реагирующей смеси и потока, для которых может реализоваться $k_{neg}/k_{eq} \geq 10^4$.

Следует особо отметить, что зона поступательной неравновесности может оказывать существенное влияние на кинетику физико-химических превращений в процессах цепного лавинообразного характера, когда даже относительно малая, но конечная глубина превращения в неравновесной зоне может сильно сказаться на характере процесса в целом [2,3].

1. Структура ударной волны в реагирующей газовой смеси

Рассмотрим газовую смесь, где могут протекать следующие типы физико-химических реакций:



где индексы l и h характеризуют относительно "легкий" и "тяжелый" компоненты смеси соответственно. В выражениях (2), (3) два индекса в слагаемых с правой стороны обозначают, что могут образоваться продукты: или оба относительно "тяжелые", или "тяжелый" и "легкий". Расчеты существенно упрощаются, если рассматривать реагенты как малую примесь к химически инертным разбавителям с равными или очень близкими по массе и сечениям столкновениями. При этом реагенты разбавлены инертным носителем настолько, чтобы можно было не учитывать

влияние реакций на динамические характеристики компонентов смеси. В этом случае исследуется только влияние движения газа на кинетику физико-химических превращений. При получении замкнутой системы уравнений для параметров, входящих в функции распределения, с целью проведения количественных расчетов и оценок для упругих столкновений принята модель "твердые сферы". Для неупругих и химических реакций принята модель "реагирующие твердые сферы". Константы скорости неравновесных физико-химических превращений между компонентами $c + d \rightleftharpoons a + b$ имеют следующий вид [5]:

$$\begin{aligned}
 k_{cd}^{ab} = & 4p_{cd}^{ab} \cdot \sum_{\mu} \sum_{\nu} \left(\frac{n_{\mu}^C \cdot n_{\nu}^D}{n_C \cdot n_D} \right) \cdot \Omega_{\mu\nu}^{CD(1.1)} \times \\
 & \times \left\{ \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(U_{\mu\nu}^{CD} + \frac{1}{2U_{\mu\nu}^{cb}} - \frac{E_{\mu\nu}^{cd*}}{U_{\mu\nu}^{CD}} \right) \times \right. \\
 & \times \left[\operatorname{erf} \left(\sqrt{E_{\mu\nu}^{cd*}} + U_{\mu\nu}^{CD} \right) - \operatorname{erf} \left(\sqrt{E_{\mu\nu}^{cd*}} - U_{\mu\nu}^{CD} \right) \right] + \\
 & \quad \left. + \frac{1}{2} \exp \left(U_{\mu\nu}^{CD2} - E_{\mu\nu}^{cd*} \right) \times \right. \\
 & \left. \times \left[\operatorname{ch} \left(2U_{\mu\nu}^{CD} \sqrt{E_{\mu\nu}^{cd*}} \right) + \sqrt{\frac{E_{\mu\nu}^{cd*}}{U_{\mu\nu}^{CD}}} \operatorname{sh} \left(2U_{\mu\nu}^{CD} \sqrt{E_{\mu\nu}^{cd*}} \right) \right] \right\}, \quad (4)
 \end{aligned}$$

где индексы с малыми латинскими буквами характеризуют параметры реагентов, а с большими характеризуют параметры инертных носителей; p_{cd}^{ab} — стерический фактор; n_C и n_D — концентрации инертных носителей; $T_{\mu\nu}^{CD*} = \mu_{CD} \cdot T_{\nu}^D + \mu_{DC} \cdot T_{\mu}^C$ — эффективная температура; $\mu_{CD} = \frac{m_C}{m_C + m_D}$, m_C — масса частицы сорта C ; $E_{\mu\nu}^{cd*} = \frac{E_{\mu\nu}^{cd*}}{k \cdot T_{\mu\nu}^{CD*}}$ — приведенная энергия активации реагентов c, d $(U_{\mu\nu}^{CD})^2 = \frac{(u_{\mu}^C - u_{\nu}^D)^2 \cdot m_{CD}}{2k \cdot T_{\mu\nu}^{CD*}}$, $m_{CD} = m_C \mu_{DC}$, $\Omega_{\mu\nu}^{CD(1.1)}$ — омега-интеграл Чепмена-Каулинга, величины n_{μ}^C , u_{μ}^C , T_{μ}^C , n_{ν}^D , u_{ν}^D , T_{ν}^D — характеристики, входящие в бимодальную функцию распределения для компонента c в модифицированном методе Мотт-Смита (см. [6]), имеющие смысл концентраций, скоростей и температур "холодных" и "горячих" частиц компонента C ; индексы μ, ν принимают последовательно значения 1 и 2. Индекс 1 характеризует "холодные" части-

цы, 2 — “горячие”. Таким образом, с учетом вышесказанных предположений задача сводится к нахождению функции распределения инертных носителей и вычислению констант скоростей физико-химических превращений по формулам (4). Результаты расчетов для смеси с отношением масс $R = \frac{m_D}{m_C} = 170$, сечений $\frac{\sigma_{bb}}{\sigma_{cc}} = 1.5$, концентраций с $\frac{n_D}{n_C} = 0.005$, энергией активации $E_{-\infty}^{cd*} = 150$ дают значения в точке максимума $k_{neq}/k_{eq} \geq 10^6$ для реакции (2). Попробуем объяснить этот эффект на основе (4). Числа Маха всей смеси определяются

$$\frac{5}{3} M_{-\infty}^2 = \frac{m_C u_{-\infty}^2 (\rho_C^{-\infty} + \rho_D^{-\infty})}{k T_{-\infty} (n_C^{-\infty} + n_D^{-\infty})}, \quad (5)$$

где $\rho_C^{-\infty}$, $\rho_D^{-\infty}$ — плотности в набегающем потоке, $n_C^{-\infty}$, $n_D^{-\infty}$ — концентрации, $u_{-\infty}$, $T_{-\infty}$ — скорость и температура смеси в набегающем потоке.

Числа Маха для компонентов

$$\frac{5}{3} M_C^2 = \frac{m_C u_{-\infty}^2}{k T_{-\infty}}, \quad \frac{5}{3} M_D^2 = \frac{m_D \cdot u_{-\infty}^2}{k T_{-\infty}}, \quad (6)$$

откуда

$$M_C^2 = M_{\text{mix}}^2 \cdot \frac{1 + \kappa}{1 + \kappa R}, \quad M_D^2 = M_{\text{mix}}^2 \cdot \frac{R + \kappa R}{1 + \kappa R}. \quad (7)$$

В случае малой примеси тяжелого компонента к легкому $\frac{n_D}{n_C} = \kappa = 0.005$ имеем $M_C^2 \approx M_{\text{mix}}^2$, а $M_D^2 \approx M_{\text{mix}}^2 \cdot R$. Таким образом, если для легкого компонента режим — сверхзвуковой, например, $M_C = 4$, то для тяжелого режим является супергиперзвуковым — $M_D = 52$. Другими словами, входящая в (4) величина $U_{\mu\nu}^{CD} \sim R/2 \gg 1$, а это согласно этой же формуле означает, что реакция проходит как бы при энергии активации, стремящейся к нулю. Как показывают расчеты профиля ударной волны в смеси для случая $\frac{\rho_D}{\rho_C} \sim 1$, $\frac{m_D}{m_C} \gg 1$, в ней имеется сильное разделение компонентов. Легкий компонент имеет толщину ударной волны $\frac{\delta_l}{\lambda_{ll}} \sim 3-10$, а тяжелый $\frac{\delta_h}{\lambda_{hh}} \sim 50-100$, но при этом $\frac{\delta_h}{\lambda_{hh}} \sim 1-3$, т. е. мы имеем пучок “холодных” тяжелых компонентов, рассеивающийся на “горячих” легких и “горячих” тяжелых компонентах. Если записать соотношение Ренкина–Гюгонио для легкого и тяжелого компонентов

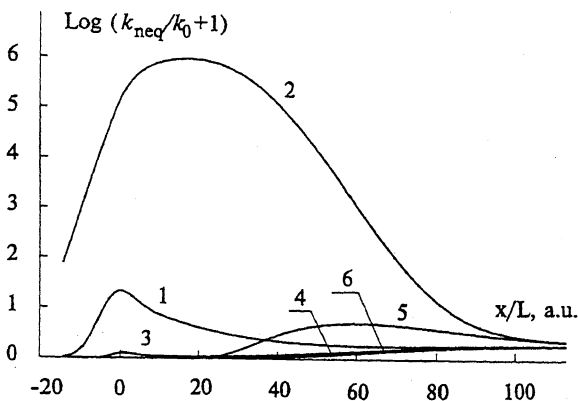


Рис. 1. Отношения констант скорости реакции в профиле ударной волны k_{neq} к константе скорости реакции в равновесии за ударной волной $k_{eq+\infty}$. Кривые 2, 5 — расчеты для реакции (2) (кривая 2 — по формуле (4), 5 — по формуле Аррениуса); кривые 3, 4 — расчеты для реакции (1) (кривая 3 — по формуле (4), 4 — по формуле Аррениуса); кривые 1, 6 — расчеты для реакции (3) (кривая 1 — по формуле (4), 6 — по формуле Аррениуса). Энергия активации $E = 150k \cdot T_{-\infty}$.

и определить температуру, которая могла бы быть у каждого компонента при замороженном взаимодействии легких и тяжелых частиц, то можно получить

$$\frac{T_l^{+\infty}}{T_{-\infty}} = \frac{(5M_l^2 - 1)(M_l^2 + 3)}{16M_l^2}, \quad \frac{T_h^{+\infty}}{T_{-\infty}} = \frac{(5RM_l^2 - 1)(RM_l^2 + 3)}{16RM_l^2}. \quad (8)$$

Откуда следовало бы, что $\frac{T_h^{+\infty}}{T_l^{+\infty}} \sim R$. Последним можно объяснить появление сверхравновесного максимума в температуре тяжелого компонента (см. [7]). В действительности же взаимодействия компонентов ослабляет этот эффект и температура тяжелого компонента в точке максимума $\frac{T_h}{T_{+\infty}} \sim 1.1-1.4$ [7].

На рис. 1, 2 представлено изменение по профилю ударной волны ($\bar{X} = \frac{X}{\lambda_{lh}} \approx \frac{X}{\lambda_{ll}}$) величин $\frac{k_{neq}}{k_{eq+\infty}}$, $\frac{k_{ar}}{k_{eq+\infty}}$ для реакций типов (1)–(3), рассчитанных по формуле (4) и по формуле Аррениуса с подстановкой в нее текущих температур T_l , T_h , $T^{CD*\nu}$. Откуда видно, что для реакций типа (1) наблюдается монотонное возрастание величин $\frac{k_{neq}}{k_{eq+\infty}}$, $\frac{k_{ar}}{k_{eq+\infty}}$, для

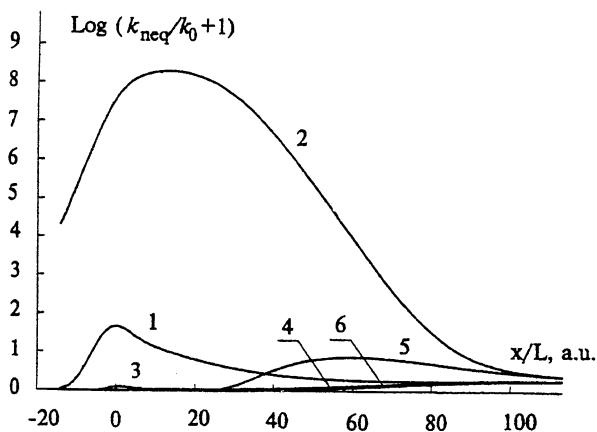


Рис. 2. Отношение константы скорости реакции в профиле ударной волны k_{neq} к константе скорости в равновесии за ударной волной $k_{eq+\infty}$ (обозначения те же, что и на рис. 1). Энергия активации $E = 200k \cdot T_{-\infty}$.

реакций типа (2) $\frac{k_{neq}}{k_{eq+\infty}} \geq 10^6$, $\frac{k_{ar}}{k_{eq+\infty}} \sim 10$ в точках максимума, для реакций типа (3) $\frac{k_{neq}}{k_{eq+\infty}} \sim 20$ в точке максимума, для реакций типа (3) $\frac{k_{neq}}{k_{eq+\infty}} \sim 20$ в точке максимума, а $\frac{k_{ar}}{k_{eq+\infty}} \rightarrow 1$ на $+\infty$. Другими словами, простым повышением поступательной температуры во фронте объяснить эффект сверхравновесного излучения нельзя, а необходимо использовать сильную зависимость константы скорости реакций от U_{ν}^{sd} . Можно показать, однако, что отмеченные особенности могут быть истолкованы на базе модели смеси идеальных слабозаимодействующих газов.

Заключение

1. Для реакций типа (2), имеющих пороговый механизм протекания при $\frac{\rho_l}{\rho_h} \sim 1$, $\frac{m_h}{m_l} \gg 1$, $M_{mix} = 5$ и высоком пороге энергии активации $E_{sd}^* \geq 100$, имеет место существенное превышение скоростей физико-химических реакций в зоне поступательной релаксации по сравнению со скоростью их протекания за ударной волной $\frac{k_{neq}}{k_{eq+\infty}} \geq 10^6$.

2. При условии $\frac{m_h}{m_l} \sim 100-170$ и более имеем относительно широкую зону поступательной релаксации, для тяжелого компонента становится относительно широкой $\frac{\delta h}{\lambda_{II}} \sim 100$, так

как тяжелые частицы столкнутся друг с другом не менее одного раза.

3. Для реакции типа (2) с отношением масс $R = 170$, энергией активации $E_{-\infty}^* = 200$ и $k = 10^{-3}$ имеем выход продукта $10^{-3}n_h^0$, если же рассматривать ударную волну как разрыв, то выход продукта был бы $10^{-11}n_h^0$.

4. Использование смесей тяжелой и легкой компонент может служить практическим средством достижения высоких скоростей реакций типа (2) за счет обеспечения высоких парциальных температур торможения.

Список литературы

- [1] Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965. 474 с.
- [2] Зельдович Я.Б., Генич А.П., Манелис Г.Б. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. № 2. С. 349–351.
- [3] Генич А.П., Куликов С.В., Манелис Г.Б., Черешнев С.А. Поступательная релаксация в ударных волнах в газах. Черноголовка, 1991. 68 с. (Препринт / ОИХФ АН СССР).
- [4] Белоцерковский О.М., Генич А.П., Куликов С.В., Манелис Г.Б., Сериков В.В. // Труды VIII Всесоюз. конф. по динамике разреженных газов. М., 1986. С. 95–100.
- [5] Великодный В.Ю. // ЖТФ. 1989. В. 12. С. 126–129.
- [6] Башлыков А.М., Великодный В.Ю. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 5. С. 24–28.
- [7] Bird G.A. // Rarefied Gas Dynamics. Tokyo, 1984. V. 1. P. 175–182.

Поступило в Редакцию
3 мая 1995 г.
В окончательной редакции
13 декабря 1995 г.