

Санкт-Петербургский государственный университет

Механика и математическое моделирование

Молекулярно-кинетическая теория жидкости и газа

Папина Ксения Васильевна

Колебательная и химическая кинетика в потоках воздуха в соплах

Магистерская диссертация

Научный руководитель:

профессор кафедры гидроаэромеханики,
доктор физ.-мат. наук, профессор Нагнибеда Е. А.

Рецензент:

профессор кафедры математики
С.-Петербургского Военно-морского
политехнического института ВМФ ВМА,
доктор физ.-мат. наук, доцент Аксенова О.А.

Санкт-Петербург

2016

SAINT-PETERSBURG STATE UNIVERSITY

Mechanics and Mathematical Modelling

Molecular Kinetic Theory of Fluids and Gases

Ksenia Papina

Vibrational and chemical kinetics in air flows in nozzles

Master's Thesis

Scientific supervisor:

professor of hydroaeromechanics Dept.,

doctor of science E. Nagnibeda

Reviewer:

professor of math. Dept. of Spb Military Naval

Polytechnical Institute, doctor of science O. Aksenova

Saint-Petersburg

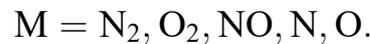
2016

Содержание

Введение	4
1. Однотемпературное описание химически неравновесных течений воздуха в соплах	7
1.1 Система уравнений	7
1.2 Релаксационные члены в уравнениях однотемпературной кинетики	10
1.3 Коэффициенты скорости реакций обмена, диссоциации и рекомбинации	11
1.4 Система уравнений одномерного стационарного течения воздуха в соплах	18
1.5 Численный метод решения	18
1.6 Расчет параметров газа в критическом сечении сопла и резервуаре	21
1.7 Результаты численных расчетов	24
1.8 Поуровневое описание неравновесных течений воздуха в соплах	37
Заключение	41
Список литературы	43

Введение

В настоящей работе исследуются неравновесные течения пятикомпонентной воздушной смеси $N_2/O_2/NO/N/O$ в соплах. Принимаются во внимание химические реакции обмена, диссоциации и рекомбинации:



Изучение релаксации реагирующих газовых смесей представляет значительный интерес в практических приложениях при моделировании параметров течения на высокоэнтальпийных установках, при разработке газодинамических лазеров и реактивных двигателей, рассчитанных на полет с большими сверхзвуковыми скоростями.

В расширяющемся потоке газа с высокой начальной температурой химические реакции протекают в условиях сильной колебательной и химической неравновесности, возникающей из-за быстрого охлаждения газа и существенного различия времен релаксации поступательных и внутренних степеней свободы молекул [1, 2]. На сегодняшний день существуют различные подходы к описанию неравновесных течений: однотемпературные, многотемпературные, поуровневые.

Наиболее строгим является поуровневое приближение, основанное на описании колебательных распределений. В рамках этого приближения учитывается, что характерные времена колебательной релаксации и химических реакций сравнимы со средним временем изменения газодинамических параметров и значительно превосходят времена поступательной и вращательной релаксации [2]:

$$\tau_{el} \lesssim \tau_{rot} \ll \tau_{vibr} < \tau_{react} \sim \theta. \quad (6)$$

Здесь τ_{el} , τ_{rot} , τ_{vibr} , τ_{react} , θ – соответственно времена релаксации поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы, время химической релаксации и среднее время изменения макроскопических параметров. При условии (6) на временах порядка θ колебательная и химическая релаксация протекают при равновесных или слабонервновесных распределениях по скоростям и вращательным энергиям. При этом необходимо рассматривать уравнения для заселенностей колебательных уровней и состава смеси совместно с уравнениями газовой динамики. Такой подход дает наиболее детальное описание неравновесного газа.

Более простым является однотемпературное приближение, которое требует меньше время для вычислений и часто используется для решения прикладных задач. Этот подход основан на предположении, что время релаксации всех внутренних степеней свободы τ_{int} значительно меньше характерного времени химических реакций, протекающих в газодинамическом временном масштабе:

$$\tau_{el} < \tau_{int} \ll \tau_{react} \sim \theta. \quad (7)$$

Такие условия часто являются предметом рассмотрения химической кинетики в термически равновесном газе.

Проблеме неравновесных течений газов в соплах посвящено много работ (см., например, [3–10]). В большинстве из них рассматриваются течения двухкомпонентных смесей. В диссертации [7] для исследования течений бинарных смесей N_2/N , O_2/O использовались поуровневое приближение и модели, основанные на квазистационарных распределениях молекул по колебательным энергиям.

Течениям многокомпонентных смесей посвящено меньшее число работ. К ним относятся, например, работы [4, 9, 10], в которых исследована поуровневая кинетика пятикомпонентного воздуха в соплах и показано влияние химических реакций на колебательные распределения. Численный метод решения уравнений неравновесной кинетики в соплах и характер неравновесных распределений подробно обсуждается в статье [11]. В этой работе предлагается способ преобразования системы уравнений Эйлера, который позволяет уменьшить погрешность вычислений вблизи критического сечения сопла.

Настоящая работа является продолжением исследований, начатых в [9,

10]. Целью работы было исследование течений пятикомпонентного воздуха в соплах в однотемпературном приближении и рассмотрение эффектов, не полностью изученных до настоящего времени. К ним относятся: оценка влияния 1) моделей колебательных спектров молекул (гармонический и ангармонический осциллятор); 2) скорости химических реакций (определяемой разными значениями параметров в законе Аррениуса); 3) химических реакций рекомбинации и обмена на параметры течений в соплах. Эти эффекты исследованы в основной части работы в разделах 1.1 – 1.7 в результате численного моделирования течений термически равновесного воздуха с неравновесными химическими реакциями в соплах разной формы при разных условиях в критическом сечении. В последнем разделе 1.8 дана теоретическая постановка задачи о течении воздуха в соплах в поуровневом приближении, которая будет использована автором в дальнейших исследованиях.

1. Однотемпературное описание химически неравновесных течений воздуха в соплах

1.1 Система уравнений

В данной работе воздух рассматривается как пятикомпонентная реагирующая смесь $N_2/O_2/NO/N/O$. В однотемпературном приближении в силу соотношения времен релаксации (7) неравновесные химические реакции исследуются при сохраняющихся термически равновесных распределениях по внутренним энергиям. При этом учитываются обменные реакции (1), (2), диссоциация и рекомбинация (3) – (5).

В рамках данного подхода определяющими макропараметрами течения являются числовые плотности молекул и атомов $n_{N_2}, n_{O_2}, n_{NO}, n_N, n_O$, температура газа T и макроскопическая скорость \mathbf{v} . Замкнутая система уравнений для макропараметров содержит уравнения однотемпературной неравновесной химической кинетики, уравнения сохранения импульса и полной энергии. В случае невязкой нетеплопроводной смеси эти уравнения имеют вид [2]:

$$\frac{dn_{N_2}}{dt} + n_{N_2} \nabla \cdot \mathbf{v} = R_{N_2}^{2 \leftrightarrow 2} + R_{N_2}^{2 \leftrightarrow 3}, \quad (1.1.1)$$

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} + n_{O_2} \nabla \cdot \mathbf{v} = R_{O_2}^{2 \leftrightarrow 2} + R_{O_2}^{2 \leftrightarrow 3}, \quad (1.1.2)$$

$$\frac{dn_{NO}}{dt} + n_{NO} \nabla \cdot \mathbf{v} = R_{NO}^{2 \leftrightarrow 2} + R_{NO}^{2 \leftrightarrow 3}, \quad (1.1.3)$$

$$\frac{dn_N}{dt} + n_N \nabla \cdot \mathbf{v} = R_N^{2 \leftrightarrow 2} + R_N^{2 \leftrightarrow 3}, \quad (1.1.4)$$

$$\frac{dn_O}{dt} + n_O \nabla \cdot \mathbf{v} = R_O^{2 \leftrightarrow 2} + R_O^{2 \leftrightarrow 3}, \quad (1.1.5)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla p = 0, \quad (1.1.6)$$

$$\frac{dE}{dt} + (p + E) \nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (1.1.7)$$

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v_x \frac{\partial}{\partial x} + v_y \frac{\partial}{\partial y} + v_z \frac{\partial}{\partial z}.$$

Здесь $p = nkT$ – давление смеси, $n = n_{N_2} + n_{O_2} + n_{NO} + n_N + n_O$ – числовая плотность смеси, k – постоянная Больцмана, $R_c^{2\leftrightarrow 2}$ и $R_c^{2\leftrightarrow 3}$ – релаксационные члены, описывающие химические реакции (1) – (5), $\rho = m_{N_2}n_{N_2} + m_{O_2}n_{O_2} + m_{NO}n_{NO} + m_Nn_N + m_On_O$ – плотность смеси, E – полная энергия единицы объема:

$$E = E_{tr} + E_{vibr} + E_{rot} + E_f, \quad (1.1.8)$$

E_{tr} , E_{vibr} , E_{rot} , E_f – поступательная, вращательная, колебательная энергия и энергия образования частиц смеси в расчете на единицу объема:

$$E_{tr} = \frac{3}{2}nkT, \quad (1.1.9)$$

$$E_{rot} = \sum_{c=N_2, O_2, NO} n_c kT, \quad (1.1.10)$$

$$E_{vibr} = \sum_{c=N_2, O_2, NO} \frac{n_c}{Z_c^{vibr}} \sum_{i=0}^{l_c} \varepsilon_i^c \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c}{kT}\right), \quad (1.1.11)$$

$$E_f = \varepsilon_{NO}n_{NO} + \varepsilon_Nn_N + \varepsilon_On_O. \quad (1.1.12)$$

Здесь $Z_c^{vibr} = \sum_{i=0}^{l_c} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c}{kT}\right)$ – колебательная статистическая сумма, ε_i^c – колебательная энергия молекулы сорта c на i -ом колебательном уровне, l_{N_2} , l_{O_2} и l_{NO} – число возбужденных колебательных уровней соответствующих молекул, $\varepsilon_{NO} = \frac{D_{N_2}}{2} + \frac{D_{O_2}}{2} - D_{NO}$, $\varepsilon_N = \frac{D_{N_2}}{2}$ и $\varepsilon_O = \frac{D_{O_2}}{2}$ – энергии образования молекулы NO и атомов N и O соответственно, D_c – энергия диссоциации молекул сорта c . По определению энергия образования гомоядерных молекул равна нулю [12].

Колебательная энергия молекул обычно моделируется на основе экспоненциального потенциала межмолекулярного взаимодействия (модель гармонического осциллятора) или потенциала Морзе (модель ангармонического осциллятора). Выражение для энергии ангармонического осциллятора, отсчитываемой от энергии нулевого уровня, имеет вид [13]:

$$\varepsilon_i^c = hc(\omega_e^c i - \omega_e^c x_e^c i - \omega_e^c x_e^c i^2), \quad (1.1.13)$$

где h – постоянная Планка, c – скорость света, ω_e^c – частота колебаний моле-

кул, $\omega_e^c x_e^c$ – ангармоничность колебаний.

В случае гармонического осциллятора $\varepsilon_i^c = hc\omega_e^c i$. Эта модель недостаточно корректно описывает энергию сильно возбужденных уровней, так как не учитывает наличие порога диссоциации и уплотнение спектра с ростом номера колебательного уровня.

В таблице 1 представлены значения постоянных для компонентов воздуха, которые использовались в работе.

Таблица 1. Спектроскопические постоянные молекул воздуха [14]

Молекула	$\omega_e^c, \text{см}^{-1}$	$\omega_e^c x_e^c, \text{см}^{-1}$	$D_c, 10^4 \text{см}^{-1}$
N ₂	2358,57	14,32	7,871
O ₂	1580,19	11,98	4,126
NO	1904,20	14,075	5,240

Максимальный колебательный уровень l_c находится из условия, что $\varepsilon_{l_c}^c \leq D_c$, то есть выбирается максимальное целое число, при котором колебательная энергия молекулы не превосходит энергию диссоциации. Значения l_{N_2} , l_{O_2} , l_{NO} выбирались равными 33, 26 и 27 соответственно для гармонического осциллятора, 47, 36 и 39 для ангармонического. Если число колебательных уровней гармонического осциллятора считается бесконечным, то колебательную энергию частиц сорта c вычисляют по формуле:

$$E_{vibr,c} = \frac{n_c h \nu_c}{\exp\left(\frac{h \nu_c}{kT}\right) - 1}, \quad \nu_c = c \omega_e^c. \quad (1.1.14)$$

На рис. 1 (а – в) изображены удельные колебательные энергии $E_{vibr,c}/\rho_c$ молекул воздуха для различных моделей осциллятора. При температурах больше 6000 К становится заметным различие между моделями ангармонического и гармонического осциллятора с конечным числом уровней, которое увеличивается с ростом температуры. Формула (1.1.14) для модели гармонического осциллятора с бесконечным числом уровней справедлива для достаточно больших температур. На рис. 1 (в) показано сравнение удельной колебательной энергии и энергии нулевого уровня $\varepsilon_0^{\text{NO}}/m_{\text{NO}}$ молекул NO. При поуровневом описании течений воздуха часто предполагают, что молекулы NO об-

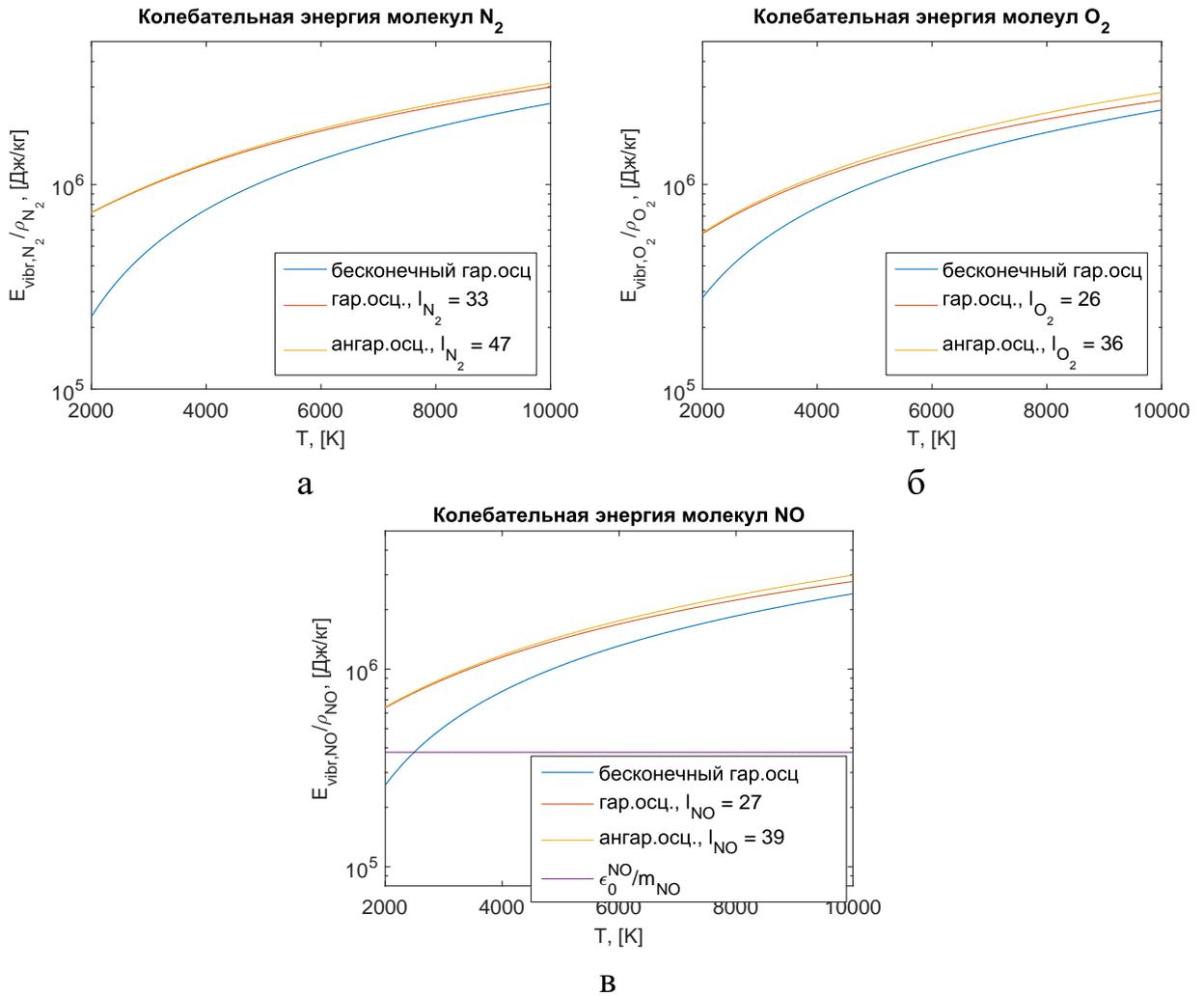


Рис. 1. Удельная колебательная энергия молекул для разных моделей осциллятора: а – N_2 , б – O_2 , в – NO : энергия для трех моделей осциллятора и энергия нулевого уровня

разуются только в основном колебательном состоянии и остаются в этом же состоянии. Рис. 1 (в) иллюстрирует погрешность этого предположения.

1.2 Релаксационные члены в уравнениях однетемпературной кинетики

Для замыкания системы (1.1.1) – (1.1.7) необходимо выразить через макропараметры релаксационные члены $R_c^{2\leftrightarrow 2}$ и $R_c^{2\leftrightarrow 3}$.

Члены $R_c^{2\leftrightarrow 2}$ описывают изменения числовых плотностей молекул за счет обменных реакций (1) – (2) и имеют следующий вид [2]:

$$R_{N_2}^{2\leftrightarrow 2} = n_{NO}n_N k_{NO \rightarrow N_2}^{N \rightarrow O} - n_{N_2}n_O k_{N_2 \rightarrow NO}^{O \rightarrow N}, \quad (1.2.1)$$

$$R_{O_2}^{2\leftrightarrow 2} = n_{NO}n_O k_{NO\rightarrow O_2}^{O\rightarrow N} - n_{O_2}n_N k_{O_2\rightarrow NO}^{N\rightarrow O}, \quad (1.2.2)$$

$$R_{NO}^{2\leftrightarrow 2} = -R_{N_2}^{2\leftrightarrow 2} - R_{O_2}^{2\leftrightarrow 2}, \quad (1.2.3)$$

$$R_N^{2\leftrightarrow 2} = -R_{N_2}^{2\leftrightarrow 2} + R_{O_2}^{2\leftrightarrow 2}, \quad (1.2.4)$$

$$R_O^{2\leftrightarrow 2} = -R_{O_2}^{2\leftrightarrow 2} + R_{N_2}^{2\leftrightarrow 2}. \quad (1.2.5)$$

Здесь $k_{N_2\rightarrow NO}^{O\rightarrow N}$ и $k_{O_2\rightarrow NO}^{N\rightarrow O}$ – зависящие от температуры коэффициенты скорости прямых обменных реакций, $k_{NO\rightarrow N_2}^{N\rightarrow O}$ и $k_{NO\rightarrow O_2}^{O\rightarrow N}$ – коэффициенты скорости обратных реакций (1) и (2).

Члены $R_c^{2\leftrightarrow 3}$ описывают процессы диссоциации и рекомбинации (3) – (5):

$$R_{N_2}^{2\leftrightarrow 3} = \sum_{M=N_2, O_2, NO, N, O} n_M (n_N^2 k_{rec, N_2}^M - n_{N_2} k_{N_2, diss}^M), \quad (1.2.6)$$

$$R_{O_2}^{2\leftrightarrow 3} = \sum_{M=N_2, O_2, NO, N, O} n_M (n_O^2 k_{rec, O_2}^M - n_{O_2} k_{O_2, diss}^M), \quad (1.2.7)$$

$$R_{NO}^{2\leftrightarrow 3} = \sum_{M=N_2, O_2, NO, N, O} n_M (n_N n_O k_{rec, NO}^M - n_{NO} k_{NO, diss}^M), \quad (1.2.8)$$

$$R_N^{2\leftrightarrow 3} = -2R_{N_2}^{2\leftrightarrow 3} - R_{NO}^{2\leftrightarrow 3}, \quad (1.2.9)$$

$$R_O^{2\leftrightarrow 3} = -2R_{O_2}^{2\leftrightarrow 3} - R_{NO}^{2\leftrightarrow 3}, \quad (1.2.10)$$

$k_{N_2, diss}^M, k_{O_2, diss}^M, k_{NO, diss}^M$ – зависящие от температуры газа коэффициенты скорости диссоциации молекул N_2, O_2, NO при столкновении с частицей M , $k_{rec, N_2}^M, k_{rec, O_2}^M, k_{rec, NO}^M$ – коэффициенты скорости рекомбинации атомов с образованием молекул N_2, O_2, NO .

1.3 Коэффициенты скорости реакций обмена, диссоциации и рекомбинации

В данной работе для вычисления одготемпературных коэффициентов скорости прямых реакций обмена и диссоциации был использован закон Аррениуса, справедливый в термически равновесном газе [15]:

$$k_{c, eq}^M(T) = A_M T^n \exp\left(-\frac{E_\alpha}{kT}\right), \quad (1.3.11)$$

где E_α – энергия активации в случае обменных реакций и энергия диссоциации в случае реакций распада, A_M, n – постоянные множители, которые определяются в ряде работ на основе экспериментальных данных [16, 17] или детальных численных расчетов [18].

В таблице 2 приведены выражения для коэффициентов скорости реакций (1) – (5) с учетом постоянных в законе Аррениуса, найденных с учетом экспериментальных данных [16].

Таблица 2. Равновесные коэффициенты скорости реакций (1) – (5) [16]

Реакция	$k, \text{м}^3/\text{с}$	Диапазон $T, \text{К}$
$\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	$k = 3 \cdot 10^{-16} \exp\left(-\frac{38370}{T}\right)$	$(2 \div 5) \cdot 10^3$
$\text{O}_2 + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$k = 3,2 \cdot 10^{-18} \left(\frac{T}{300}\right) \exp\left(-\frac{3150}{T}\right)$	300 – 3000
$\text{N}_2 + \text{M} \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{M}$	$k_{\text{N}_2} = 5,4 \cdot 10^{-14} \left[1 - \exp\left(-\frac{3354}{T}\right)\right] \exp\left(-\frac{113200}{T}\right),$ $k_{\text{O}_2} = k_{\text{NO}} = k_{\text{N}_2}, k_{\text{O}} = k_{\text{N}} = 6,6k_{\text{N}_2}$	$300 \div 1,5 \cdot 10^4$
$\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{M}$	$k_{\text{N}_2} = 6,1 \cdot 10^{-15} \left[1 - \exp\left(-\frac{2240}{T}\right)\right] \exp\left(-\frac{59380}{T}\right),$ $k_{\text{O}_2} = 5,9k_{\text{N}_2}, k_{\text{O}} = 21k_{\text{N}_2},$ $k_{\text{N}} = k_{\text{NO}} = k_{\text{N}_2}$	$300 \div 10^4$
$\text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{M}$	$k_{\text{N}_2} = 8,7 \cdot 10^{-15} \exp\left(-\frac{75994}{T}\right), k_{\text{O}_2} = k_{\text{N}_2},$ $k_{\text{O}} = k_{\text{N}} = k_{\text{NO}} = 20k_{\text{N}_2}$	$(4 \div 7,5) \cdot 10^3$
$\text{NO} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$k = 1,8 \cdot 10^{-17} \left(-\frac{T}{300}\right)^{0,5}$	200 – 4000
$\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}$	$k = 7,5 \cdot 10^{-18} \left(\frac{T}{300}\right) \exp\left(-\frac{19500}{T}\right)$	$(1 \div 3) \cdot 10^3$
Реакция	$k, \text{м}^6/\text{с}$	Диапазон $T, \text{К}$
$\text{N} + \text{N} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2 + \text{M}$	$k_{\text{N}_2} = 1,91 \cdot 10^{-45}$ $k_{\text{O}_2} = 1,8 \cdot 10^{-45} \exp\left(-\frac{435}{T}\right),$ $k_{\text{NO}} = k_{\text{O}_2}, k_{\text{O}} = k_{\text{N}} = 3k_{\text{O}_2}$	600 – 6300, 290 – 400
$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	$k_{\text{N}_2} = 10^{-45} \left(-\frac{300}{T}\right)^{0,41},$ $k_{\text{O}_2} = 4 \cdot 10^{-45} \left(\frac{300}{T}\right)^{0,41},$	500 – 4000 290 – 4000

Реакция	$k, \text{м}^6/\text{с}$	Диапазон $T, \text{К}$
M	$k_{\text{N}} = 0,8k_{\text{O}_2}, k_{\text{O}} = 3,6k_{\text{O}_2}, k_{\text{NO}} = 0,17k_{\text{O}_2}$	
N + O + M → NO + M	$k_{\text{N}_2} = 10^{-44} \left(\frac{300}{T}\right)^{0,5}, k_{\text{N}} = 1,8 \cdot 10^{-43} \left(\frac{300}{T}\right),$ $k_{\text{O}} = k_{\text{N}_2}, k_{\text{O}} = k_{\text{NO}} = k_{\text{N}}$	200 – 4000

В таблицах 3, 4 представлены значения величин $A_{\text{M}}, n, E_{\alpha}$, приведенные в [17] на основе экспериментальных данных и в [18] на основе численного моделирования динамики столкновений.

Таблица 3. Параметры в формуле Аррениуса [17]

Реакция	$A, \text{м}^3/\text{с}$	$E_{\alpha}, \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$	n
$\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	$1,23 \cdot 10^{-18}$	5,24	0,5
$\text{O}_2 + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$4,98 \cdot 10^{-19}$	2,69	0,5
$\text{N}_2 + \text{M} \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{M}$	$4,15 \cdot 10^{-11}$	15,67	-0,1
$\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{M}$	$1,51 \cdot 10^{-11}$	8,19	-1,0
$\text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{M}$	$6,81 \cdot 10^{-12}$	10,4	-1,0

Таблица 4. Параметры в формуле Аррениуса [18]

Реакция	$A, \text{м}^3/\text{с}$	$E_{\alpha}, 10^{-19} \text{ Дж}$	n
$\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	$0,8 \cdot 10^{-16}$	5,175	0
$\text{O}_2 + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$4,0 \cdot 10^{-15}$	0,2	-0,39
$\text{N}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{N}_2$	$4,1 \cdot 10^{-12}$	15,67	-0,62
$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{O}_2$	$1,5 \cdot 10^{-11}$	15,67	-0,68
$\text{N}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{NO}$	$1,5 \cdot 10^{-11}$	15,67	-0,68
$\text{N}_2 + \text{N} \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{N}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	15,67	-0,68
$\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{O}$	$4,0 \cdot 10^{-12}$	15,67	-0,54
$\text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{N}_2$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	8,197	-1,0
$\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}_2$	$5,33 \cdot 10^{-11}$	8,197	-1,0
$\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{NO}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	8,197	-1,0
$\text{O}_2 + \text{N} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{N}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	8,197	-1,0
$\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	8,197	-1,05

Реакция	$A, \text{м}^3/\text{с}$	$E_\alpha, 10^{-19} \text{ Дж}$	n
$\text{NO} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{N}_2$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	10,43	-1,0
$\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{O}_2$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	10,43	-1,0
$\text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{NO}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,43	-1,0
$\text{NO} + \text{N} \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{N}$	$4,0 \cdot 10^{-10}$	10,43	-1,1
$\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{O}$	$4,0 \cdot 10^{-10}$	10,43	-1,1

Следует заметить, что коэффициенты скорости равновесных химических реакций могут быть вычислены как на основе закона Аррениуса, так и в результате осреднения коэффициентов скорости, зависящих от колебательных уровней молекул-реагентов по равновесным однотемпературным распределениям Больцмана. Сравнение результатов, полученных для компонентов воздуха при использовании двух указанных способов, подробно обсуждаются в [19].

Коэффициенты скорости обратных обменных реакций и рекомбинации в данной работе вычислялись с помощью соотношений, следующих из принципа детального баланса [2]:

$$k_{\text{NO} \rightarrow \text{N}_2}^{\text{N} \rightarrow \text{O}}(T) = k_{\text{N}_2 \rightarrow \text{NO}}^{\text{O} \rightarrow \text{N}}(T) \left(\frac{m_{\text{N}_2} m_{\text{O}}}{m_{\text{NO}} m_{\text{N}}} \right)^{3/2} \frac{Z_{\text{N}_2}^{\text{int}}(T)}{Z_{\text{NO}}^{\text{int}}(T)} \exp \left(\frac{D_{\text{N}_2} - D_{\text{NO}}}{kT} \right), \quad (1.3.12)$$

$$k_{\text{NO} \rightarrow \text{O}_2}^{\text{O} \rightarrow \text{N}}(T) = k_{\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}}^{\text{N} \rightarrow \text{O}}(T) \left(\frac{m_{\text{O}_2} m_{\text{N}}}{m_{\text{NO}} m_{\text{O}}} \right)^{3/2} \frac{Z_{\text{O}_2}^{\text{int}}(T)}{Z_{\text{NO}}^{\text{int}}(T)} \exp \left(\frac{D_{\text{O}_2} - D_{\text{NO}}}{kT} \right), \quad (1.3.13)$$

$$k_{\text{rec}, \text{N}_2}^{\text{M}}(T) = k_{\text{N}_2, \text{diss}}^{\text{M}}(T) \left(\frac{m_{\text{N}_2}}{m_{\text{N}}^2} \right)^{3/2} h^3 (2\pi kT)^{-3/2} Z_{\text{N}_2}^{\text{int}}(T) \exp \left(\frac{D_{\text{N}_2}}{kT} \right), \quad (1.3.14)$$

$$k_{\text{rec}, \text{O}_2}^{\text{M}}(T) = k_{\text{O}_2, \text{diss}}^{\text{M}}(T) \left(\frac{m_{\text{O}_2}}{m_{\text{O}}^2} \right)^{3/2} h^3 (2\pi kT)^{-3/2} Z_{\text{O}_2}^{\text{int}}(T) \exp \left(\frac{D_{\text{O}_2}}{kT} \right), \quad (1.3.15)$$

$$k_{rec,NO}^M(T) = k_{NO,diss}^M(T) \left(\frac{m_{NO}}{m_N m_O} \right)^{3/2} h^3 (2\pi kT)^{-3/2} Z_{NO}^{int}(T) \exp\left(\frac{D_{NO}}{kT}\right). \quad (1.3.16)$$

Здесь $Z_c^{int}(T) = Z_c^{vibr}(T) \cdot Z_c^{rot}(T)$ - статистическая сумма внутренних степеней свободы,

$$Z_c^{rot}(T) = \frac{T}{\sigma_c \theta_r^c}$$

– вращательная статистическая сумма, $\sigma_{N_2} = \sigma_{O_2} = 1, \sigma_{NO} = 2$ – факторы симметрии, θ_r^c – характеристическая вращательная температура: $\theta_r^{N_2} = 2,86$ К, $\theta_r^{O_2} = 2,07$ К, $\theta_r^{NO} = 2,42$ К. Размерность коэффициентов скорости обменных реакций и диссоциации в расчете на моль — m^3/c , а коэффициентов рекомбинации — m^6/c .

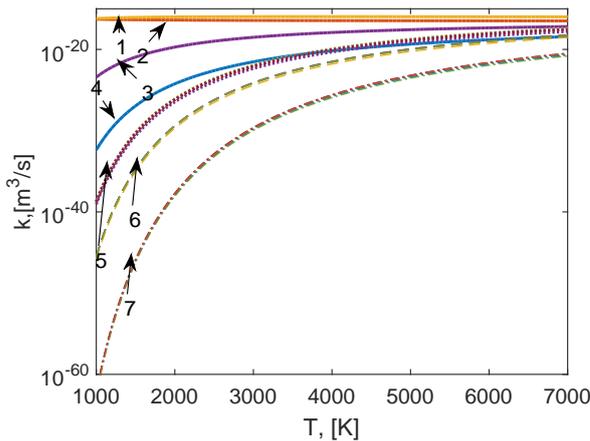


Рис. 2. Коэффициенты скорости обменных реакций и диссоциации в зависимости от температуры, 1 - $k_{O_2 \rightarrow NO}^{N \rightarrow O}$, 2 - $k_{NO \rightarrow N_2}^{N \rightarrow O}$, 3 - $k_{NO \rightarrow O_2}^{O \rightarrow N}$, 4 - $k_{N_2 \rightarrow NO}^{O \rightarrow N}$, 5 - $k_{O_2, diss}^M$, 6 - $k_{NO, diss}^M$, 7 - $k_{N_2, diss}^M$ [18]

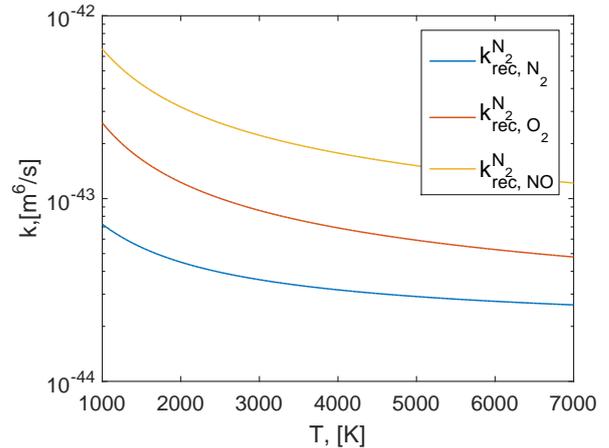


Рис. 3. Коэффициенты скорости $k_{rec, N_2}^{N_2}$, $k_{rec, O_2}^{N_2}$, $k_{rec, NO}^{N_2}$ рекомбинации в зависимости от температуры [18]

На рис.2 представлена температурная зависимость коэффициентов скорости обменных реакций и диссоциации, вычисленных на основе параметров из таблицы 4.

С ростом температуры увеличиваются все коэффициенты скорости прямых реакций. При температуре 1000 – 4000 К коэффициенты скорости обменных реакций заметно превышают коэффициенты скорости диссоциации, при этом наибольшую величину имеет коэффициент $k_{O_2 \rightarrow NO}^{N \rightarrow O}$ скорости обменной

реакции $O_2 + N \rightarrow NO + O$. Также следует отметить, что реакция (1) протекает значительно активнее в обратном направлении: коэффициент $k_{NO \rightarrow N_2}^{N \rightarrow O}$ заметно превосходит коэффициент $k_{N_2 \rightarrow NO}^{O \rightarrow N}$. С уменьшением температуры различие между коэффициентами скорости увеличивается. Наименьшими из коэффициентов скорости обменных реакций и диссоциации на всем рассматриваемом диапазоне температур остаются коэффициенты $k_{N_2 \rightarrow NO}^{O \rightarrow N}$ и $k_{N_2, diss}^M$, т.е. молекулы азота менее активны как в реакции образования NO, так и в диссоциации, чем молекулы кислорода.

На рис.3 представлены коэффициенты скорости рекомбинации, приводящей к образованию молекул N_2 , O_2 , NO , при столкновении с партнером N_2 . Эти коэффициенты уменьшаются с ростом температуры и по величине оказываются значительно меньшими, чем коэффициенты скорости прямых реакций. Рекомбинация происходит активнее при более низких температурах. Этот вывод упоминается во многих работах (см., например, [1, 7, 8, 16]).

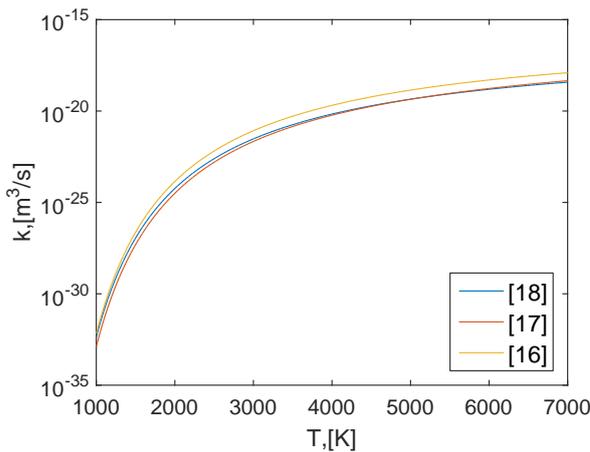


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента скорости обменной реакции $k_{O_2 \rightarrow NO}^{N \rightarrow O}$

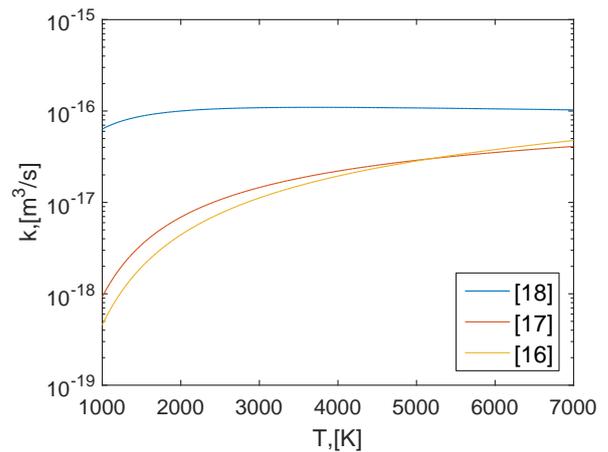


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента скорости обменной реакции $k_{N_2 \rightarrow NO}^{O \rightarrow N}$

На рис. 4 – 9 приведено сравнение коэффициентов $k_{N_2 \rightarrow NO}^{O \rightarrow N}$, $k_{O_2 \rightarrow NO}^{N \rightarrow O}$, $k_{N_2, diss}^M$, $k_{O_2, diss}^M$, k_{rec, N_2}^M и $k_{rec, NO}^M$ при учете различных параметров в законе Аррениуса. Для прямой реакции обмена молекул кислорода с атомами азота $O_2 + N \rightarrow NO + O$ (см. рис. 4) и для диссоциации молекул азота (см. рис. 6) все три модели дают практически один и тот же результат. В случае реакции $N_2 + O \rightarrow NO + N$ (см. рис. 5) и диссоциации кислорода (см. рис. 7) расчеты с учетом экспериментальных данных [16, 17], приводят к более низким значениям ко-

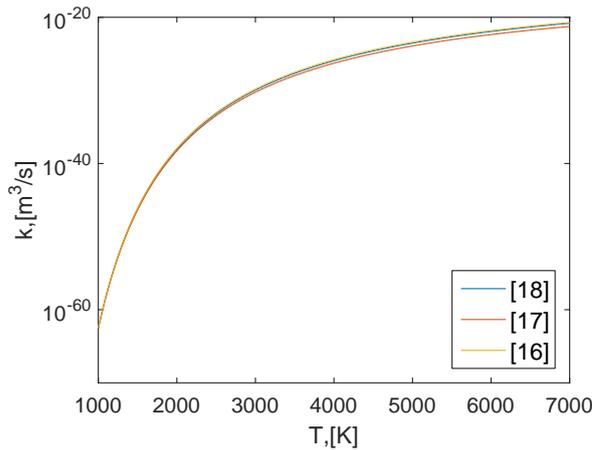


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента скорости диссоциации $k_{N_2,diss}^M$

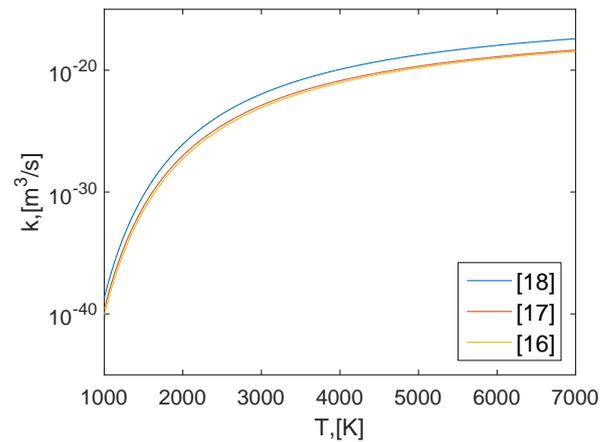


Рис. 7. Температурная зависимость коэффициента скорости диссоциации $k_{O_2,diss}^M$

эффициентов, чем при использовании параметров из [18].

На рис. 8 различие значений коэффициента скорости k_{rec,N_2}^M для трех наборов параметров увеличивается с ростом температуры. При малых температурах значения коэффициентов для параметров [17, 18] становятся практически одинаковыми. Из рис.9 видно, что скорость образования NO в результате рекомбинации с учетом параметров [18] оказывается заметно выше, чем при использовании параметров [16, 17], при этом различие не достигает двух порядков.

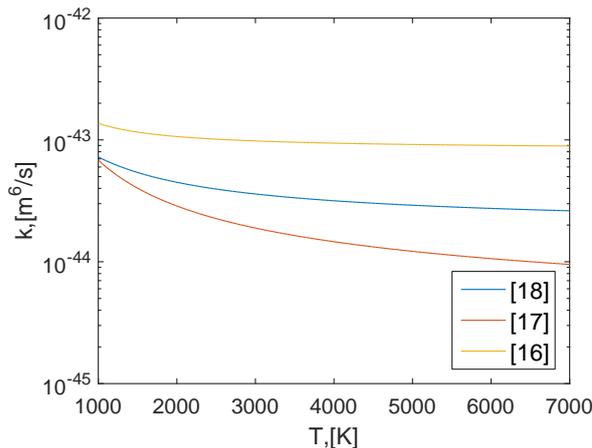


Рис. 8. Температурная зависимость коэффициента скорости рекомбинации k_{rec,N_2}^M

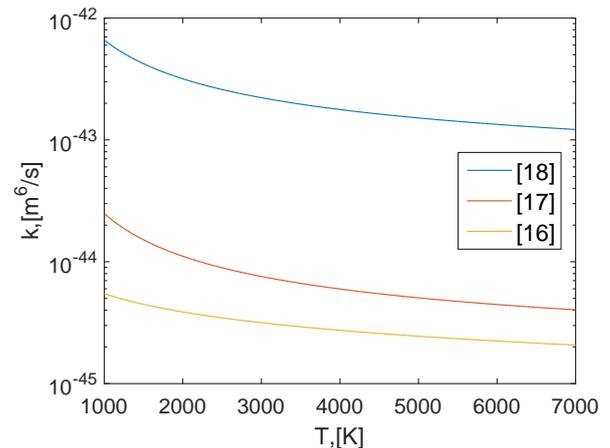


Рис. 9. Температурная зависимость коэффициента скорости рекомбинации $k_{rec,NO}^M$

Проведенный анализ показал, что, во-первых, скорость обменных реак-

ций с участием атомарного азота ($O_2 + N \rightarrow NO + O$ и $NO + N \rightarrow N_2 + O$) остается достаточно большой на всем рассматриваемом температурном промежутке, и, во-вторых, с уменьшением температуры скорость рекомбинации атомов становится близкой по величине к скорости процессов диссоциации.

1.4 Система уравнений одномерного стационарного течения воздуха в соплах

В работе предполагается, что течение в сопле является стационарным и квазиодномерным, а газ считается невязким и нетеплопроводным. Параметры газа изменяются вдоль оси сопла, x – расстояние от форкамеры вдоль оси. Обозначим за $S(x)$ площадь сечения сопла и за v проекцию скорости газа на ось x . Тогда систему (1.1.1) – (1.1.7) можно переписать в виде [2]:

$$\frac{d}{dx}(n_{N_2}vS) = S(R_{N_2}^{2\leftrightarrow 2} + R_{N_2}^{2\leftrightarrow 3}), \quad (1.4.1)$$

$$\frac{d}{dx}(n_{O_2}vS) = S(R_{O_2}^{2\leftrightarrow 2} + R_{O_2}^{2\leftrightarrow 3}), \quad (1.4.2)$$

$$\frac{d}{dx}(n_{NO}vS) = S(-R_{N_2}^{2\leftrightarrow 2} - R_{O_2}^{2\leftrightarrow 2} + R_{NO}^{2\leftrightarrow 3}), \quad (1.4.3)$$

$$\frac{d}{dx}(n_NvS) = S(-R_{N_2}^{2\leftrightarrow 2} + R_{O_2}^{2\leftrightarrow 2} - 2R_{N_2}^{2\leftrightarrow 3} - R_{NO}^{2\leftrightarrow 3}), \quad (1.4.4)$$

$$\frac{d}{dx}(n_OvS) = S(-R_{O_2}^{2\leftrightarrow 2} + R_{N_2}^{2\leftrightarrow 2} - 2R_{O_2}^{2\leftrightarrow 3} - R_{NO}^{2\leftrightarrow 3}), \quad (1.4.5)$$

$$\rho v \frac{dv}{dx} + \frac{dp}{dx} = 0, \quad (1.4.6)$$

$$Sv \frac{dE}{dx} + (p + E) \frac{d(Sv)}{dx} = 0, \quad (1.4.7)$$

где энергия E определяется формулами (1.1.8) – (1.1.12).

1.5 Численный метод решения

Для того, чтобы избежать погрешности, связанной с разномасштабностью величин, входящих в систему уравнений (1.4.1) – (1.4.7), был выполнен пе-

реход к безразмерным переменным:

$$\begin{aligned}
\bar{n}_c &= \frac{n_c}{n_*}, & \bar{m}_c &= \frac{m_c}{m_*}, & \bar{v} &= \frac{v}{v_*}, \\
\bar{T} &= \frac{T}{T_*}, & \bar{S} &= \frac{S}{S_*}, & \bar{x} &= \frac{x}{r_*}, \\
\bar{\varepsilon}_c &= \frac{\varepsilon_c}{kT_*}, & \bar{\varepsilon}_i^c &= \frac{\varepsilon_i^c}{kT_*}, & \bar{D}_c &= \frac{D_c}{kT_*}, \\
\bar{R}_c &= \frac{r_*}{n_* v_*} R_c, & c &= \text{N}_2, \text{O}_2, \text{NO}, \text{N}, \text{O},
\end{aligned} \tag{1.5.1}$$

где n_* , v_* , T_* – параметры газа в критическом сечении, S_* , r_* – площадь и радиус критического сечения сопла, $m_* = m_{\text{N}_2} + m_{\text{O}_2} + m_{\text{NO}} + m_{\text{N}} + m_{\text{O}}$. После несложных преобразований получим систему уравнений в безразмерных переменных:

$$v \frac{d\bar{n}_{\text{N}_2}}{d\bar{x}} + \bar{n}_{\text{N}_2} \frac{d\bar{v}}{d\bar{x}} = \bar{R}_{\text{N}_2}^{2\leftrightarrow 2} + \bar{R}_{\text{N}_2}^{2\leftrightarrow 3} - \frac{\bar{n}_{\text{N}_2} \bar{v}}{\bar{S}} \frac{d\bar{S}}{d\bar{x}}, \tag{1.5.2}$$

$$v \frac{d\bar{n}_{\text{O}_2}}{d\bar{x}} + \bar{n}_{\text{O}_2} \frac{d\bar{v}}{d\bar{x}} = \bar{R}_{\text{O}_2}^{2\leftrightarrow 2} + \bar{R}_{\text{O}_2}^{2\leftrightarrow 3} - \frac{\bar{n}_{\text{O}_2} \bar{v}}{\bar{S}} \frac{d\bar{S}}{d\bar{x}}, \tag{1.5.3}$$

$$v \frac{d\bar{n}_{\text{NO}}}{d\bar{x}} + \bar{n}_{\text{NO}} \frac{d\bar{v}}{d\bar{x}} = -\bar{R}_{\text{N}_2}^{2\leftrightarrow 2} - \bar{R}_{\text{O}_2}^{2\leftrightarrow 2} + \bar{R}_{\text{NO}}^{2\leftrightarrow 3} - \frac{\bar{n}_{\text{NO}} \bar{v}}{\bar{S}} \frac{d\bar{S}}{d\bar{x}}, \tag{1.5.4}$$

$$v \frac{d\bar{n}_{\text{N}}}{d\bar{x}} + \bar{n}_{\text{N}} \frac{d\bar{v}}{d\bar{x}} = -\bar{R}_{\text{N}_2}^{2\leftrightarrow 2} + \bar{R}_{\text{O}_2}^{2\leftrightarrow 2} - 2\bar{R}_{\text{N}_2}^{2\leftrightarrow 3} - \bar{R}_{\text{NO}}^{2\leftrightarrow 3} - \frac{\bar{n}_{\text{N}} \bar{v}}{\bar{S}} \frac{d\bar{S}}{d\bar{x}}, \tag{1.5.5}$$

$$v \frac{d\bar{n}_{\text{O}}}{d\bar{x}} + \bar{n}_{\text{O}} \frac{d\bar{v}}{d\bar{x}} = -\bar{R}_{\text{O}_2}^{2\leftrightarrow 2} + \bar{R}_{\text{N}_2}^{2\leftrightarrow 2} - 2\bar{R}_{\text{O}_2}^{2\leftrightarrow 3} - \bar{R}_{\text{NO}}^{2\leftrightarrow 3} - \frac{\bar{n}_{\text{O}} \bar{v}}{\bar{S}} \frac{d\bar{S}}{d\bar{x}}, \tag{1.5.6}$$

$$\begin{aligned}
&\frac{m_* v_*^2}{kT_*} (\bar{n}_{\text{N}_2} \bar{m}_{\text{N}_2} + \bar{n}_{\text{O}_2} \bar{m}_{\text{O}_2} + \bar{n}_{\text{NO}} \bar{m}_{\text{NO}} + \bar{n}_{\text{N}} \bar{m}_{\text{N}} + \bar{n}_{\text{O}} \bar{m}_{\text{O}}) \bar{v} \frac{d\bar{v}}{d\bar{x}} + \bar{T} \left(\frac{d\bar{n}_{\text{N}_2}}{d\bar{x}} + \frac{d\bar{n}_{\text{O}_2}}{d\bar{x}} + \right. \\
&\left. + \frac{d\bar{n}_{\text{NO}}}{d\bar{x}} + \frac{d\bar{n}_{\text{N}}}{d\bar{x}} + \frac{d\bar{n}_{\text{O}}}{d\bar{x}} \right) + (\bar{n}_{\text{N}_2} + \bar{n}_{\text{O}_2} + \bar{n}_{\text{NO}} + \bar{n}_{\text{N}} + \bar{n}_{\text{O}}) \frac{d\bar{T}}{d\bar{x}} = 0, \tag{1.5.7}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\frac{d\bar{n}_{\text{N}_2}}{d\bar{x}} \left(\frac{5}{2} \bar{T} + \bar{E}_{\text{vibr}, \text{N}_2} \right) + \frac{d\bar{n}_{\text{O}_2}}{d\bar{x}} \left(\frac{5}{2} \bar{T} + \bar{E}_{\text{vibr}, \text{O}_2} \right) + \frac{d\bar{n}_{\text{NO}}}{d\bar{x}} \left(\frac{5}{2} \bar{T} + \bar{E}_{\text{vibr}, \text{N}_2} + \right. \\
&\left. + \bar{\varepsilon}_{\text{NO}} \right) + \frac{d\bar{n}_{\text{N}}}{d\bar{x}} \left(\frac{3}{2} \bar{T} + \bar{\varepsilon}_{\text{N}} \right) + \frac{d\bar{n}_{\text{O}}}{d\bar{x}} \left(\frac{3}{2} \bar{T} + \bar{\varepsilon}_{\text{O}} \right) + \frac{d\bar{T}}{d\bar{x}} \left[\frac{5}{2} (\bar{n}_{\text{N}_2} + \bar{n}_{\text{O}} + \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \bar{n}_{\text{NO}}) + \frac{3}{2}(\bar{n}_{\text{N}} + \bar{n}_{\text{O}}) + \bar{n}_{\text{N}_2} \bar{C}_{\text{vibr},\text{N}_2} + \bar{n}_{\text{O}_2} \bar{C}_{\text{vibr},\text{O}_2} + \bar{n}_{\text{NO}} \bar{C}_{\text{vibr},\text{NO}} \Big] + \\
& + \frac{1}{\bar{v}} \frac{d\bar{v}}{d\bar{x}} \left[\bar{n}_{\text{N}_2} \left(\frac{7}{2} \bar{T} + \bar{E}_{\text{vibr},\text{N}_2} \right) + \bar{n}_{\text{O}_2} \left(\frac{7}{2} \bar{T} + \bar{E}_{\text{vibr},\text{O}_2} \right) + \bar{n}_{\text{NO}} \left(\frac{7}{2} \bar{T} + \right. \right. \\
& \left. \left. + \bar{E}_{\text{vibr},\text{NO}} + \bar{\varepsilon}_{\text{NO}} \right) + \bar{n}_{\text{N}} \left(\frac{5}{2} \bar{T} + \bar{\varepsilon}_{\text{N}_2} \right) + \bar{n}_{\text{O}} \left(\frac{5}{2} \bar{T} + \bar{\varepsilon}_{\text{O}} \right) \right] = \\
& = -\frac{1}{\bar{S}} \frac{d\bar{S}}{d\bar{x}} \left[\bar{n}_{\text{N}_2} \left(\frac{7}{2} \bar{T} + \bar{E}_{\text{vibr},\text{N}_2} \right) + \bar{n}_{\text{O}_2} \left(\frac{7}{2} \bar{T} + \bar{E}_{\text{vibr},\text{O}_2} \right) + \bar{n}_{\text{NO}} \left(\frac{7}{2} \bar{T} + \right. \right. \\
& \left. \left. + \bar{E}_{\text{vibr},\text{NO}} + \bar{\varepsilon}_{\text{NO}} \right) + \bar{n}_{\text{N}} \left(\frac{5}{2} \bar{T} + \bar{\varepsilon}_{\text{N}_2} \right) + \bar{n}_{\text{O}} \left(\frac{5}{2} \bar{T} + \bar{\varepsilon}_{\text{O}} \right) \right], \tag{1.5.8}
\end{aligned}$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned}
\bar{E}_{\text{vibr},c} &= \frac{\sum_{i=0}^{l_c} \bar{\varepsilon}_i^c \exp\left(-\frac{\bar{\varepsilon}_i^c}{\bar{T}}\right)}{\sum_{i=0}^{l_c} \exp\left(-\frac{\bar{\varepsilon}_i^c}{\bar{T}}\right)}, \\
\bar{C}_{\text{vibr},c} &= \frac{1}{\bar{T}^2} \left[\frac{\sum_{i=0}^{l_c} (\bar{\varepsilon}_i^c)^2 \exp\left(-\frac{\bar{\varepsilon}_i^c}{\bar{T}}\right)}{\sum_{i=0}^{l_c} \exp\left(-\frac{\bar{\varepsilon}_i^c}{\bar{T}}\right)} - \frac{\left(\sum_{i=0}^{l_c} \bar{\varepsilon}_i^c \exp\left(-\frac{\bar{\varepsilon}_i^c}{\bar{T}}\right) \right)^2}{\left(\sum_{i=0}^{l_c} \exp\left(-\frac{\bar{\varepsilon}_i^c}{\bar{T}}\right) \right)^2} \right].
\end{aligned}$$

Уравнения (1.5.2) – (1.5.8) образуют замкнутую систему нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ), описывающих течение воздушной смеси в сопле с учетом реакций обмена, диссоциации и рекомбинации. Численное решение данной системы позволит определить распределение макропараметров газа вдоль оси сопла.

Данная система относится к классу жестких, то есть имеет малый параметр при старшей производной. Известно, что наилучшими методами решения таких систем являются различные неявные схемы. В настоящей работе использовался неявный метод Гира [20], построенный на формулах обратного дифференцирования (BDF) и дающий высокую точность и вычислитель-

ную эффективность. Этот метод, в частности, реализован в пакете прикладных программ MATLAB как стандартная функция – solver ode15s. Данная функция позволяет решать жесткие системы ОДУ с переменным порядком метода (от 1 до 5) и шагом интегрирования.

Рассматриваемая система может быть представлена в виде задачи Коши:

$$y' = f(y,x), \quad y(x_0) = y_0,$$

где y – вектор неизвестных.

Метод Гира k -го порядка в качестве решения такой задачи использует полином вида:

$$y_{n+1} = \sum_{i=1}^k a_i y_{n-i} + h b f(y_{n+1}, x_{n+1}), \quad (1.5.9)$$

где $h = x_{n+1} - x_n$. Метод Гира k -го порядка требует знание k значений $y_n, y_{n-1}, \dots, y_{n-k+1}$, которые получают методом Тейлора первого порядка. Коэффициенты a_0, a_1, \dots, a_{k-1} и b рассчитываются на каждом шаге из условия:

$$\sum_{i=0}^{k-1} (-i)^j a_i + j b = 1, \quad j = 0, 1, \dots, k.$$

Это выражение представляет собой систему $k + 1$ линейных уравнений, решение которой единственным образом определяет коэффициенты метода Гира k -го порядка. Далее уравнение (1.5.9) для фиксированной точки решается с помощью итерационного метода Ньютона.

1.6 Расчет параметров газа в критическом сечении сопла и резервуаре

Методы расчета стационарного неравновесного потока в сопле приводятся в различных работах (см., например [3–6, 9–11, 21]). При прямом методе, когда известны закон изменения площади и расход газа через сопло, рассчитывается распределение газодинамических параметров вдоль оси сопла. Для неравновесного течения расчет расхода проводится методом подбора параметров для достижения перехода через скорость звука, причем критическое

сечение не будет совпадать с наиболее узким сечением сопла. При обратном методе вначале задается распределение какого-либо газодинамического параметра вдоль оси сопла, а форма профиля и остальные параметры определяются в процессе решения задачи. В данной работе применяется прямой метод.

Наиболее точный подход состоит в численном интегрировании системы уравнений неравновесного потока как в расширяющейся, так и в сужающейся частях. Для неравновесных течений состояние потока в сопле определяется не только термодинамическими свойствами газа, но также всей предысторией движения, связанной с характером изменения $S(x)$.

Обычно делаются упрощения в предположении термического и химического равновесия в сужающейся части. Это предположение подтверждается сравнением с численными расчетами. В рассматриваемом случае переход через скорость звука происходит в минимальном сечении, и задача сводится к рассмотрению неравновесного потока только в расширяющейся части сопла.

Газовые макропараметры не одинаковы в резервуаре и в критическом сечении сопла. Обозначим индексом «*» параметры в критическом сечении сопла. Для рассматриваемого равновесного течения (в сужающейся части сопла и в критическом сечении) из уравнения постоянства расхода и уравнения сохранения импульса получаем следующее равенство:

$$\frac{dv}{v} = \frac{1}{M^2 - 1} \frac{dS}{S}, \quad (1.6.1)$$

при $M = 1$ это уравнение имеет особенность.

Существует несколько методов расчета параметров, позволяющих избежать особенности. В данной работе сужающаяся часть сопла не рассматривалась. Как и в [9, 10], предполагается, что из резервуара газ сразу попадает в критическое сечение. Расчет производится от точки сразу за критическим сечением сопла, в котором задавались температура газа и давление.

Имея заданные температуру и давление смеси в критическом сечении, можно найти равновесный состав смеси [1].

Для этого используются закон действующих масс для каждой реакции в системе, закон сохранения числа атомов (уравнение материального баланса)

и закон Дальтона.

Закон Дальтона, выраженный через мольные доли $\xi_c^* = \frac{n_c^*}{\sum_c n_c^*}$, имеет вид

$$\xi_{N_2}^* + \xi_{O_2}^* + \xi_{NO}^* + \xi_N^* + \xi_O^* = 1. \quad (1.6.2)$$

Предполагая, что в форкамере воздух состоял из 21% кислорода и 79% азота из закона сохранения числа атомов получим:

$$\frac{2\xi_{O_2}^* + \xi_{NO}^* + \xi_O^*}{2\xi_{N_2}^* + \xi_{NO}^* + \xi_N^*} = \frac{21}{79} \quad (1.6.3)$$

Для пятикомпонентной воздушной смеси с пятью реакциями (1) – (5) закон действующих масс дает пять соотношений. Но только три из них являются независимыми [1]:

$$\frac{\xi_N^{*2}}{\xi_{N_2}^*} = \frac{kT^*}{p^*} \left(\frac{m_N^2}{m_{N_2}} \right) h^{-3} (2\pi kT^*)^{3/2} \frac{1}{Z_{N_2}^{int}(T^*)} \exp \left(-\frac{D_{N_2}}{kT^*} \right), \quad (1.6.4)$$

$$\frac{\xi_O^{*2}}{\xi_{O_2}^*} = \frac{kT^*}{p^*} \left(\frac{m_O^2}{m_{O_2}} \right) h^{-3} (2\pi kT^*)^{3/2} \frac{1}{Z_{O_2}^{int}(T^*)} \exp \left(-\frac{D_{O_2}}{kT^*} \right), \quad (1.6.5)$$

$$\frac{\xi_N^* \xi_O^*}{\xi_{NO}^*} = \frac{kT^*}{p^*} \left(\frac{m_N m_O}{m_{NO}} \right) h^{-3} (2\pi kT^*)^{3/2} \frac{1}{Z_{NO}^{int}(T^*)} \exp \left(-\frac{D_{NO}}{kT^*} \right). \quad (1.6.6)$$

Если заданы температура и давление, то расчет сводится к решению нелинейной системы из пяти уравнений (1.6.2) – (1.6.6), которая имеет однозначное решение. Результаты расчета равновесного состава воздуха при различных значениях давления в зависимости от температуры приведены в [1].

Вычисление скорости производилось при предположении, что величина $\kappa = \frac{C_p}{C_v}$ меняется слабо в равновесной области и может считаться постоянной от резервуара до критического сечения. Теплоемкости газа при постоянном давлении и постоянном объеме выражаются следующим образом: $C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$ и $C_p = \hat{R} + C_v$, где

$$\hat{R} = R/\mu$$

– удельная газовая постоянная, а μ – эффективная молярная масса смеси, $\frac{1}{\mu} =$

$\sum_c \frac{\rho_c}{\rho} \frac{1}{\mu_c}$. Зная параметры в критическом сечении сопла, находим скорость потока в нем [1]:

$$\frac{v^{*2}}{2} = \frac{1}{2} \kappa^* \frac{p^*}{\rho^*} = \frac{1}{2} \kappa^* \widehat{R}^* T^*, \quad (1.6.7)$$

1.7 Результаты численных расчетов

В настоящей работе были рассмотрены три различных профиля сопла:

1. коническое сопло:

$$r(x) = r^* + x \operatorname{tg} \theta, \quad (1.7.1)$$

где угол полураствора $\theta = 21^\circ$ и радиус критического сечения $r^* = 1$ мм;

2. параболическое сопло, рассмотренное в работах [3, 7]:

$$r(x) = r^* \sqrt{1 + x^2 \left(\frac{\operatorname{tg} \theta}{r^*} \right)^2}, \quad (1.7.2)$$

где угол полураствора асимптотического конца $\theta = 10^\circ$ и радиус критического сечения $r^* = 3$ мм.

3. сопло F4, рассмотренное в работах [4, 5, 7] и использованное в экспериментальных исследованиях:

$$r(x) = 0,3599 - 0,2277 \exp(-0,1884x^2) - \frac{0,0184}{x^2 + 0,1447}. \quad (1.7.3)$$

Профили и безразмерные площади сопел изображены на рис. 10 и 11.

При различных формах сопел система (1.5.2) – (1.5.8) численно интегрировалась для трех различных наборов параметров формулы Аррениуса [16–18] и при разных условиях в критическом сечении, в котором задавались температура T^* и давление p^* . Предполагается, что в критическом сечении смесь состоит только из молекул азота и кислорода: $n_{\text{N}_2}^* = 0,79n^*$, $n_{\text{O}_2}^* =$

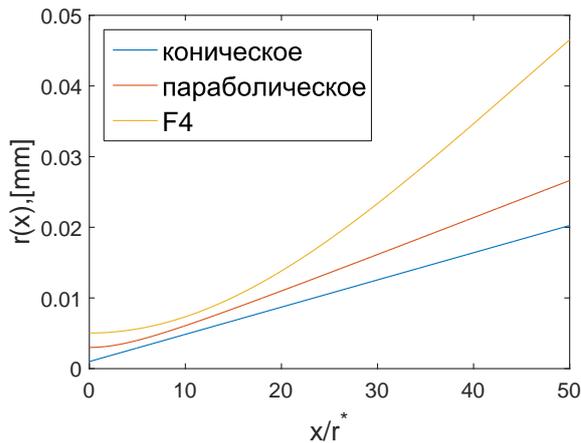


Рис. 10. Профили конического, параболического сопла и сопла F4

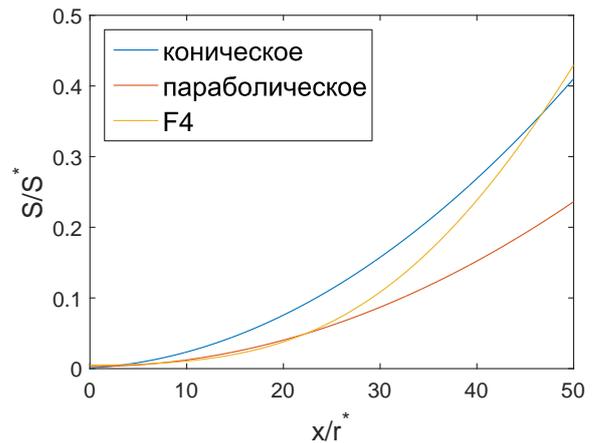


Рис. 11. Безразмерные площади сопел

$0.21n^*, n_{NO}^* = n_N^* = n_O^* = 0$, где $n^* = p^*/kT^*$. Сначала рассмотрим результаты, полученные для течений воздуха в коническом сопле.

Зависимость макропараметров от условий в критическом сечении.

На рис. 12 (а,б) представлены изменения температуры и скорости смеси вдоль оси сопла при $p^* = 1 \text{ atm}$, 100 atm и $T^* = 5000 \text{ K}$, 7000 K с учетом параметров [17]. На графиках также указаны значения макропараметров, полученные в поуровневом приближении в работах [9, 10]. Видно, что при удалении

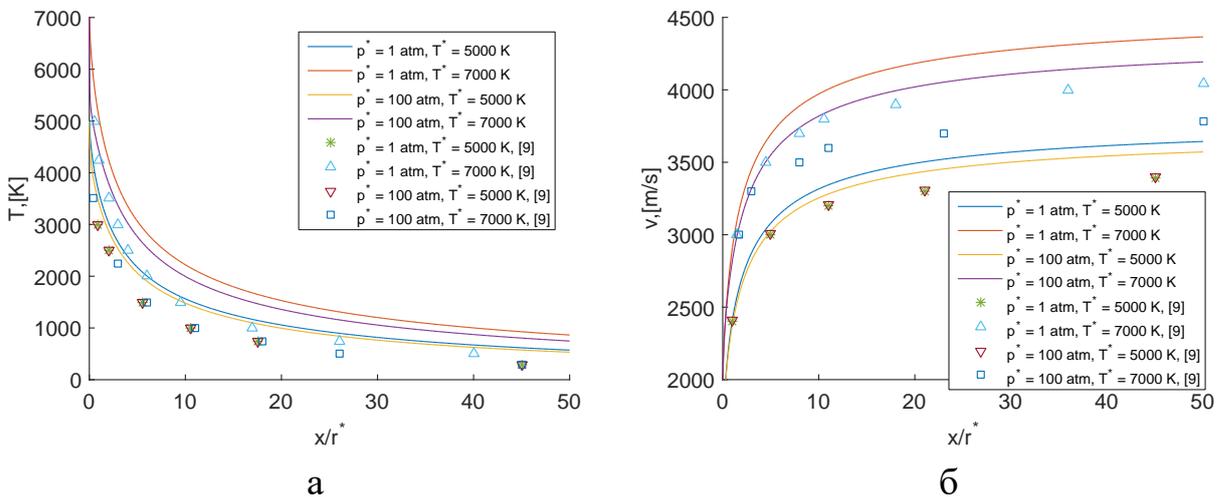


Рис. 12. Изменение температуры (а) и скорости (б) газа вдоль оси сопла при различных условиях в критическом сечении

от критического сечения температура резко убывает, в то время как скорость потока возрастает. При меньшей температуре $T^* = 5000 \text{ K}$ влияние величины p^* на значения скорости и температуры менее заметно (разница в значе-

ниях не превышает 7 % для каждого параметра). При большей температуре увеличение давления p^* приводит к более резкому убыванию температуры газа в сопле, различие значений достигает 18 %. Скорость при большей T^* возрастает сильнее при $p^* = 1 \text{ atm}$, и отличие значений от результатов при $p^* = 100 \text{ atm}$ не превосходит 9 %. Подобный эффект влияния задаваемых значений давления и температуры в критическом сечении наблюдается и при поуровневом описании течений воздуха в соплах [9, 10]. При этом значения макропараметров в однотемпературном приближении завышены относительно поуровневых, максимальная разница значений достигает 30 %.

На рис. 13 (а – д) показано изменение состава воздуха вдоль оси сопла при давлениях $p^* = 1, 10, 100 \text{ atm}$ и $T^* = 7000 \text{ K}$.

Числовые плотности молекул N_2 и O_2 (см. рис. 13 (а,б)) сначала убывают вблизи критического сечения. При этом, чем больше значение p^* , тем быстрее происходит уменьшение числа молекул. Уменьшение числовой плотности молекул O_2 происходит более интенсивно, чем уменьшение плотности N_2 . Это является следствием того, что в начале процесса, когда концентрация атомов очень мала, диссоциация молекул кислорода играет основную роль, а коэффициент $k_{\text{O}_2, \text{diss}}^M$ заметно превышает коэффициент $k_{\text{N}_2, \text{diss}}^M$. Следует отметить, что числовые плотности молекул азота изменяются значительно слабее, чем плотности молекул O_2 и атомов. Далее, после уменьшения плотности N_2 и O_2 , для значений $p^* = 1 \text{ atm}$ и $p^* = 10 \text{ atm}$ происходит замораживание концентраций молекул. При $p^* = 100 \text{ atm}$ температура газа падает быстрее, и при $x/r^* \approx 0,205$ скорость диссоциации кислорода в этом случае на порядок меньше, чем при меньших p^* , при этом скорость образования молекул O_2 остается высокой. Этим объясняется дальнейшее возрастание числовой плотности O_2 и более позднее её замораживание. Аналогично можно объяснить возрастание числовой плотности молекул азота после $x/r^* \approx 0,25$. В случае поуровневого описания [9, 10] замораживание плотности O_2 наблюдается для всех значений p^* после $x/r^* \approx 0,1$. Отличие этих значений от результатов однотемпературного приближения остается в пределах одного порядка.

На рис. 13 (в) показано изменение числовой плотности молекул NO . По мере накопления атомов и уменьшению температуры основную роль начина-

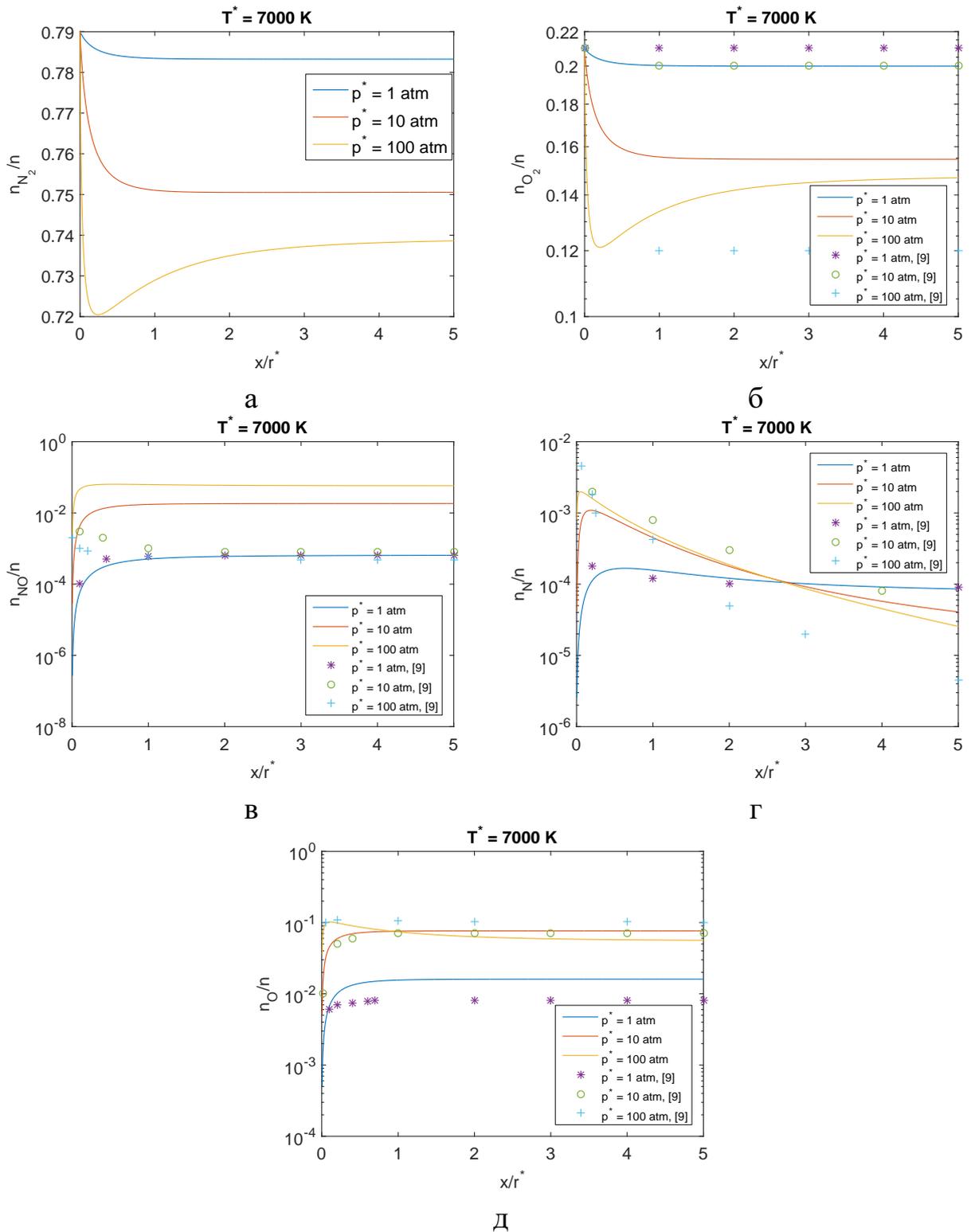


Рис. 13. Изменение числовых плотностей n_{N_2}/n (а), n_{O_2}/n (б), n_{NO}/n (в), n_N/n (г), n_O/n (д) вдоль оси сопла при различных значениях начального давления, $T^* = 7000$ К

ют играть прямые обменные реакции (1), (2), ведущие к увеличению плотности NO практически сразу за критическим сечением. При этом возрастание числовой плотности тем больше, чем больше задаваемое давление p^* .

На рис. 13 (г,д) показано изменение плотностей атомов вдоль оси сопла. Заметно начальное возрастание числовых плотностей n_N/n для всех значений p^* . Далее относительная числовая плотность N монотонно убывает вследствие значительного уменьшения скорости диссоциации N_2 и скорости обеих обменных реакций с образованием N (см. рис. 2). При этом практически не изменяются наибольшие по величине коэффициенты скорости $k_{O_2 \rightarrow NO}^{N \rightarrow O}$ и $k_{NO \rightarrow N_2}^{N \rightarrow O}$. Таким образом, скорость, с которой идет «исчезновение» атомов азота, остается достаточно большой, замораживания атомов азота не происходит [1]. Плотность уменьшается сильнее при большем давлении p^* . При $p^* = 100 \text{ atm}$ наблюдается наибольшее отличие от результатов поуровневого описания [9, 10], которое не превосходит одного порядка. Концентрация атомов O возрастает вблизи критического сечения. При этом возрастание происходит наиболее резко для большего значения p^* . Как и в случае молекул кислорода, числовые плотности атомов O для $p^* = 1 \text{ atm}$ и $p^* = 10 \text{ atm}$ замораживаются вблизи критического сечения. При $p^* = 100 \text{ atm}$ числовая плотность атомов O уменьшается вследствие обменных реакций $NO + O \rightarrow O_2 + N$ и $N_2 + O \rightarrow NO + N$ и замораживается при $x/r^* \approx 1$.

Как видно из приведенных рассуждений, влияние начальной температуры T^* на изменение макропараметров в сопле оказывается более сильным, чем влияние давления p^* . Температура газа убывает наиболее резко при $p^* = 100 \text{ atm}$, $T^* = 5000 \text{ K}$. При фиксированной температуре $T^* = 7000 \text{ K}$ числовые плотности компонентов смеси замораживаются быстрее при наименьшем давлении p^* .

Влияние моделей коэффициентов скорости химических реакций на изменение параметров течения. На рис. 14 (а,б) приведены зависимости скорости потока и температуры от x/r^* при использовании параметров в законе Аррениуса, рекомендованных в [16–18].

Данные [16, 17] приводят к близким значениям скорости и температуры потока, различие результатов не превышает 1 % и 1,6 % соответственно. Использование параметров [18] в законе Аррениуса ведет к более резкому убыванию температуры, чем модели, рекомендованные в [16] и [17] (рис. 14 (а)).

Более заметно выбор параметров в формуле Аррениуса влияет на изменения относительных числовых плотностей, что видно на рис. 14 (в,г). С умень-

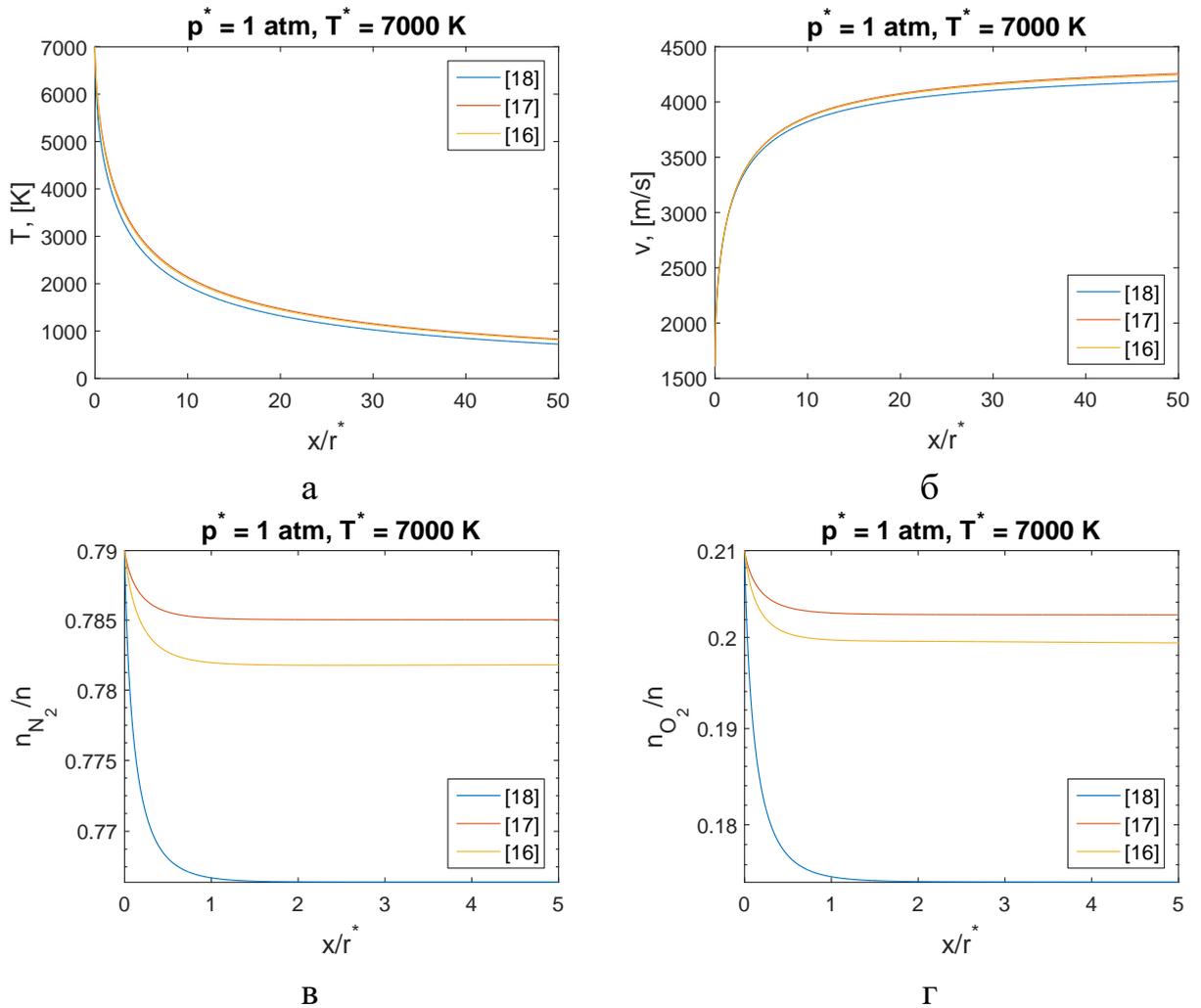


Рис. 14. Изменение макропараметров вдоль оси сопла с учетом разных представлений коэффициентов скорости реакций обмена и диссоциации, $p^* = 1 \text{ atm}$, $T^* = 7000 \text{ K}$: а – температура газа, б – скорость газа, в – n_{N_2}/n , г – n_{O_2}/n

шением температуры увеличивается разница между значениями коэффициентов $k_{N_2 \rightarrow NO}^{O \rightarrow N}$ (рис. 5), найденных при использовании различных параметров, и достигает двух порядков, а различие между коэффициентами $k_{N_2, diss}^M$ и k_{rec, N_2}^M уменьшается (рис. 6 и 8). Вследствие этого числовые плотности молекул азота на рис. 14 (в) убывают быстрее при использовании параметров [18]. Наибольшее различие в значениях числовых плотностей достигается при использовании параметров [17] и [18] и не превосходит 2,3 % для молекул N_2 и 13 % для молекул O_2 (см. рис 14 (г)).

Сравнение результатов, полученных при полной и сокращенной системе химических реакций. Чтобы проанализировать влияние реакций обмена и рекомбинации на параметры течения, расчеты проводились: 1) с уче-

том всех реакций; 2) без учета реакций обмена; 3) без учета рекомбинации.

В расчетах использованы параметры Аррениуса из работы [17]. Сравнения результатов представлены на рис. 15 (а – е) при $p^* = 100 \text{ atm}$, $T^* = 7000 \text{ K}$. Из рис. 15 (а) можно сделать вывод, что реакции обмена влияют на температуру газа сильнее, чем рекомбинация, вблизи критического сечения. При $x/r^* \approx 0.03$ отличие результатов от численных расчетов, полученных с учетом всех реакций, достигает 0,9 % в случае пренебрежения обменными реакциями и 0,7 % в случае отсутствия рекомбинации. Без учета обменных реакций температура убывает медленнее и оказывается больше, чем при других системах реакций. Расчеты показали, что основную роль вблизи критического сечения (при $x/r^* < 1$) играют обменные реакции $\text{O}_2 + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ и $\text{NO} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$, коэффициенты скорости которых являются наибольшими по величине (см. рис. 2). Пренебрежение данными реакциями ведет к заниженным значениям температуры, однако численное значение результатов не превосходит 1 %. По мере накопления атомов и с уменьшением температуры становится заметным влияние рекомбинации (рис. 15 (б,в)). На выходе из сопла при $x/r^* = 50$ отличие в результатах для скорости и температуры от результатов, полученных при полной системе реакций достигает 3,6 % и 30 % соответственно. Это говорит о том, что процессы рекомбинации в реагирующих смесях в соплах играют большую роль, чем обменные реакции. Для поуровневого приближения влияние обменных процессов на макропараметры более заметно. Влияние рекомбинации на течения бинарных смесей в соплах было рассмотрено в работах [7, 8], в которых также отмечается более резкое убывание значений температуры в случае отсутствия процессов рекомбинации по сравнению с полной схемой кинетических процессов.

На рис. 15 (г – е) показано влияние химических реакций на числовые плотности смеси. При расчете системы, не учитывающей реакции обмена, числовые плотности NO имеют гораздо меньшую величину, чем в случае расчета полной системы реакций, так как единственный способ образования молекул NO в этом случае – реакция рекомбинации. Числовая плотность атомов N также наименьшая в этом случае. При этом заметно «замораживание» n_{N}/n (выход значений на постоянную величину) начиная с $x/r^* \approx 2$, тогда как в случае полной схемы реакций замораживания числовой плотности про-

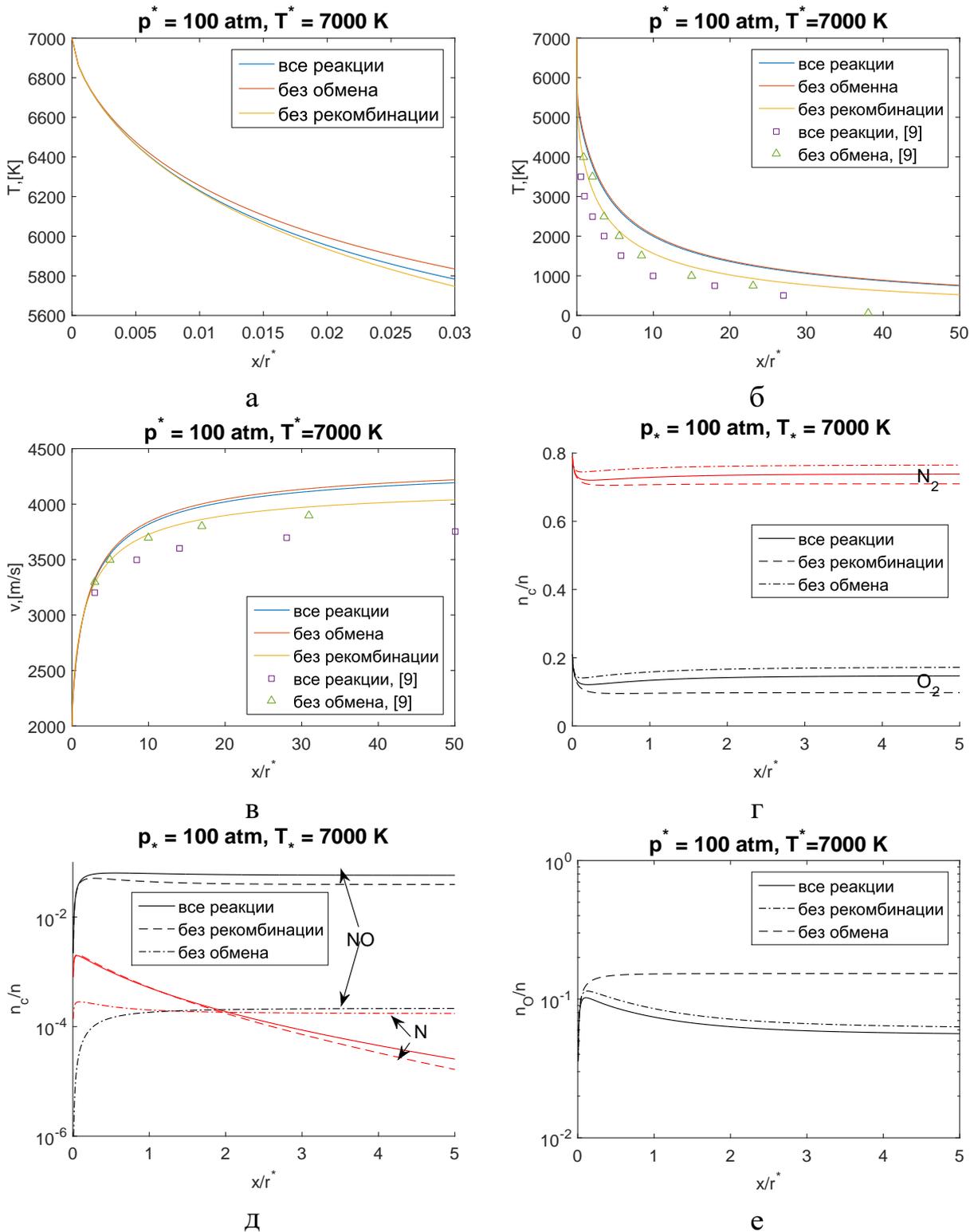


Рис. 15. Влияние рекомбинации и реакций обмена на макропараметры потока, $p^* = 100 \text{ atm}$, $T^* = 7000 \text{ K}$: а, б – температура газа, в – скорость газа, г – n_{N_2}/n и n_{O_2}/n , д – n_{NO}/n и n_N/n , е – n_O/n

исходит значительно позднее. Быстрое замораживание числовой плотности атомов азота в случае отсутствия обменных реакций также показано в рабо-

тах [9, 10].

Числовые плотности молекул N_2 и O_2 без учета рекомбинации убывают заметнее. При этом числовая плотность O_2 изменяется больше, чем плотность N_2 , так как рекомбинация молекул кислорода является более быстрой реакцией. Числовая плотность атомов O в этом случае возрастает по сравнению с другими системами реакций. В отсутствие рекомбинации замораживание числовой плотности O происходит практически сразу за критическим сечением. Скорость реакций $NO + O \rightarrow O_2 + N$ и $N_2 + O \rightarrow NO + N$, в которых связываются атомы кислорода, мала благодаря более высокой энергии активации, и эти реакции не могут приостановить процессы замораживания числовой плотности. Данный эффект также отмечается в [1].

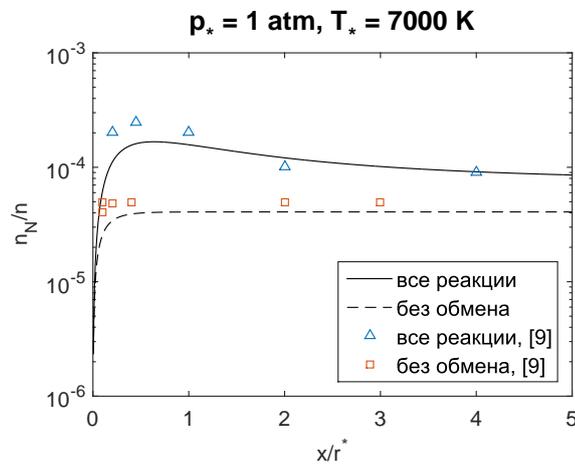


Рис. 16. Влияние реакций обмена на числовую плотность n_N/n , $p^* = 1 \text{ atm}$, $T^* = 7000 \text{ K}$

На рис. 16 показано влияние реакций обмена на числовую плотность n_N/n , при $p^* = 1 \text{ atm}$, $T^* = 7000 \text{ K}$. На графике также отмечены значения, полученные при данных условиях в поуровневом приближении [9]. Виден схожий характер изменения плотности при отсутствии обменных реакций. Как было отмечено ранее, в этом случае число атомов меньше, замораживание макропараметра происходит ближе к критическому сечению, но разница с результатом полной системы реакций не превышает одного порядка.

Оценка влияния ангармоничности колебаний на макропараметры потока. В работе рассмотрен важный для практического применения вопрос о влиянии ангармоничности колебаний на параметры течения в соплах.

Задача о течении воздуха в сопле была решена как с учетом ангармоничности колебаний, так и на основе упрощенного представления колебатель-

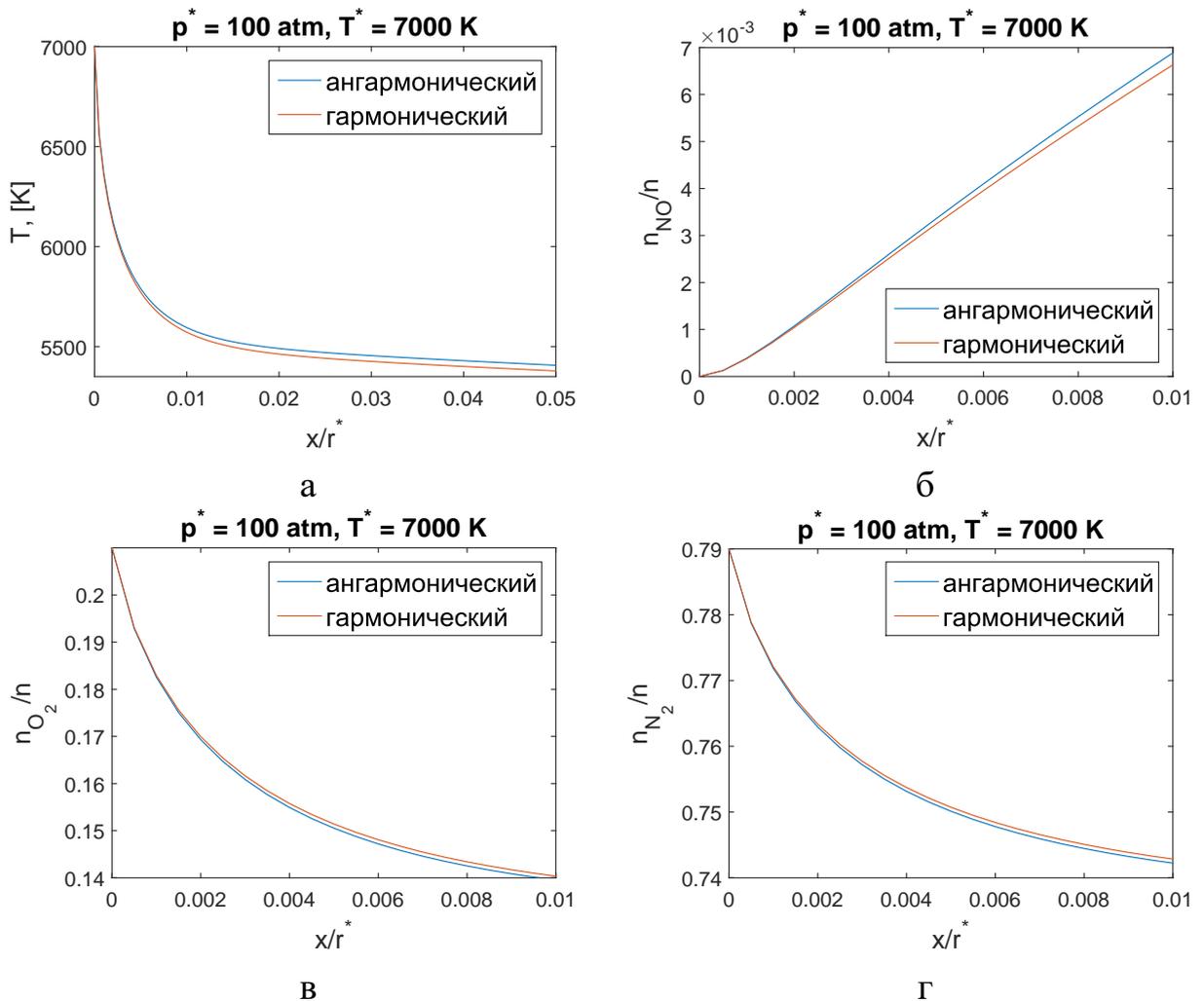


Рис. 17. Изменение макропараметров вдоль оси сопла для двух моделей осциллятора, $p^* = 100 \text{ atm}$, $T^* = 7000 \text{ K}$: а – температура газа, б – n_{NO}/n , в – n_{O_2}/n , г – n_{N_2}/n

ных спектров гармонических осцилляторов. Расчеты показали, что наибольшее влияние ангармоничности наблюдается при температуре $T^* = 7000 \text{ K}$ и давлении $p^* = 100 \text{ atm}$. При этом поправки значений температуры (рис. 17 (а)) и скорости газа за счет ангармоничности колебаний в однотемпературном приближении не превышают 1,87 % и 0,42 % соответственно.

Для числовых плотностей молекул NO рис. 17 (в) пренебрежение эффектами ангармоничности приводит к переоценке числовой плотности до 4 %. Вклад поправок за счет ангармоничности в числовые плотности молекул O_2 и N_2 рис. 17 (в,г) невелик и не превосходит 1 % и 0.1 % соответственно. Большее значение поправки для молекул NO, чем для молекул N_2 и O_2 , объясняется малой долей этих молекул в смеси.

Сравнение макропараметров в воздухе и в бинарных смесях. Результаты, полученные при решении задачи о течении воздуха в соплах, сравнивались с данными, полученными в расчетах течений бинарных смесей N_2/N и O_2/O . Сравнение скорости и температуры газа для пятикомпонентной смеси

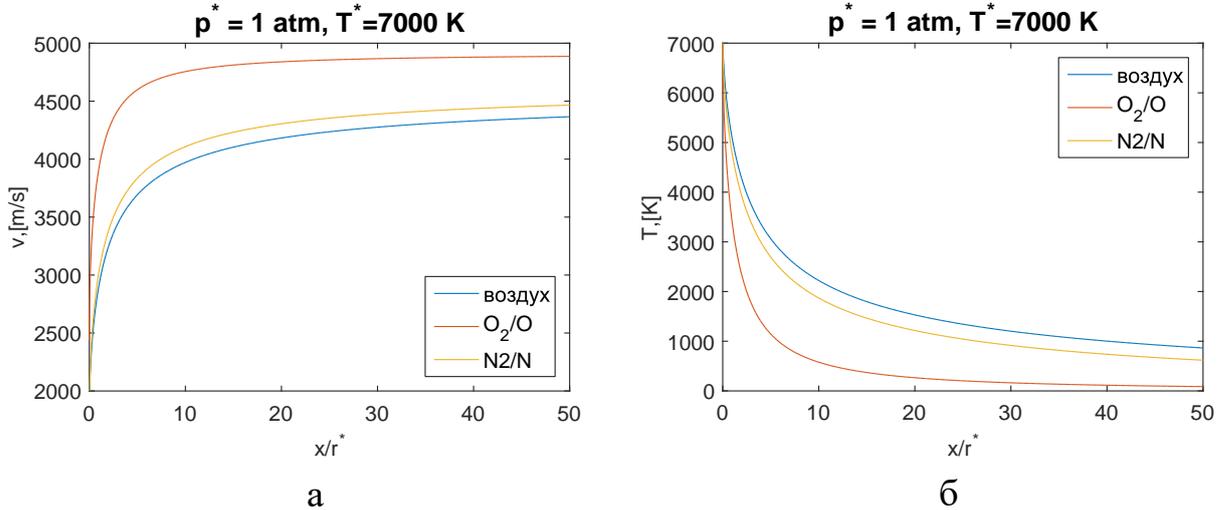


Рис. 18. Изменение скорости (а) и температуры (б) газа вдоль оси сопла для разных кинетических схем, $p^* = 1 \text{ atm}$, $T^* = 7000 \text{ K}$

и для бинарных смесей N_2/N и O_2/O при $p^* = 1 \text{ atm}$, $T^* = 7000 \text{ K}$ представлено на рис. 18 (а,б). Наиболее быстро убывающая температура для смеси O_2/O объясняется более активной диссоциацией кислорода. Моделирование

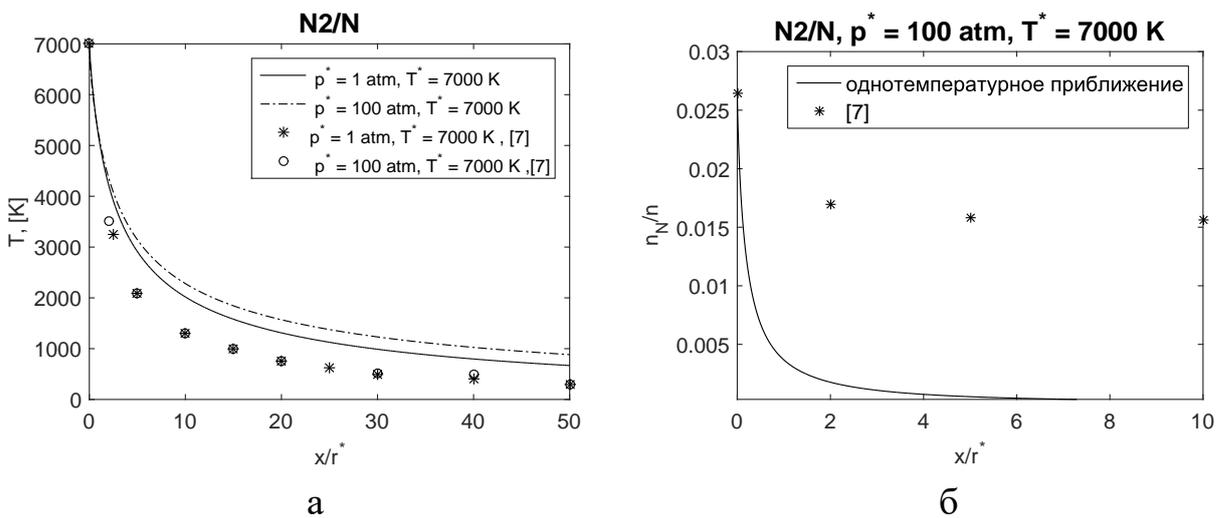


Рис. 19. Изменение числовой плотности n_N/n , $p^* = 1 \text{ atm}$, $T^* = 7000 \text{ K}$ (а) и температуры газа (б) вдоль оси сопла для смеси N_2/N

воздуха бинарными смесями при течениях в соплах приводит к переоценке

значений скорости и занижению значений температуры. Различие в значениях скорости в случае течения бинарной смеси O_2/O и в случае течения воздуха достигает 38 %. На рис. 19 (а,б) показано сравнение значений температуры газа и числовой плотности атомов азота при различных условиях в критическом сечении в смеси N_2/N со значениями, полученными в работе [7] в поуровневом приближении. Однотемпературная модель приводит к переоценке значений температуры для рассматриваемых условий. Отклонение от значений, полученных при поуровневом описании, тем больше, чем больше давление в критическом сечении p^* . Значения числовой плотности атомов в однотемпературном приближении занижены, и наблюдается разница в значениях более, чем на один порядок.

Результаты, полученные для других сопел. В работе, помимо расчетов, проведенных для конического сопла (1.7.1), было также найдено распределение макропараметров в соплах (1.7.2) и (1.7.3). Сравнение значений макропараметров представлено на рис. 20 (а – г) при условиях $p^* = 1 \text{ atm}$, $T^* = 7000 \text{ K}$.

Разница в поведении температур газа заметна уже на малых расстояниях от критического сечения. В коническом сопле температура убывает наиболее резко. Это объясняется более сильным расширением течения в сопле (1.7.1).

Распределения числовых плотностей в параболическом сопле и сопле F4 относительно близки между собой, тогда как в коническом распределения заметно отличаются. Числовые плотности молекул в коническом сопле меняются слабее и замораживаются быстрее, чем в других соплах. Наибольшее изменение числа молекул получено в сопле F4, химические реакции протекают дольше и замораживаются позднее (рис. 20 (б – г)). На основании этого можно сделать вывод, что форма сопла сильно влияет на протекающие химические реакции и макропараметры потока. Сильное расширение потока в коническом сопле обуславливает резкое падение температуры газа. При этом в соплах на одинаковом расстоянии от критического сечения химические реакции протекают менее активно в коническом сопле, чем в параболическом и F4, «замораживание» значений макропараметров наступает быстрее. Вывод для рассматриваемых форм согласуется с результатами вычислений, приведенных в работе [7], в которой приведено сравнение расчетов течений бинар-

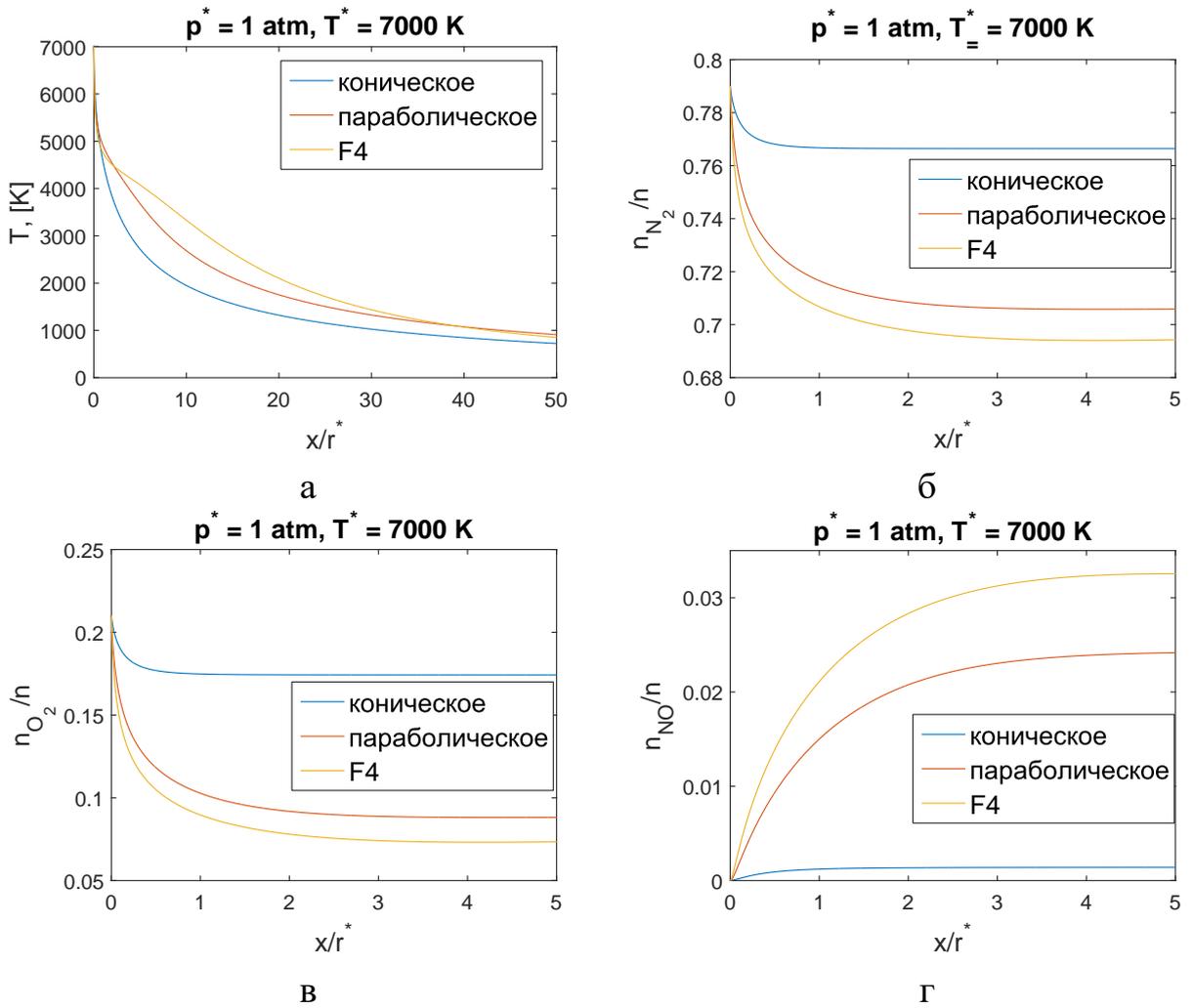


Рис. 20. Изменение макропараметров в соплах разной формы, $p^* = 1 \text{ atm}$, $T^* = 7000 \text{ K}$: а – температура газа б – n_{N_2}/n , в – n_{O_2}/n , г – n_{NO}/n

ных смесей N_2/N и O_2/O в соплах (1.7.1) – (1.7.3), полученных в поуровневом приближении и на основе небольшого квазистационарного распределения.

1.8 Поуровневое описание неравновесных течений воздуха в соплах

В данном разделе рассматриваются течения химически реагирующей смеси компонентов воздуха $N_2(i)/O_2(i)/NO(i)/N/O$ с учетом поуровневой колебательной и химической кинетики в соплах. Дана постановка задачи об описании течений воздуха в соплах в поуровневом приближении, приведены уравнения, описывающие изменения макропараметров течения воздуха в этом приближении.

При описании кинетических процессов в воздухе часто используется предположение о слабом влиянии колебательного возбуждения молекул NO на изменение макропараметров. Это предположение объясняется тем, что молекулы NO составляют небольшую долю в составе воздуха, а также недостатком имеющихся данных о коэффициентах скорости обменных реакций, зависящих от колебательных уровней молекул NO. Поэтому молекулы NO рассматриваются только в невозбужденном состоянии, что значительно сокращает число решаемых уравнений и упрощает численные расчеты. Это предположение используется, например, в работах [4, 9, 10, 19, 22, 23]. В ряде работ часто предполагается, что молекулы NO остаются в состоянии термического равновесия и описываются больцмановскими распределениями с температурой газа. Это предположение основано на том, что экспериментально наблюдаемое время колебательной релаксации NO оказывается значительно меньше, чем времена релаксации N_2 и O_2 (см. [24] стр.329).

В таких условиях выполнено следующее соотношение для характерных времен релаксации в пятикомпонентном воздухе:

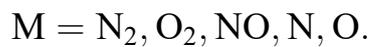
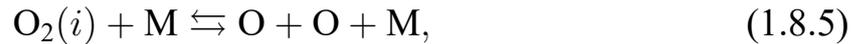
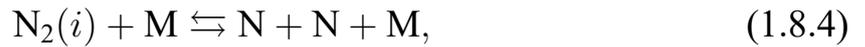
$$\tau_{el} \lesssim \tau_{rot} \lesssim \tau_{vibr,NO} \ll \tau_{vibr,O_2} \lesssim \tau_{vibr,N_2} < \tau_{react} \sim \theta. \quad (1.8.1)$$

Сравнивая с условием (6), отметим, что в рассматриваемом здесь приближении к быстрым процессам относятся релаксация поступательных, вращательных степеней свободы и колебательная релаксация молекул NO, а к медленным – колебательная релаксация молекул азота и кислорода и химические

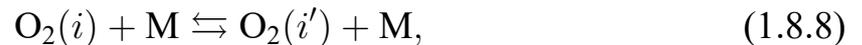
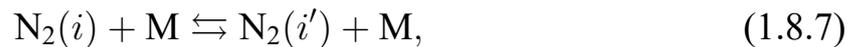
реакции обмена:



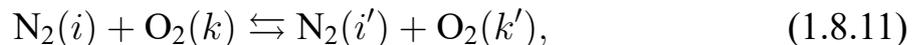
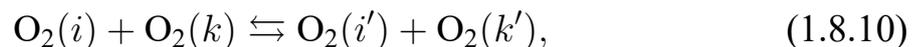
и диссоциации-рекомбинации:



Колебательная релаксия молекул N_2 и O_2 включает VT переходы поступательной энергии в колебательную:



обмены колебательными энергиями при столкновениях молекул одного и того же сорта (VV) и разных сортов (VV'):



Здесь i и k колебательные уровни молекул до столкновения, i' и k' - после столкновения.

Медленные процессы протекают на фоне равновесных распределений по поступательным степеням свободы молекул и атомов, по вращательным степеням свободы молекул и по колебательным степеням свободы молекул NO , установившихся в результате быстрых процессов.

Макропараметрами пятикомпонентного воздуха при поуровневом описании в данном случае являются заселенности колебательных уровней молекул

азота и кислорода, числовые плотности молекул NO и атомов N и O, скорость и температура газа. Заселенности колебательных уровней молекул NO описываются больцмановскими распределениями с температурой газа T :

$$n_{NOi}^B = \frac{n_{NO}}{Z_{NO}^{vibr}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^{NO}}{kT}\right). \quad (1.8.12)$$

Система уравнений для макропараметров $n_{N_2i}(x)$, $n_{O_2i}(x)$, $n_{NO}(x)$, $n_N(x)$, $n_O(x)$, $v(x)$, $T(x)$, описывающих стационарное квазиодномерное течение воздуха в сопле, в поуровневом приближении в случае невязкого нетеплопроводного газа имеет вид [4, 9–11]:

$$\frac{d}{dx}(n_{N_2i}vS) = S(R_{N_2i}^{vibr} + R_{N_2i}^{2\leftrightarrow 2} + R_{N_2i}^{2\leftrightarrow 3}), \quad i = 0, 1, \dots, l_{N_2}, \quad (1.8.13)$$

$$\frac{d}{dx}(n_{O_2i}vS) = S(R_{O_2i}^{vibr} + R_{O_2i}^{2\leftrightarrow 2} + R_{O_2i}^{2\leftrightarrow 3}), \quad i = 0, 1, \dots, l_{O_2}, \quad (1.8.14)$$

$$\frac{d}{dx}(n_{NO}vS) = S(R_{NO}^{2\leftrightarrow 2} + R_{NO}^{2\leftrightarrow 3}), \quad (1.8.15)$$

$$\frac{d}{dx}(n_NvS) = S(R_N^{2\leftrightarrow 2} + R_N^{2\leftrightarrow 3}), \quad (1.8.16)$$

$$\frac{d}{dx}(n_OvS) = S(R_O^{2\leftrightarrow 2} + R_O^{2\leftrightarrow 3}), \quad (1.8.17)$$

$$\rho v \frac{dv}{dx} + \frac{dp}{dx} = 0, \quad (1.8.18)$$

$$Sv \frac{dE}{dx} + (p + E) \frac{d(Sv)}{dx} = 0. \quad (1.8.19)$$

где выражение для полной энергии в единице объема записывается в виде:

$$E = \frac{3}{2}nkT + \sum_{c=N_2, O_2, NO} n_c kT + \sum_{i=0}^{l_{N_2}} \varepsilon_i^{N_2} n_{N_2i} + \sum_{i=0}^{l_{O_2}} \varepsilon_i^{O_2} n_{O_2i} + \frac{n_{NO}}{Z_{NO}^{vibr}} \sum_{i=0}^{l_{NO}} \varepsilon_i^{NO} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^{NO}}{kT}\right) + \varepsilon_{NO} n_{NO} + \varepsilon_N n_N + \varepsilon_O n_O. \quad (1.8.20)$$

Релаксационные члены, входящие в правые части уравнений (1.8.13) – (1.8.17), зависят от заселенностей колебательных уровней n_{N_2i} , n_{O_2i} , числовых плотностей n_{NO} , n_N , n_O и содержат зависящие от колебательных уровней

молекул N_2 и O_2 коэффициенты скорости диссоциации (1.8.4), (1.8.5), прямых реакций обмена (1.8.2), (1.8.3), а также осредненные по равновесным колебательным распределениям молекул NO коэффициенты скорости диссоциации (1.8.6) и обратных обменных реакций. В поуровневом приближении для пятикомпонентного воздуха данные члены подробно записаны в работе [22]. Коэффициенты скорости обратных и прямых процессов (1.8.2) – (1.8.11) связаны принципом детального баланса [2].

Модели поуровневых коэффициентов скорости химических реакций обмена, зависящих от колебательного состояния молекул-реагентов, описаны в книге [15]. Подробный обзор моделей и расчет уровней коэффициентов скорости реакций в воздухе приведены в работе [25]. В расчете использованы модели, полученные при аппроксимации результатов траекторных расчетов [26, 27], учитывающие вклад колебательной энергии в энергию активации [28] и основанные на теории химически активных столкновений [29]. Для описания коэффициентов скорости неравновесной диссоциации чаще всего используют модель Тринора-Маррона [30] и лестничную модель [2,23]. Коэффициенты скорости обмена колебательной энергией могут быть найдены на основе теоретических моделей Шварца, Славского и Герцфельда (SSH-теория) [31] и Адамовича и соавторов (FHO-модель) [32]. Более практичными в использовании являются аналитические аппроксимации численных расчетов Г. Биллинга, предложенные в работах группы Капителли [23].

Система уравнений для макропараметров (1.8.13) – (1.8.19) состоит из $(l_{N_2} + 1) + (l_{O_2} + 1)$ уравнений для заселенностей колебательных уровней молекул N_2 и O_2 , трех уравнений для числовых плотностей n_{NO} , n_N , n_O , уравнений сохранения импульса и энергии. В случае модели ангармонического осциллятора для определения макропараметров течения требуется решить 66 уравнений, тогда как в однотемпературном приближении требовалось решить семь уравнений (1.4.1) – (1.4.7).

Постановка задачи, приведенная в данном разделе, будет в дальнейшем использована автором для численного моделирования течений воздуха в соплах в поуровневом приближении.

Заключение

В работе приводятся постановка и решение задачи о течении пятикомпонентного воздуха $N_2/O_2/NO/N/O$ в соплах в однотемпературном приближении. Расчеты проведены в соплах коническом, параболическом и F4 при условиях в критическом сечении: $p^* = 1, 10, 100 \text{ atm}$, $T^* = 5000, 7000 \text{ K}$. Спектры молекул вычислялись на основе модели ангармонического осциллятора и без учета ангармоничности. Максимальное влияние ангармоничности колебаний в рассматриваемом однотемпературном приближении при условиях $p^* = 100 \text{ atm}$, $T^* = 7000 \text{ K}$ достигало 1,8 % при вычислении температуры, а также 0,5 % при вычислении скорости.

В расчетах использованы три модели коэффициентов [16–18] скорости химических реакций, две из которых ([16, 17]) привели к близким значениям параметров течения.

Расчеты показали, что наиболее быстрое изменение состава смеси происходит при $p^* = 100 \text{ atm}$. Для данного случая замораживание числовой плотности n_N/n происходит гораздо позднее, чем при $p^* = 1 \text{ atm}$ и $p^* = 10 \text{ atm}$. Задание температуры T^* сильнее влияет на изменение скорости и температуры газа в сопле, чем задание p^* . При этом температура газа убывает наиболее резко при $p^* = 100 \text{ atm}$, $T^* = 5000 \text{ K}$.

Рассмотрено влияние реакций обмена и рекомбинации на параметры течения. Показано, что пренебрежение рекомбинацией значительно сказывается на характер макропараметров, чем пренебрежение обменными реакциями.

Сравнение результатов, полученных для течений в соплах разной формы показало, что профиль сопла существенно влияет на химический состав и температуру газа.

В однотемпературном приближении показано сравнение значений температуры и скорости газа с результатами, полученными для бинарных смесей N_2/N и O_2/O . При течениях в соплах в однотемпературном приближении моделирование воздуха бинарными смесями приводит к переоценке значений температуры.

Дана постановка задачи о течении воздуха в сопле в поуровневом приближении.

Работа выполнена при поддержке СПбГУ (проект № 6.37.163.2014) и РФФИ (грант № 15-01-02373).

Список литературы

- [1] *В.П. Агафонов, В.К. Вертушкин, А.А. Гладков, О.Ю. Полянский.* Неравновесные физико-химические процессы в аэродинамике / Под ред. Г.И. Майкапара. М.: Машиностроение, 1972. 344 с.
- [2] *Нагнибеда Е.А., Кустова Е.В.* Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов / СПб.: Изд-во С.-Петербургского университета, 2003, 270 с.
- [3] *Shizgal B.D., Lordet. F.* Vibrational nonequilibrium in a supersonic expansion with reactions Application to $O_2 - O$ // Chem. Phys. 1996. Vol. 104, №. 10. P. 3579-3597.
- [4] *Colonna G., Tuttafesta M., Capitelli M., Giordano D.* NO formation in one-dimensional nozzle air flow with state-to-state nonequilibrium vibrational kinetics//7th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference. June 15-18,1998 / Albuquerque, NM.
- [5] *Capitelli M., Colonna G., Giordano D., Kustova E.V., Nagnibeda E.A., Tuttafesta M.* The influence of state-to-state kinetics on transport properties in a nozzle flow // Мат. моделирование. 1999. Т. 11. № 3. С. 45-59.
- [6] *Kustova E.V., Nagnibeda E.A., Alexandrova T.Yu. et al.* On the nonequilibrium kinetics and heat transfer in nozzle flows // Chem. Phys. 2002. Vol. 276. № 2. P. 139-154.
- [7] *Александрова Т.Ю.* Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук «Неравновесные течения газа в соплах с учетом диссоциации и рекомбинации» // СПб: Санкт-Петербургский государственный университет. 2002.
- [8] *Синицын К.А.* Магистерская диссертация «Течения в соплах двухкомпонентных смесей диссоциирующих и рекомбинирующих газов» // СПб: Санкт-Петербургский государственный университет. 2002.

- [9] *Nagnibeda E.A., Bazilevich S.S., Sinitsyn K.A.* State-to-state kinetics in nozzle flows of the reacting 5-component air mixture. // ESA Special Publication. 2009. Vol. 659.
- [10] *Bazilevich S.S., Sinitsyn K.A., Nagnibeda E.A.* Non-equilibrium Flows of Reacting Air Components in Nozzles // AIP Conference Proceedings, 2009. Vol. 1084, № 1. P. 843-848.
- [11] *Colonna G., Tuttafesta M., Giordano D.* Numerical methods to solve Euler equations in one-dimensional steady nozzle flow // Computer physics communications. 2001. VI disool. 138. –№. 3. P. 213-221.
- [12] *Кондратьев В.Н.* Структура атомов и молекул. М.:Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1959. 524 с.
- [13] *Герцберг Г.* Спектры и строение двухатомных молекул. М.: ИЛ, 1949. 403 с.
- [14] *Хьюбер К.П., Герцберг Г.* Константы двухатомных молекул: В 2-ч частях. М.:Мир, 1984. Ч. 1. 408 с. Ч. 2. 368 с.
- [15] Физико-химические процессы в газовой динамике / под ред. Черного Г.Г. и Лосева С.А. / М.: Изд-во МГУ 1995. Т. 1., 2002. Т. 2.
- [16] *Capitelli, M., Ferreira, C. M., Gordiets, B. F., Osipov, A. I.* Plasma kinetics in atmospheric gases. // Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2000. Vol. 31. p. 302.
- [17] International Workshop on Radiation of High Temperature Gases in Atmospheric Entry. Part II // 30 Sep.- 10 Oct.2004. Porquerolles, France.
- [18] *Scanlon T.J. et al.* Open souce DSMC chemistry modelling for hypersonic flows. // AIAA Journal. 2014.
- [19] *O. Kunova, E. Nagnibeda.* On the Influence of State-to-state Distributions on Exchange Reaction Rates in Shock Heated Air Flows // Chem. Phys. Lett. 2015. Vol. 625. P. 121-127.

- [20] *А.Е. Мудров*. Численные методы для ПЭВМ на языках бейсик, фортран и паскаль. Томск МПРАСКО, 1991. с. 272.
- [21] *Кларк Д., Макчесни М.* Динамика реальных газов. М.: Мир, 1967. 566 с.
- [22] *О. Купова, Е. Nagnibeda*. State-to-state description of reacting air flows behind shock waves // Chem. Phys. 2014. Vol. 441. P. 66-76.
- [23] *Capitelli M., Armenise I., Gorse C.* State-to-state approach in the kinetics of air components under re-entry conditions // J. Thermophys. Heat Transfer. 1997. Vol. 11. P. 570-578. Physics of Fluids, 2000. Vol. 12, № 1. P. 220-232.
- [24] *Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И.* Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965. 484 с.
- [25] *Кунова О.В.* Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук «Неравновесная физико-химическая кинетика в воздухе за ударными волнами» // СПб: Санкт-Петербургский государственный университет. 2013.
- [26] *Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А.* Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984. 280 с.
- [27] *Bose D., Candler G.V.* Thermal rate constants of the $N_2 + O \rightarrow NO + N$ reaction using ab initio $^3A''$ and $^3A'$ potential energy surfaces // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 104. P. 2825-2833.
- [28] *Русанов В.Д., Фридман А.А., Легасов В.А.* Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984. 414 с.
- [29] *Warnatz J., Riedel U., Schmidt R.* Different levels of air dissociation chemistry and its coupling with flow models. In: Advanced in Hypersonic Flows, Vol.2: Modeling Hypersonic Flows. Birkhäuser, Boston, 1992. P. 67-103.
- [30] *Marone P.V., Treanor C.E.* Chemical relaxation with preferential dissociation from excited vibrational levels // Phys. Fluids. 1963. Vol. 6. № 9. P. 1215-1221.

- [31] *Schwartz R.N., Slawsky Z.I., Herzfeld K.F.* Calculation of vibrational relaxation times in gases // *Journal of chemical physics*. 1952. Vol. 20. P. 1591-1599.
- [32] *Igor V. Adamovich, Sergey O. MacHeret, J. William Rich, and Charles E. Treanor.* Vibrational Energy Transfer Rates Using a Forced Harmonic Oscillator Model // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. 1998. Vol. 12, No. 1. P. 57-65.