

НЕРАВНОВЕСНОЕ ТЕЧЕНИЕ ВОЗДУХА В СОПЛАХ

С. И. Анисимов, Г. С. Романов

(Минск)

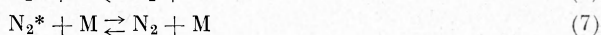
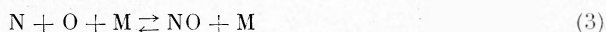
Обсуждаются некоторые вопросы кинетики установления равновесия между поступательными и инертными степенями свободы молекул при высоких температурах в воздухе. Получены уравнения, описывающие одномерное течение воздуха при неравновесных колебаниях и диссоциации кислорода и азота. Рассмотрены простые предельные случаи.

Термодинамическая неравновесность начинает существенно сказываться на свойствах течения, когда характерное время становится одного порядка со временем установления равновесия. Если внешние воздействия на поток изменяются достаточно быстро, а температура и плотность таковы, что инертные степени свободы вносят заметный вклад во внутреннюю энергию газа, то принимаемое обычно в газовой динамике предположение о равновесности течения может оказаться неверным. Состояние инертных степеней свободы уже не определяется в этом случае локальной температурой и плотностью газа, и система уравнений газодинамики должна быть дополнена необходимым числом кинетических уравнений, описывающих изменение состояния инертных степеней свободы со временем. Разумеется, такой подход возможен при условии, что характерное время течения еще во много раз больше времени свободного пробега молекул.

Задача об одномерном неравновесном течении газа неоднократно обсуждалась в литературе. В ряде работ (см. [1] и имеющиеся там ссылки) рассматривалось неравновесное течение смеси газов в соплах реактивных двигателей, в частности исследовалось влияние релаксационных явлений на удельный импульс. Было найдено, что в практически интересных случаях эффект невелик и в решении точных кинетических уравнений нет необходимости. Своеобразный способ учета колебательной неравновесности при одномерном течении был предложен в работе [2]. Однако из-за принятой авторами неверной зависимости времени релаксации от температуры результаты этой работы могут рассматриваться лишь как качественные. Из известных авторам последних работ следует отметить статью Брея [3], в которой в точной постановке решена задача о неравновесном течении идеально диссоциирующего газа в коническом сопле.

Ниже рассматривается задача о течении воздуха в сопле с учетом неравновесных колебаний и диссоциации. Теплопроводность, трение и взаимная диффузия компонент не учитываются.

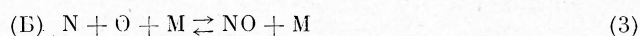
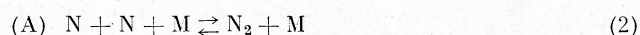
Рассмотрим следующие медленные процессы, происходящие в воздухе при высоких температурах



Здесь M обозначает любой атом или молекулу. Будем обозначать через k_i и k'_i скорости соответственно прямого и обратного i -го процесса, $i=1, \dots, 5$. Вклад фоторекомбинации становится заметным только при весьма малых плотностях и поэтому не учитывается. Кроме того, будем предполагать, что любой атом или молекула равно эффективны в качестве третьего тела при рекомбинации. Вообще говоря, это неверно (ср., например, [4]). Основанием для такого упрощения (и некоторых других упрощений, принимаемых в дальнейшем) является значительная неопределенность в значениях констант скоростей реакций

(до 150—200%). В связи с этим можно заметить, что результаты некоторых работ, например интересной работы Даффа и Дэвидсона [5], не соответствуют точности, с которой производилось решение. Приведенный цепной механизм образования окиси азота (4) и (5) был предложен в работе Я. Б. Зельдовича [6] и подтвержден затем в работе [7]. Согласно [8], образование NO по прямой реакции $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ незначительно при температурах порядка нескольких тысяч градусов.

Для семи составляющих высокотемпературного воздуха надо написать шесть кинетических уравнений, которые вместе с уравнениями движения составят весьма громоздкую систему. Учитывая неизбежную неточность в задании скоростей реакций, удобно сделать некоторые упрощения. Прежде всего заметим, что равновесная концентрация NO в воздухе мала при любых температурах и не слишком больших плотностях; энергия образования NO сравнительно невелика, а молекулярный вес близок к среднему молекулярному весу воздуха. Это позволяет с достаточной точностью пренебрегать вкладом окиси азота в полную энергию и полное давление. Однако нельзя пренебрегать вкладом реакций (3)—(5), в которых принимает участие окись азота, в полную скорость изменения концентрации атомов азота и кислорода. Рассмотрим различные пути комбинации атомов азота



В процессах (Б) и (В)

$$\left(\frac{d[N]}{dt}\right)_3 = -\left(\frac{d[NO]}{dt}\right)_3, \quad \left(\frac{d[N]}{dt}\right)_5 = -\left(\frac{d[NO]}{dt}\right)_5$$

а также

$$\left(\frac{d[NO]}{dt}\right)_4 = k_4 [N_2] [O] - k_4' [NO] [N]$$

Полная (суммарная во всех процессах) скорость изменения концентрации NO равна по порядку величины $[NO]/\tau_{NO}$. Так как время релаксации диссоциации NO одного порядка со временем релаксации диссоциации азота и больше, чем время релаксации диссоциации кислорода, можно считать полную скорость изменения концентрации NO равной нулю, то есть считать, что в реакциях (3), (4) и (5) окись азота является промежуточным продуктом. Подобное приближение было использовано Кузнецовым [9] при исследовании структуры ударной волны в воздухе. Полагая

$$\sum_{i=3,4,5} \left(\frac{d[NO]}{dt}\right)_i = 0 \quad (8)$$

получим

$$\frac{d[N]}{dt} = 2k_2 [N_2] [M] - 2k_2' [N]^2 [M] + 2k_4 [N_2] [O] - 2k_4' [NO] [N] \quad (9)$$

$$\frac{d[N_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[N]}{dt}$$

В написанных формулах квадратные скобки обозначают концентрации компонент воздуха; индекс около круглых скобок обозначает номер реакции, вызывающей соответствующее изменение концентрации. Входящая в (9) величина $[NO]$ определяется соотношением (8). Аналогич-

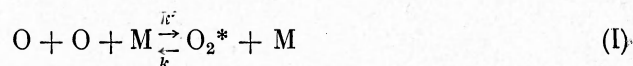
ным образом для скорости изменения концентрации кислорода можно написать

$$\frac{d[O]}{dt} = 2k_1 [O_2] [M] - 2k_1' [O]^2 [M] + 2k_5 [O_2] [N] - 2k_5' [NO] [O]$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[O]}{dt} \quad (10)$$

Так как NO имеет самый низкий среди компонент воздуха потенциал ионизации, концентрация электронов при не очень высоких температурах будет определяться концентрацией окиси азота. Действительное значение последней можно найти по известному распределению концентраций остальных компонент, скорости течения, плотности и температуры.

Кинетику обмена энергией между колебаниями и поступательными степенями свободы (процессы (6) и (7)) удобно рассматривать в приближении времени релаксации. Кроме непосредственного вклада в энергию, неравновесность колебаний должна оказать влияние на скорость рекомбинации. Нетрудно выяснить условия, при которых этим влиянием можно пренебрегать. Разделим все молекулы на две группы: молекулы, находящиеся в основном состоянии, и молекулы, находящиеся в одном из возбужденных состояний. Будем считать, что в результате рекомбинации образуется возбужденная молекула. Условно запишем процесс следующим образом:



Если реакция II протекает равновесно, $q, q' \rightarrow \infty$, то скорость изменения концентрации O_2^* в первой реакции

$$\left(\frac{d[O_2^*]}{dt}\right)_I = k' [M] \left\{ [O]^2 - \frac{kq}{k'q'} [O_2] \right\} \quad (11)$$

При конечной скорости второй реакции

$$\left(\frac{d[O_2^*]}{dt}\right)_I = k' [M] \left\{ [O]^2 - \frac{kq}{k'q'} [O_2] \right\} + \frac{k}{q'} \left(\frac{d[O_2^*]}{dt}\right)_{II} \quad (12)$$

Эти две скорости близки между собой, если

$$\frac{k}{q'} \left| \frac{d[O_2^*]}{dt} \right|_{II} \ll \left| \frac{d[O_2^*]}{dt} \right|_I$$

В стационарных условиях скорости справа и слева — одного порядка величины. Если учесть также, что

$$q' \approx \bar{\mu} (\rho\tau)^{-1}$$

(где $\bar{\mu}$ — средний молекулярный вес, а τ — время релаксации колебаний), то получается неравенство

$$\frac{k\tau\rho}{\bar{\mu}} \ll 1 \quad (13)$$

устанавливающее интервал, где влияние колебательной релаксации на скорость рекомбинации мало. Численные оценки показывают, что неравенство (13) выполняется¹ для кислорода при температурах $T \geq 2000^\circ \text{K}$ и плотностях $\rho \lesssim 10^{-3} \text{ г/см}^3$ и для азота соответственно при $T \geq 5000^\circ \text{K}$ и $\rho \lesssim 10^{-5} \text{ г/см}^3$.

¹ Оценка неверна при очень высоких температурах, когда имеется заметная диссоциация со всех уровней молекулы.

Будем считать воздух идеальным газом, состоящим из атомов и молекул кислорода и азота. Удобно перейти от концентраций компонент к весовым долям по соотношениям

$$\alpha_{\text{O}} = \frac{\mu_{\text{O}} [\text{O}]}{\mu_{\text{O}} [\text{O}] + 2\mu_{\text{O}} [\text{O}_2] + \mu_{\text{N}} [\text{N}] + 2\mu_{\text{N}} [\text{N}_2]} \text{ и т. д.}$$

Уравнение состояния воздуха напишем в виде

$$p = \rho RT \bar{\mu}^{-1}, \quad \bar{\mu}^{-1} = \sum_i \frac{\alpha_i}{\mu_i} \quad (i = \text{N}, \text{N}_2; \text{O}, \text{O}_2) \quad (14)$$

или, считая, что воздух при нормальных условиях состоит по объему из 79% N_2 и 21% O_2

$$p = \rho RT \left(\frac{0.233 + \alpha_{\text{O}}}{2\mu_{\text{O}}} + \frac{0.767 + \alpha_{\text{N}}}{2\mu_{\text{N}}} \right) \quad (15)$$

Энтальпия единицы массы определяется формулой

$$h = \frac{R}{2\mu_{\text{O}}} [\alpha_{\text{O}} (1.5T + D_{\text{O}} - \varepsilon_{\text{O}}) + 1.142\alpha_{\text{N}} (1.5T + D_{\text{N}} - \varepsilon_{\text{N}}) + 0.233 (2.5T + \varepsilon_{\text{O}}) + 0.876 (2.5T + \varepsilon_{\text{N}}) + 1.109T] \quad (16)$$

Здесь $RD_{\text{O}}/2\mu_{\text{O}}$ и $RD_{\text{N}}/2\mu_{\text{N}}$ — отнесенные к единице массы энергии диссоциации, а $R\varepsilon_{\text{O}}/2\mu_{\text{O}}$ и $R\varepsilon_{\text{N}}/2\mu_{\text{N}}$ — колебательные энергии молекул кислорода и азота. В равновесии

$$\varepsilon_i = \frac{\theta_i}{\exp(\frac{\theta_i}{T}) - 1} \left\{ 1 + \frac{2\beta_i \theta_i}{\exp(\frac{\theta_i}{T}) - 1} \left[\frac{\frac{2\theta_i}{T} \exp(\frac{\theta_i}{T})}{\exp(\frac{\theta_i}{T}) - 1} - 1 \right] \right\} \quad (17)$$

Здесь

$$\theta_{\text{O}} = 2256^\circ \text{K}, \quad \theta_{\text{N}} = 3374^\circ \text{K}, \quad \beta_{\text{O}} = 7.647 \cdot 10^{-3}, \quad \beta_{\text{N}} = 6.160 \cdot 10^{-3}$$

Одномерное течение без диффузии, трения и теплообмена описывается системой уравнений

$$\rho v A(x) = \text{const}, \quad \frac{dp}{dx} + \rho v \frac{dv}{dx} = 0, \quad h_0 - h - \frac{v^2}{2} = 0 \quad (18)$$

Здесь $A(x)$ — сечение сопла, нормальное к линиям тока, а энтальпия зависит от переменных α_i . Из системы (18) следует уравнение

$$\frac{dh}{dx} \left[\frac{1}{c^2} - \frac{1}{2(h_0 - h)} \right] - \frac{dA}{A dx} = 0 \quad (19)$$

Здесь

$$c^2 = \frac{dp/dx}{d\rho/dx} = \frac{\partial h}{\partial T} \frac{\partial p}{\partial \rho} \left(\frac{\partial h}{\partial T} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial T} \right)^{-1} + \sum_m \left[\frac{\partial h}{\partial \alpha_m} + \frac{\partial h}{\partial T} \frac{\rho^{-1} \partial p / \partial \alpha_m - \partial h / \partial \alpha_m}{\partial h / \partial T - \rho^{-1} \partial p / \partial T} \right] \rho \frac{d\alpha_m / dx}{d\rho / dx} \quad (20)$$

$$(\alpha_m \equiv \alpha_{\text{N}}, \alpha_{\text{O}}, \varepsilon_{\text{N}}, \varepsilon_{\text{O}})$$

Определяемая выражением (20) величина не является характеристической скоростью, поскольку зависит от производных переменных состояния [10]. При рассмотрении релаксационных явлений естественно считать характеристической скоростью скорость высокочастотного звука. Последняя, как видно из (19), достигается не в наименьшем сечении сопла, если только течение в этом месте не является замороженным. При пере-

ходе к термодинамически равновесному течению характеристической скоростью становится равновесная скорость звука. Обе характеристические скорости легко получить из (20) в соответствующих предельных случаях.

Подставляя в (19) значение c^2 и используя (16), получим уравнение

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha_O}{dx} [(1.5T + D_O - \varepsilon_O) F(\alpha_O, \alpha_N, T) - T] + 1.142 \frac{d\alpha_N}{dx} [(1.5T + D_N - \\ - \varepsilon_N) F(\alpha_O, \alpha_N, T) - T] + \frac{dT}{dx} [(1.5\alpha_O + 1.713\alpha_N + 3.882) F(\alpha_O, \alpha_N, T) - \\ - \frac{2\mu_O}{\bar{\mu}}] + \frac{d\varepsilon_O}{dx} (0.233 - \alpha_O) F(\alpha_O, \alpha_N, T) + \\ + 1.142 \frac{d\varepsilon_N}{dx} (0.767 - \alpha_N) F(\alpha_O, \alpha_N, T) + \frac{2\mu_O T}{\bar{\mu}} \frac{dA}{A dx} = 0 \end{aligned} \quad (21)$$

$$\left(F(\alpha_O, \alpha_N, T) = 1 - \frac{RT}{2\bar{\mu}(h_0 - h)} \right)$$

Это уравнение подлежит рассмотрению совместно с кинетическими уравнениями

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha_O}{dx} &= \frac{2\rho}{v\bar{\mu}} \left(k_1 \frac{0.233 - \alpha_O}{2} - k_1' \frac{\alpha_O^2 \rho}{\mu_O} \right) + \frac{2}{v} \left[k_5 \frac{\rho \alpha_N (0.233 - \alpha_O)}{2\mu_N} - k_5' \alpha_O [\text{NO}] \right] \\ \frac{d\alpha_N}{dx} &= \frac{2\rho}{v\bar{\mu}} \left(k_2 \frac{0.767 - \alpha_N}{2} - k_2' \frac{\alpha_N^2 \rho}{\mu_N} \right) + \frac{2}{v} \left[k_4 \frac{\rho \alpha_O (0.767 - \alpha_N)}{2\mu_O} - k_4' \alpha_N [\text{NO}] \right] \end{aligned} \quad (22)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \frac{d\varepsilon_O}{dx} &= \frac{1}{v} \frac{\varepsilon_O(T) - \varepsilon_O}{\tau_O(T, \rho)}, \quad \frac{d\varepsilon_N}{dx} = \frac{1}{v} \frac{\varepsilon_N(T) - \varepsilon_N}{\tau_N(T, \rho)} \\ \text{NO} &= \frac{\rho}{2} \frac{2k_3' \alpha_N \alpha_O \rho / \bar{\mu} + k_4 \alpha_O (0.767 - \alpha_N) + k_5 \alpha_N (0.233 - \alpha_O)}{k_3 \mu_O \mu_N / \bar{\mu} + k_4' \alpha_N \mu_O + k_5' \alpha_O \mu_N} \end{aligned}$$

Уравнения (21) и (22) образуют замкнутую систему. В общем случае ее интегрирование требует применения численных методов.

Рассмотрим более простые предельные случаи, когда можно найти аналитические решения системы (21) — (22). Если в некоторой области процесс установления равновесия протекает с пренебрежимо малой скоростью, решение дается известными формулами [11] для идеального газа с постоянным отношением теплоемкостей, соответствующим «точке замораживания».

Легко получить решение также в случае «частично замороженного» течения, когда колебания равновесны, а состав газа не изменяется. Решение дается формулой

$$\begin{aligned} \frac{A}{A_*} &= \left(\frac{T}{T_*} \right)^{\frac{0.5\alpha_O + 0.571\alpha_N + 2.773}{\alpha_O + 1.142\alpha_N + 1.109}} \times \sqrt{\frac{c_*^2}{2(h_0 - h)}} \times \\ &\times \exp \frac{(0.233 - \alpha_O)(f_O^* - f_O) + 1.142(0.767 - \alpha_N)(f_N^* - f_N)}{\alpha_O + 1.142\alpha_N + 1.109} \end{aligned} \quad (23)$$

Здесь

$$f_i = \frac{\theta_i}{T} \left(1 - \exp \frac{-\theta_i}{T} \right)^{-1} - \ln \left(\exp \frac{\theta_i}{T} - 1 \right)$$

Звездочки означают значения переменных в критическом сечении. В (23) колебания считаются гармоническими.

В случае равновесного течения (21) становится уравнением в полных дифференциалах и просто интегрируется. Однако результат оказывается весьма громоздким и неудобным практически. Удобнее в этом случае иметь дело непосредственно с исходной системой, которая теперь сводится к трем конечным соотношениям

$$\rho v A(x) = \text{const}, \quad h_0 - h - \frac{v^2}{2} = 0, \quad S = S_0 \quad (S - \text{энтропия})$$

Отметим, что во всех указанных предельных случаях решение оказывается независимым от координаты x . Такой автомодельностью не обладают решения системы (21), (22) в общем случае, так как кинетические уравнения содержат дополнительные размерные параметры — скорости реакций (или длины релаксации), которые в рассмотренных предельных случаях равны нулю или бесконечны.

Решения системы (21), (22) на электронной вычислительной машине для ряда конкретных значений начальных плотностей и температур показывают, что отклонения от равновесия для сопел с размерами порядка десяти сантиметров, как правило, велики и приближение замороженного течения лучше соответствует действительному характеру потока, чем приближение равновесного течения. Замораживание внутренних степеней свободы приводит к уменьшению скорости потока на выходе из сопла. Однако связанное с замораживанием увеличение эффективного показателя адиабаты приводит к более быстрому падению температуры в потоке и к увеличению в ряде случаев числа Маха на выходе из сопла.

Авторы выражают глубокую признательность М. А. Ельшавичу за внимание к работе и многочисленные полезные обсуждения.

Поступила 28 VIII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Penner S. S. Introduction to the study of chemical reactions in flow systems, London, 1955.
2. Ваничев А. П., Франк-Каменецкий Д. А. Течение недиссоциированного многоатомного газа при отсутствии трения и теплообмена, Тр. НИИ-1, 1946, № 22.
3. Brau K. N. Atomic recombination in a hypersonic wind-tunnel nozzle. Journ. of Fluid Mech., 1959, vol. 6, pt. 1, 1.
4. Yvon S. Measurement of the rate dissociation of oxygen. Journ. of Chem. Phys., 1959, vol. 30, No 4, 1380.
5. Duff R., Davidson N., Calculation of reaction profiles behind steady state shock waves. II, J. of Chem. Phys., 1959, vol. 31, No 4, 1018.
6. Зельдович Я. Б. The oxydation of nitrogen in combustion and explosions, Acta Physicochim. URSS, 1946, vol. 21, No 4, 577.
7. Glick H., Klein J., Squire, W. Single-pulse shock tube studies of kinetics of the reaction $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ between 2000—3000°K (перевод в сб. «Проблемы движения головной части ракет дальнего действия», ИИЛ, 1959, стр. 436).
8. Kaufman F., Kelso J., Kinetics of decomposition of nitric oxide, Journ. of Chem. Phys., 1953, vol. 21, No 4, 751.
9. Кузнецов Н. М. Структура ударной волны в воздухе с учетом кинетики химических реакций, ИФЖ, 1960, т. III, № 9, 17.
10. Broer L. Characteristics of the equation of motion of reacting gas, Journ. of Fluid Mech., 1958, vol. 4, pt. 2, 276.
11. Лойцянский Л. Г. «Механика жидкости и газа», М., 1959.