

О КИНЕТИКЕ ОКИСЛЕНИЯ АЗОТА В ПРЯМОЙ УДАРНОЙ ВОЛНЕ

Ю. С. Саясов

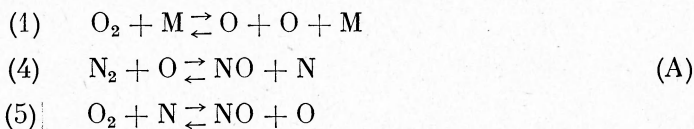
(Москва)

Исследуется кинетика окисления азота в прямой ударной волне на основе предположения о квазистационарном характере изменения концентрации атомов азота. Используются приближенные методы интегрирования систем кинетических уравнений, позволяющие получить простые формулы для газодинамических параметров, а также концентраций всех веществ, участвующих в реакции, за фронтом волны.

§ 1. Будем предполагать, что температура T_2 за фронтом волны достаточно низка, и сделаем ряд допущений, облегчающих решение задачи:

1°. Возбуждение колебательных степеней свободы молекул происходит равновесным образом. Как показывают вычисления [1], это допущение выполняется при $T_2 < 10000^\circ \text{K}$, что и определяет верхнюю границу рассматриваемых здесь температур.

2°. Совокупность элементарных превращений описывается схемой Я. Б. Зельдовича [2], т. е. сводится к реакциям (их нумерация и константы скорости заимствованы из работы [1])



$$\begin{aligned} k_1 &= 10^{-8} \exp(-59/\vartheta) \text{ см}^3/\text{сек}, & k_1' &= 10^{-33} \text{ см}^6/\text{сек} \\ k_4 &= 10^{-10} \exp(-38/\vartheta) \text{ см}^3/\text{сек}, & k_2' &= 2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{сек} \\ k_5 &= 2 \cdot 10^{-11} \exp(-3/\vartheta) \text{ см}^3/\text{сек}, & k_5' &= 2 \cdot 10^{-12} \exp(-19/\vartheta) \text{ см}^3/\text{сек} \end{aligned}$$

Здесь ϑ — температура, выраженная в единицах 1000°K , т. е. $\vartheta = T/1000^\circ \text{K}$.

Это допущение также хорошо подтверждается вычислениями [1]. Будем предполагать, что средний молекулярный вес смеси $\mu = \rho/n$ ($\rho^2/\text{см}^3$ — массовая плотность, n — полное число частиц на см^3) постоянен¹. Воспользуемся сохранением потока ρv вдоль линии тока за фронтом ударной волны (v — скорость газа вдоль линии тока); тогда систему кинетических уравнений, отвечающих схеме А, можно представить в виде

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha_{\text{O}}}{dt} &= 2\{1\} + \{5\} - \{4\}, & \frac{d\alpha_{\text{NO}}}{dt} &= \{4\} + \{5\} \\ \frac{d\alpha_{\text{N}}}{dt} &= \{4\} - \{5\}, & \frac{d\alpha_{\text{O}_2}}{dt} &= -\{1\} - \{5\}, & \frac{d\alpha_{\text{N}_2}}{dt} &= -\{4\} \end{aligned} \quad \left(t = \int_0^s \frac{ds}{v} \right) \quad (1.1)$$

Здесь α_{O} , α_{N} , α_{NO} , α_{O_2} , α_{N_2} — относительные концентрации соответствующих компонент, t — время, s — координата вдоль линии тока; сим-

¹ Учет переменности μ был бы превышением точности так как константы скоростей определены весьма грубо.

вол { } здесь и в дальнейшем определяет баланс соответствующих реакций

$$\begin{aligned} \{1\} &= k_1 n \alpha_{O_2} - k_1' n^2 \alpha_O^2, & \{4\} &= k_4 n \alpha_{N_2} \alpha_O - k_4' n \alpha_{NO} \alpha_N \\ \{5\} &= k_5 n \alpha_{O_2} \alpha_N - k_5' n \alpha_{NO} \alpha_O \end{aligned}$$

Отметим, что система (1.1) содержит два очевидных закона сохранения

$$2\alpha_{O_2} + \alpha_O + \alpha_{NO} = 2(\alpha_{O_2})_0, \quad 2\alpha_{N_2} + \alpha_N + \alpha_{NO} = 2(\alpha_{N_2})_0 \quad (1.2)$$

где $(\alpha_{O_2})_0 = 0.21$, $(\alpha_{N_2})_0 = 0.79$ начальные концентрации O_2 и N_2 за фронтом, т. е. при $t = 0$; начальные концентрации α_N , α_O , α_{NO} равны нулю.

3°. Концентрация атомов N изменяется квазистационарным образом. Это — основное для дальнейшего допущение — позволяет в системе (1.1) положить $d\alpha_N/dt = 0$. Отсюда следует

$$\frac{\alpha_N}{\alpha_O} = \frac{k_4 \alpha_{N_2} + k_5' \alpha_{NO}}{k_5 \alpha_{O_2} + k_4' \alpha_{NO}} \quad (1.3)$$

Как известно [3,4], условием применимости метода квазистационарных концентраций в рассматриваемом случае будет неравенство $\alpha_N/\alpha_O \ll 1$, хорошо выполняющееся до температур $T_2 \lesssim 10000^\circ K$.

Замечание. Согласно новым измерениям [9], стр. 249), константа k_5 на порядок больше принятой в работе [1], а также в данной статье, а именно:

$$k_5 = 2 \cdot 10^{-12} T^{1/2} \exp(-3120/T)$$

Поэтому предположение о квазистационарном характере изменения концентрации N ($d\alpha_N/dt = 0$), а следовательно, и развитая здесь теория справедливы на самом деле при температурах, значительно больших $10000^\circ K$.

При помощи (1.3) система (1.1) сводится к двум уравнениям

$$\frac{d\alpha_O}{dt} = 2k_1 n \alpha_{O_2}^2 - 2k_1' n^2 \alpha_O^2 \quad (1.4)$$

$$\frac{d\alpha_{NO}}{dt} = \frac{2k_4 n \alpha_{N_2} \alpha_O (\alpha_{NO}^{\times 2} - \alpha_{NO}^2)}{\alpha_{NO}^{\times 2} [1 + (k_4'/k_5) (\alpha_{NO}/\alpha_{O_2})]} \quad (1.5)$$

Величина

$$\alpha_{NO}^{\times} = \sqrt{\frac{k_5 k_4}{k_5' k_4'} \alpha_{O_2} \alpha_{N_2}} = 4.5 \exp(-11/\Phi) \sqrt{\alpha_{O_2} \alpha_{N_2}}$$

имеет смысл равновесной концентрации NO, отвечающей данной неравновесной температуре Φ .

Уравнение (1.5) аналогично уравнению, использовавшемуся в работе [2], в которой предположение о квазистационарности принималось как для атомов N, так и для атомов O, в соответствии с чем α_O определялось из равенства

$$d\alpha_O/dt = 2k_1 n \alpha_{O_2} - 2k_1' n^2 \alpha_O^2 = 0$$

В рассматриваемых условиях концентрацию O вообще говоря нельзя считать квазистационарной, т. к. при достаточно высоких температурах время приближения к равновесию для O превосходит соответствующую величину для NO.

Система уравнений (1.4), (1.5) должна быть дополнена уравнением сохранения суммы энтальпии и кинетической энергии на единицу массы вдоль линии тока, т. е.

$$\frac{\mu v^2}{2} + \sum_i \alpha_i (c_{pi} T - \epsilon_i) = \frac{\mu v_1^2}{2} + \sum_i \alpha_{i1} (c_{pi} T_1 - \epsilon_i) \quad (1.6)$$

(здесь и в дальнейшем индексы 1 и 2 определяют величины соответственно до и непосредственно за фронтом волны), c_{pi} — теплоемкость на одну частицу, ϵ_i — энергии диссоциации двухатомных молекул ($\epsilon_{O_2} = 5.1$ эв,

$\epsilon_{N_2} = 9.8 \text{ эв}$, $\epsilon_{NO} = 6.5 \text{ эв}$); для двухатомных молекул принимаем за фронтом волны $c_p = 9k/2$, где k — постоянная Больцмана; для смеси $O_2 + N_2$ это справедливо при $T \gtrsim 1000^\circ \text{K}$ (см. [5], стр. 167).

На основании (1.6), пользуясь (1.2) и принимая $T_2/T_1 \gg 1$, находим

$$T = \frac{\frac{1}{2} \mu (v_1^2 - v) - \frac{1}{2} \epsilon_{O_2} \alpha_{O_2} - \frac{1}{2} \epsilon_{N_2} \alpha_{N_2} - \left[\frac{1}{2} (\epsilon_{O_2} + \epsilon_{N_2}) - \epsilon_{NO} \right] \alpha_{NO}}{\frac{9}{2} k + \frac{1}{4} (\alpha_{O_2} + \alpha_{N_2}) k}$$

В знаменателе этого выражения можно пренебречь членом $\frac{1}{2} (\alpha_{O_2} + \alpha_{N_2}) k$, т. к. в рассматриваемых условиях величина $\alpha_{O_2} + \alpha_{N_2}$ не превышает 0.4. Таким образом имеем

$$T = \frac{\mu}{9k} (v_1^2 - v^2) - 6500^\circ \text{K} \alpha_{O_2} - 12600^\circ \text{K} \alpha_{N_2} - 2500^\circ \text{K} \alpha_{NO} \quad (1.7)$$

Присоединим к (1.7) уравнения $\rho v = \text{const}$, $p + \rho v^2 = \text{const}$ (p — давление), справедливые вдоль линий тока за фронтом волны. Из этой системы трех уравнений величины n , T , v выражаются как функции α_{O_2} , α_{NO} , α_{N_2} следующим образом

$$v = v_2 (1 + \xi), \quad T = T_2 \left(1 - \frac{2\xi + \xi^2}{s^2 - 1} - \sigma \right), \quad n = \frac{n_2}{1 + \xi} \quad (1.8)$$

Здесь

$$T_2 = \frac{\mu}{9k} (v_1^2 - v_2^2), \quad \sigma = \frac{1}{T_2} (6500 \alpha_{O_2} + 12600 \alpha_{N_2} + 2500 \alpha_{NO})$$

$$\xi = \frac{s^2 - s_m^2 - \sqrt{(s^2 - s_m^2)^2 + 4s_m^2 (s^2 - 1) \sigma}}{2s_m^2}, \quad s = \frac{v_1}{v_2}, \quad s_m = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} = 8$$

В соответствии с предположением о мгновенном установлении равновесного распределения по колебательным степеням свободы за фронтом волны следует принять $\gamma = c_p/c_v = 9/7$. Поскольку $s \gg s_m$, то имеем

$$4s_m^2 (s^2 - 1) \sigma \ll (s^2 - s_m^2)^2$$

и, следовательно, из (1.8) вытекает

$$n = \frac{n_2}{1 - \sigma}, \quad v = v_2 (1 - \sigma) \quad (1.9)$$

так что

$$p = nkT = n_2 k T_2 = \text{const}$$

В рассматриваемых условиях концентрация α_{NO} всегда оказывается малой ($\alpha_{NO} \ll 0.05$). Это позволяет пренебречь членом $2500 \alpha_{NO}$ в уравнении (1.8), т. е. $\sigma = (6500 \alpha_{O_2} + 12600 \alpha_{N_2}) / T_2$. В дальнейшем используется также предположение о постоянстве концентрации $\alpha_{N_2} \approx (\alpha_{N_2})_0$ и полной плотности ρ , поскольку при $T_2 \ll 10000^\circ \text{K}$ молекулярный азот диссоциирован слабо, а относительное изменение температуры σ во всех случаях оказывается сравнительно малым.

§ 2. Рассмотрим сначала на основе уравнений (1.4), (1.5) простейший случай постоянных температуры и плотности, для которого все коэффициенты в этих уравнениях можно считать постоянными. Согласно (1.8) для этого достаточно потребовать $59\sigma/\vartheta_2^2 < 1$, что практически выполняется при $T_2 < 3000^\circ$ и давлении $p_2 > 1 \text{ атм}$. Интегрирование уравнений (1.4), (1.5) в этом случае приводит к формулам

$$\alpha_{O_2} = \alpha_{O_2}^0 \frac{\exp(2t/\tau_{O_2}) - 1}{\exp(2t/\tau_{O_2}) + 1} \quad (2.1)$$

$$\alpha_{NO} = \alpha_{NO}^0 \frac{[\text{ch}(t/\tau_{NO})]^{2\nu} - 1}{[\text{ch}(t/\tau_{NO})]^{2\nu} + 1} \quad (2.2)$$

Здесь τ_0 — время приближения к равновесию для атомов O

$$\tau_0 = \frac{1}{2\sqrt{k_1 k_1' n^3 \alpha_{O_2}}} \approx 1.5 \cdot 10^{20} \frac{e^{30/\theta}}{\sqrt{n^3 \alpha_{O_2}}} \quad (2.3)$$

$$v = 2k_4 n \alpha_{N_2} \frac{\alpha_{NO}^\times}{\alpha_{NO}^\times} \tau_0 = 2 \cdot 10^{22} \frac{1}{n} \sqrt{\frac{\alpha_{N_2}}{\alpha_{O_2}}} \exp(-27/\theta)$$

Из (2.2) вытекает

$$\alpha_{NO} = \alpha_{NO}^\times \frac{1}{2} v \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^2 \quad \text{при } \frac{t}{\tau_0} < 1 \quad (2.4)$$

Это совпадает с формулой $\alpha_{NO} = 2k_1 k_4 n^2 \alpha_{O_2} \alpha_{N_2} t^2$ выведенной в [1] стр. 1025. В другом предельном случае (2.1) имеет вид

$$\alpha_{NO} = \alpha_{NO}^\times \frac{1 - 2^{2v} \exp(-2vt/\tau_0)}{1 + 2^{2v} \exp(-2vt/\tau_0)} \quad \text{при } \frac{t}{\tau_0} > 1 \quad (2.5)$$

Согласно (2.5) величину τ_0/v естественно определить как время приближения к стационарности для NO, т. е.

$$\tau_{NO} = \frac{\alpha_{NO}^\times}{2k_4 n \alpha_{N_2} \alpha_{O_2}^\times} = 10^{-2} \frac{\exp(57/\theta)}{\sqrt{n \alpha_{N_2}}} \quad (2.6)$$

Из (2.6) вытекает, что τ_{NO} очень быстро возрастает с убыванием температуры. Это обстоятельство уже отмечалось ранее в [6].

Формула (2.2) хорошо согласуется с результатами численных расчетов, проведенных в [1] для смеси 80% аргона и 20% воздуха при $T_2 = 3000^\circ K$ и $p_2 = 20$ атм.

Интересно отметить, что в случае ударной волны в воздухе при рассматриваемых здесь сравнительно низких температурах с реакцией $O + N_2 \rightarrow NO + N$ может конкурировать реакция O с примесью H_2 , т. е. реакция $O + H_2 \rightarrow OH + H$. Действительно, согласно [7] константа этой реакции есть $10^{-10} \exp(-6/\theta)$ см³/сек. Поэтому отношение скоростей реакций при концентрации H_2 порядка 10^{-5} равно

$$\exp(32/\theta) \frac{\alpha_{H_2}}{\alpha_{N_2}} \approx 10^{-5} \exp(32/\theta) \sim 1 \quad (\theta = 3)$$

Это обстоятельство, как легко показать, не приводит к изменению формул (2.1), (2.2) для α_O , α_{NO} , однако обуславливает переход водорода в гидроксил непосредственно за фронтом ударной волны.

§ 3. Рассмотрим теперь область более высоких температур, для которых следует учитывать переменность T в соответствии с (1.9). Изучим сначала на основании уравнения (1.5) распределение концентраций NO. Из (1.5) следует, что α_{NO} имеет максимум, причем в точке максимума $\alpha_{NO} = \alpha_{NO}^\times$, т. е. концентрация α_{NO} равна величине, определенной из равновесия $O_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NO$ при данной неравновесной температуре. Легко показать, что α_{NO} близко к α_{NO}^\times не только вблизи максимума, но и вообще в основной стадии процесса. Действительно, положим $\alpha_{NO} = \alpha_{NO}^\times + x$ и разложим (1.5) по степеням x . Пренебрегая в левой части (1.5) производной dx/dt по сравнению с $d\alpha_{NO}^\times/dt$, а в правой части оставляя лишь члены первой степени по x , находим

$$\frac{x}{\alpha_{NO}^\times} = -\frac{1}{2} \tau_{NO} \left(1 + \frac{k_4' \alpha_{NO}^\times}{k_5 \alpha_{O_2}} \right) \frac{d \ln \alpha_{NO}^\times}{dt} \quad \left(\tau_{NO} = \frac{\alpha_{NO}^\times}{2k_4 n \alpha_{N_2} \alpha_{O_2}} \right) \quad (3.1)$$

Здесь τ_{NO} имеет смысл времени установления равновесия для NO (см. (2.6)). Из (3.1) вытекает, что $x/\alpha_{NO}^\times < 1$ при $t > \tau_{NO}$ и, следовательно,

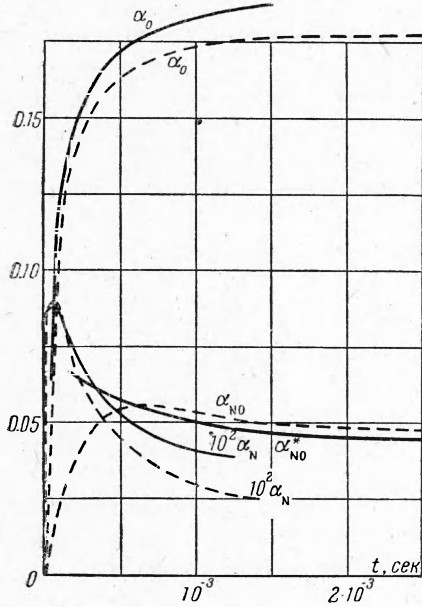
$$\alpha_{NO} \approx \alpha_{NO}^\times = 4\sqrt{\alpha_{O_2}} \exp(-11/\theta) \quad \text{при } t > \tau_{NO}$$

При рассматриваемых температурах $\tau_{NO} \ll \tau_O$, а $d \ln \alpha_{NO}^x / dt \sim 1/\tau_O$. Поэтому последняя формула справедлива в основной стадии процесса окисления азота за фронтом волны.

При исследовании температурного распределения примем сначала, что диссоциация азота вообще несущественна, т. е. что (1.8) можно переписать в виде $\vartheta = \vartheta_2 - 6.5 \alpha_O$. Пользуясь этим определением и преобразуя экспоненту в k_1 по формуле

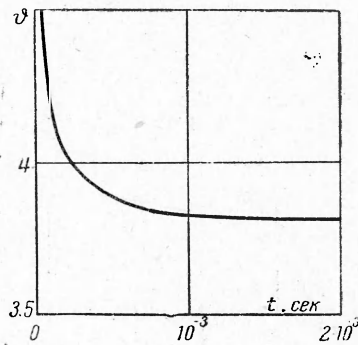
$$\exp(-59/\vartheta) \approx \exp(-59/\vartheta_2 - b\alpha_O)$$

$$b = 59 \cdot 6.5 / \vartheta_2^2 = 380 / \vartheta_2^2$$



Фиг. 1

Фиг. 1. Распределения концентраций α_O , α_N , α_{NO} за фронтом волны, рассчитанные соответственно по формулам (3.2), (3.4). $\alpha_{NO} = \alpha_{NO}^x$ при $T_2 = 5000^\circ K$, $T_1 = 300^\circ K$, $p_1 = 1 mm$. Пунктирные кривые заимствованы из [1]



Фиг. 2

Фиг. 2. Распределения температур за фронтом волны при $T_2 = 5000^\circ K$, $T_1 = 300^\circ K$, $p_1 = 1 mm$, найденные по формулам $\vartheta = \vartheta_2 - 6.5 \alpha_O$ и (3.2)

можно переписать уравнение (1.4) для начальной стадии процесса, когда $k_1 n \alpha_{O_2} \gg k_1' n^2 \alpha_O^2$ в виде

$$\frac{d\alpha_{O_2}}{dt} = 2k_{10} n_2 \exp(-b\alpha_O) ((\alpha_{O_2})_0 - \alpha_O / 2), \quad k_{10} = 10^{-8} \exp(-59/\vartheta_2)$$

Его интегрирование приводит к формуле¹

$$t = \frac{1}{k_{10} n_2} \exp(2b(\alpha_{O_2})_0) [Ei(-2b\alpha_{O_2}) - Ei(-2b(\alpha_{O_2})_0)] \quad (3.2)$$

Здесь

$$Ei(-x) = \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx, \quad \alpha_{O_2} = (\alpha_{O_2})_0 - \alpha_O / 2$$

Пример расчета по этой формуле и сопоставление с результатами [1] для $\vartheta_2 = 5$, $p_1 = 1 mm$, $T_1 = 300^\circ K$ приведен на фиг. 1,2.

Выясним теперь закон приближения α_O к равновесной величине α_O^x , определенной формулой $k_1 n \alpha_{O_2} = k_1' n^2 \alpha_O^2$. Вводя величину $\xi = \alpha_O^x - \alpha_O$ и разлагая уравнение (1.4) в ряд по степеням ξ , получим

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau_O} \xi$$

¹ Аналогичная формула была выведена ранее в работе [8].

т. е.

$$\tau_0 = 1 / \sqrt{k_1^{\times} k_1' n_2^3 \alpha_{O_2}^{\times} [1 + \alpha_0^{\times} (1 - 2b\alpha_{O_2}^{\times})]} \quad (3.3)$$

где величины k_1^{\times} , $\alpha_{O_2}^{\times}$, α_0^{\times} отвечают равновесным значениям ϑ . Величину τ_0 , определяемую (3.3), естественно считать временем установления химического равновесия для рассматриваемой системы. Следует подчеркнуть, что τ_0 весьма сильно возрастает с убыванием давления перед фронтом и при низких p_1 может быть очень большой. Например, при $p_1 = 0.1 \text{ mm}$, $T_2 = 5000^\circ \text{K}$, $\tau_0 \sim 1 \text{ сек}$. Поэтому при достаточно низких давлениях процессы химической релаксации при обтекании конечных тел вообще несущественны.

Согласно (1.3) распределение концентраций атомов можно определить формулой

$$\alpha_N \approx \frac{k_4 \alpha_{N_2}^{\circ} \alpha_0}{k_5 \alpha_{O_2} + k_4' \alpha_{NO}} = \frac{4 \exp(-35/\vartheta_2) \exp(-d\alpha_0) \cdot \alpha_0}{\alpha_{O_2} + \exp(3/\vartheta) \cdot \alpha_{NO}} \quad (3.4)$$

$(d = 230/\vartheta_2^2)$

Если $\alpha_{O_2} \approx (\alpha_{O_2})_0 \gg \alpha_{NO}$, то (3.4) переходит в формулу

$$\alpha_N = 4 \exp(-35/\vartheta_2) \cdot \exp(-d\alpha_0) \frac{\alpha_0}{(\alpha_{O_2})_0}$$

согласно которой α_N как функция α_0 (и, следовательно, как функция времени t) имеет максимум при $\alpha_0 = 1/d$.

Для достаточно больших t , когда $\alpha_{NO} \approx \alpha_{NO}^{\times}$ в (3.4), можно положить $\alpha_{NO} = \alpha_{NO}^{\times}$. Вывод о существовании максимума α_N в качественном и количественном отношении хорошо согласуется с результатами расчетов [1] (см. фиг. 1).

Изложенная трактовка окисления азота, в которой пренебрегается диссоциацией N_2 , применима, как показывает сравнение с численными расчетами, для температур $\vartheta_2 \lesssim 7$. При более высоких температурах необходимо учитывать диссоциацию азота, влияние которой можно оценить следующим приближенным образом. Запишем формулу (1.8) для T в виде

$$\vartheta = \vartheta_2' + 13\alpha_{O_2} - 12.6\alpha_N$$

$$\vartheta_2' = \vartheta_2 - 13(\alpha_{O_2})_0 = \vartheta_2 - 2.7$$

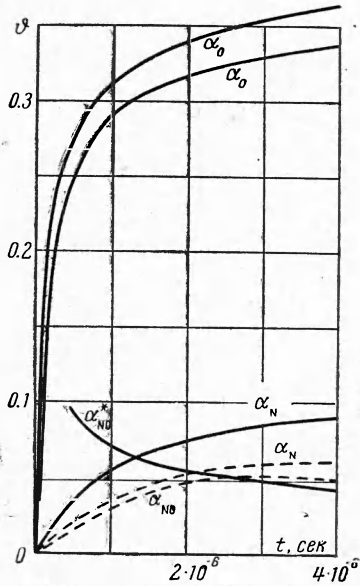
и будем считать величину ϑ_2' большой по сравнению с величинами $13\alpha_{O_2}$ и $12.6\alpha_N$. Концентрацию α_N^{\times} можно определить теперь как функцию α_{O_2} по формуле (1.3)

$$\alpha_N^{\times} \approx \frac{k_4 (\alpha_{N_2})_0 2 [(\alpha_{O_2})_0 - \alpha_{O_2}]}{k_5 \alpha_{O_2} + k_4' \alpha_{NO}^{\times}} \quad (3.5)$$

Экспоненту $\exp(-59/\vartheta)$ преобразуем следующим образом

$$\exp(-59/\vartheta) = \exp(-59/\vartheta_2' + b\alpha_{O_2} - c\alpha_N)$$

$$(b = 780/(\vartheta_2')^2, \quad c = 740/(\vartheta_2')^2)$$



Фиг. 3. Распределения концентраций α_0 , α_N , α_{NO} за фронтом волны, рассчитанные соответственно по формулам (3.6) и (3.5). $\alpha_{NO} = \alpha_{NO}^{\times}$ при $T_2 = 10000^\circ \text{K}$, $p_1 = 1 \text{ mm}$, $T_1 = 300^\circ \text{K}$. Пунктирные кривые заимствованы из [1]

Решение (1.4) для начальной стадии процесса записывается в виде

$$k_{10}n_2t = - \int_{(\alpha_{O_2})_0}^{\alpha_{O_2}} \frac{\exp[-b\alpha_{O_2} + c\alpha_N(\alpha_{O_2})]}{\alpha_{O_2}} d\alpha_{O_2}, \quad k_{10} = 10^{-8} \exp(-59/\vartheta_2)$$

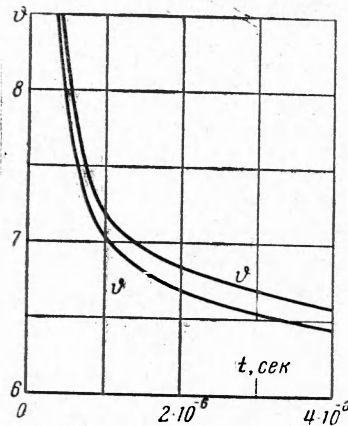
Интегрируя по частям, т. е.

$$k_{10}n_2t = \exp(c\alpha_N) \int_{\alpha_{O_2}}^{(\alpha_{O_2})_0} \frac{\exp(-b\alpha_{O_2})}{\alpha_{O_2}} d\alpha_{O_2} - \\ - \int_{\alpha_{O_2}}^{(\alpha_{O_2})_0} c \exp(c\alpha_N) \frac{d\alpha_N/dt}{d\alpha_{O_2}/dt} \left(\int_{\alpha_{O_2}}^{(\alpha_{O_2})_0} \frac{\exp(-b\alpha_{O_2})}{\alpha_{O_2}} d\alpha_{O_2} \right) d\alpha_{O_2}$$

и пользуясь предположением о квазистационарности $d\alpha_N/dt = 0$, получим

$$t = \frac{1}{k_{10}n_2} e^{c\alpha_N(\alpha_{O_2})} [\text{Ei}(-b\alpha_{O_2}) - \text{Ei}(-b(\alpha_{O_2})_0)] \quad (3.6)$$

Расчеты по формулам (3.5), (3.6) для $T_2 = 10\,000^\circ \text{K}$, $p_1 = 1 \text{ mm}$ и сопоставление с результатами численного расчета из [1] приведены на фиг. 3, 4. Согласие следует считать вполне удовлетворительным.



Фиг. 4. Распределение температур за фронтом волны при $T = 10\,000^\circ \text{K}$, $p_1 = 1 \text{ mm}$, $T_1 = 300^\circ \text{K}$, найденное по формулам $\vartheta = \vartheta_2 - 2.7 + 13\alpha_{O_2} - 12.6\alpha_N$, (3.6), (3.5). Нижняя кривая заимствована из [1]

Резюмируя итоги приведенных расчетов, можно сказать, что предложенная здесь простая трактовка окисления азота в прямой ударной волне, основанная на использовании схемы Зельдовича А, и предположении о квазистационарном характере изменения концентраций атомов азота позволяют получить полное в количественном и качественном отношении описание процесса в весьма широком диапазоне температур за фронтом волны, удовлетворяющих условию $T_2 \lesssim 10\,000^\circ \text{K}$.

Поступила 25 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Duff R., Davidson N., J. Chem. Phys., 1959, т. 31, стр. 1018, Calculation of reaction profiles behind steady state shock waves, J. Chem. Phys., 1959, vol. 31, № 4, p. 1018.
2. Seldowitch J. B. Kinetics of Nitrogen Oxidation, Acta Physicoch. URSS, 1946, vol. 21, № 2, p. 577.
3. Semenov N. N., Kinetics of Complex Homogeneous Reactions, Acta Physicoch. URSS, 1943, vol. 18, № 6, p. 433.
4. Саясов Ю. С. и Васильева А. Б. Обоснование и условия применимости метода квазистационарных концентраций Семенова-Боденштейна, ЖФХ, 1955, т. 29, вып. 5, стр. 802.
5. Ландау Л., Лифшиц Е. Статистическая физика. ГИТТЛ, 1951.
6. Райзер Ю. П. Образование окислов азота в ударной волне при сильном взрыве в воздухе. ЖФХ, 1959, т. 33, вып. 3, стр. 1006.
7. Азатян А. Н., Воеводский В. В., Налбандян А. Б. Определение константы скорости реакции атомарного кислорода с молекулярным водородом. ДАН СССР, 1960, т. 132, № 4.
8. Кузнецов Н. М. Структура ударной волны в воздухе с учетом кинетики химических реакций. Инженерно-физический журнал, 1960 т. 3, № 1, стр. 17.
9. Lin S., Fife W. Strong shock waves structure in the air, Phys. Fluids, 1961, vol. IV, № 2, p. 238.