

01;02;03

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТОВ ПОСТУПАТЕЛЬНОЙ НЕРАВНОВЕСНОСТИ НА КИНЕТИКУ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

© В.Ю.Великодный

Государственное научно-производственное предприятие "Прибор",
113519 Москва, Россия
(Поступило в Редакцию 25 августа 1994 г.
В окончательной редакции 2 октября 1995 г.)

Получены выражения для констант скоростей бимолекулярных реакций, происходящих в многокомпонентных газовых смесях, характеризующихся большими различиями средних парциальных температур и скоростей. Исследуются величины вкладов в константу скорости химических превращений членов, соответствующих различным приближениям к функции распределения. Получено, что члены в выражении для константы скорости химической реакции, обусловленные влиянием тепловых потоков и вязких напряжений, при определенных условиях могут превышать на порядок нулевое приближение. Показано, что при реализации в газовой системе больших различий средних парциальных скоростей и значительных градиентов макропараметров возможно существенное отклонение констант скоростей химических реакций от закона Аррениуса. Получено, что при столкновении тяжелых ионов, находящихся в электрическом поле определенной напряженности, с нейтральными легкими молекулами реакция между ними идет с фактически нулевым порогом энергии активации, хотя согласно закону Аррениуса ее скорость должна быть мала.

Введение

Наличие в газовой смеси больших градиентов макропараметров, или быстрых химических реакций, при существенной разнице в массах частиц может определять при некоторых условиях значительную разность средних парциальных скоростей и поступательных температур. Последнее также реализуется при движении заряженных частиц в электрических и магнитных полях. При этом соотношение масс компонентов смеси при этом может быть произвольным. Конкретные примеры и библиография течений газовых смесей, где реализуются большие различия средних парциальных скоростей и температур, представлены в работе [1].

Наиболее интересным с точки зрения возможных технических приложений является то, что при реализации больших разностей средних

парциальных скоростей при определенных условиях (которые будут оговорены ниже) реакция между "тяжелым" и "легким" компонентами может идти со скоростью, характерной для нулевого порога энергии активации. Эффективные температуры компонентов, составляющих газовую смесь, в этом случае существенно ниже тех, которые были бы необходимы для реализации таких величин скоростей протекания реакций, если бы константы скоростей подчинялись аррениусовскому закону.

Таким образом, объектом рассмотрения в данной работе являются газовые смеси с малой примесью заряженных частиц (слабоионизированный газ) или без них, характеризующихся большими величинами разностей средних парциальных скоростей, поступательных температур и наличием физико-химических превращений. Изучение указанных выше течений и физико-химических превращений возможно на основе многотемпературного, многоскоростного описания.

По-видимому, Грэд [2] одним из первых подошел к решению данной проблемы. Им рассматривалась бинарная смесь упруго сталкивающихся частиц с различными массами. В системе уравнений Больцмана двумя способами выделялись диагональные члены в интегральном операторе межмолекулярных столкновений [2]

$$\frac{df_1}{dt} = \frac{1}{\varepsilon^2} J_{11} + J_{12}, \quad \frac{df_2}{dt} = J_{21} + \frac{1}{\varepsilon} J_{22},$$

$$\frac{df_1}{dt} = \frac{1}{\varepsilon} J_{11} + J_{12}, \quad \frac{df_2}{dt} = J_{21} + \frac{1}{\varepsilon} J_{22}, \quad (1)$$

где ε — малый параметр.

Решение (1) на основе подходов [3-5], во многом следующих процедуре Чепмена-Энскога, приводит в нулевом приближении к локально-максвелловской функции распределения относительно средних парциальных температур и скоростей и соответствующим ей уравнениям многотемпературной, многоскоростной газодинамики. Решение уравнений Больцмана для газовой смеси методом "13 моментов". Грэда при выборе в качестве нулевого приближения локально-максвелловской функции распределения относительно средних парциальных параметров после некоторых упрощений приводит к аналогичным [3-6] результатам. Дальнейшее развитие подходы к описанию течений многотемпературной, многоскоростной смеси уже при наличии физико-химических превращений получили в работах [1,7-9]. В работе [7] сделана попытка дать строго математическое обоснование процедуры типа Чепмена-Энскога для решения уравнений Больцмана при рассмотрении течений многотемпературной газовой смеси. В [8] получены уравнения переноса для многотемпературной газовой смеси. В [8] получены уравнения переноса для многотемпературной реагирующей смеси, в [1,9] на основе двух различных подходов получены уравнения многотемпературной, многоскоростной газодинамики реагирующей газовой смеси. Следует отметить, что использование различных подходов при решении уравнений Больцмана и для случая газовых смесей с физико-химическими превращениями приводит

к одинаковым результатам, различие заключается в учете числа приближений для функции распределения. Приведенные в [1,8,9] уравнения соответствуют нулевому приближению к функции распределения (локально-максвелловская относительно средних парциальных температур [8], а также температур и скоростей [1,9]) при решении системы уравнений Больцмана с учетом физико-химических превращений. В [1,9] получено, что при наличии в газовой системе больших отличий средних парциальных скоростей реагентов возможно существенное отклонение константы скорости реакции от закона Аррениуса. Приведенные в [1,9] уравнения соответствуют “эйлеровскому” приближению, если перейти к однотемпературному односкоростному пределу. Это, естественно, сужает класс описываемых явлений. Поэтому представляет теоретический и практический интерес учесть влияние вязких напряжений и тепловых потоков в уравнениях переноса и константе скорости реакции, что соответствовало бы навье-стоксовскому приближению в однотемпературном, односкоростном пределе.

Решение кинетических уравнений и получение уравнений переноса

Так как нас интересует влияние движения газа на кинетику физико-химических превращений, рассмотрим случай, когда сами химические реакции не оказывают существенного влияния на движение газовой смеси в целом. Это могут быть, например, случаи, когда реагенты составляют относительно малую примесь к химически инертным разбавителям, близким к ним по массе, или при относительно малой глубине превращения за характерное время процесса. Это существенно упрощает задачу и в то же время позволяет детально исследовать химическую кинетику при наличии больших различий средних парциальных газодинамических параметров.

Кинетические уравнения, описывающие пространственно-временную эволюцию функции распределения $f_s(\mathbf{z}, \mathbf{v}_3, t)$ в реагирующих газовых смесях с бимолекулярными химическими реакциями и при возможном наличии малой добавки заряженных частиц (слабоионизированный газ в электрическом поле), достаточно хорошо известны и приведены в работе [10]. В этих уравнениях частицы, обладающие различными внутренними состояниями и одинаковой химической природой, рассматриваются как отдельные компоненты газовой смеси. Решение этих кинетических уравнений методом “13 моментов” Грэда приводят к получению уравнений неразрывности, переноса импульса, температур, уравнений для определения вязких напряжений и тепловых потоков. Для произвольного потенциала взаимодействия для упругих столкновений и достаточно сложных моделей элементарных процессов для физико-химических превращений правые столкновительные части уравнений переноса имеют достаточно громоздкий вид, что чрезвычайно затрудняет анализ и расчеты физических процессов, происходящих в газовой системе. В данной работе ограничимся для упругих столкновений потенциалом межмолекулярного взаимодействия — максвелловскими молекулами $\varphi \sim 1/r^4$, а для химических реакций — моделью реагирующих твердых сфер [1,10]. С учетом всех высказанных выше предположений имеем уравнение переноса для парциальных

$$\frac{\partial n_s}{\partial t} + \frac{\partial n_s u_s^\alpha}{\partial r_\alpha} = \frac{1}{2} \sum_{a,b,\tau} (Q_{ab}^{\tau s} - Q_{\tau s}^{ab}), \quad (2)$$

где $Q_{ab}^{\tau s}, Q_{\tau s}^{ab} = 0$, если компонент представляет химически инертный разбавитель, или для реагентов

$$Q_{s\tau}^{ab} = n_s n_\tau \left\{ \xi_{0s\tau} + (\tilde{u}_{s\tau}, \tilde{u}_{s\tau})^{\alpha\beta} (G_s^{\alpha\beta} \beta_{s\tau} + G_\tau^{\alpha\beta} \beta_{\tau s}) \zeta_{1s\tau} + \right. \\ \left. + \tilde{u}_{s\tau}^k (Q_\tau^k \beta_{\tau s}^{3/2} - Q_s^k \beta_{s\tau}^{3/2}) \zeta_{2s\tau} \right\}, \quad (3)$$

где $(A, B)^{\alpha\beta} = A^\alpha B^\beta + A^\beta B^\alpha - \frac{2}{3} \delta^{\alpha\beta} A^e B^e$; $V_{s\tau}^2 = V_{T_s}^2 + V_{T_\tau}^2$; $\tilde{u}_{s\tau}^k = (u_s - u_\tau)^k / V_{s\tau}$; $\beta_{s\tau} = V_{T_s}^2 / V_{s\tau}^2$; n_s — концентрация компонентов смеси сорта s ; $V_{T_s}^2 = (2kT_s) / m_s$, где k — константа Больцмана, T_s — парциальная температура, m_s — масса частицы сорта s ; u_s — средняя парциальная скорость;

$$Q_s^k = \frac{4q_s^k}{\rho_s V_{T_s}^3}, \quad G_s^{\alpha\beta} = \frac{2\sigma_s^{\alpha\beta}}{\rho_s V_{T_s}^2},$$

где $q_s^k, \sigma_s^{\alpha\beta}$ парциальные тепловой поток и тензор вязких напряжений, ρ_s — плотность компонента s .

Коэффициенты $\zeta_{1s\tau}$ и $\zeta_{2s\tau}$, входящие в (3) выражаются через параметры смеси и потока следующим образом:

$$\zeta_{1s\tau} = \frac{1}{2} \xi_{0s\tau} + \frac{3}{4} \frac{1}{U_{s\tau}^2} (\xi_{1s\tau} - \xi_{s\tau}) - \xi_{s\tau}, \quad (4)$$

$$\zeta_{2s\tau} = -\xi_{0s\tau} + \frac{\xi_{s\tau}}{5} - \frac{2}{5} \xi_{6s\tau} + \frac{9}{5} \xi_{1s\tau} + \frac{2}{5} U_{s\tau}^2 (-3\xi_{s\tau} + \xi_{0s\tau}). \quad (5)$$

Входящие в $\zeta_{1s\tau}$ и $\zeta_{2s\tau}$ функции $\xi_{0s\tau} \div \xi_{6s\tau}$ выражаются через параметры реагирующих молекул

$$\xi_{0s\tau} = \frac{3}{4} p_{s\tau}^{ab} \Omega_{s\tau}^{(1.1)} \left\{ \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(U_{s\tau} + \frac{1}{2U_{s\tau}} - \frac{E_{s\tau}^*}{U_{s\tau}} \right) \varphi_1 + \frac{1}{2} \varphi_2 \right\};$$

$$\xi_{s\tau} = \frac{1}{2} p_{s\tau}^{ab} \Omega_{s\tau}^{(1.1)} \left\{ \varphi_3 + \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \left(\frac{1 - E_{s\tau}^*}{V_{s\tau}} + U_{s\tau} - \frac{1 - 2E_{s\tau}^*}{4U_{s\tau}^3} \right) \varphi_1 \right\};$$

$$\xi_{1s\tau} = \frac{1}{2} p_{s\tau}^{ab} \Omega_{s\tau}^{(1.1)} \left\{ \frac{1}{2} \varphi_4 + \left(\frac{3}{2} + U_{s\tau}^2 \right) \frac{1}{2} \varphi_2 + \frac{\sqrt{\pi}}{4V_{s\tau}} \varphi_1 \times \right. \\ \left. \times \left[U_{s\tau}^2 + \left(U_{s\tau}^2 + \frac{1}{2} \right) \left(\frac{3}{2} + U_{s\tau}^2 - F_{s\tau}^* \right) \right] \right\};$$

$$\xi_{6s\tau} = \frac{3}{4} p_{s\tau}^{ab} \Omega_{s\tau}^{(1.1)} \left\{ \frac{E_{s\tau}^{*2}}{2U_{s\tau}^2} \varphi_5 + \frac{\sqrt{\pi}}{4} \varphi_1 \left[\left(U_{s\tau}^2 + U_{s\tau}^3 - \frac{1}{4U_{s\tau}} \right) \frac{\left(\frac{3}{2} - E_{s\tau}^* \right)}{U_{s\tau}^2} + \frac{1}{U_{s\tau}} \left(\left(U_{s\tau}^2 + \frac{1}{2} \right) \left(U_{s\tau}^2 + \frac{3}{2} \right) + U_{s\tau}^2 \right) \right] + \varphi_4 \left[\frac{1}{2} + \left(\frac{3}{2} - E_{s\tau}^* \right) \frac{E_{s\tau}^*}{2U_{s\tau}^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{3}{4} - E_{s\tau}^* \right) \frac{1}{U_{s\tau}^2} \right] + \varphi_2 \left[\frac{1}{2} \left(E_{s\tau}^* + \frac{3}{2} + U_{s\tau}^2 \right) + \frac{1}{2} \left(U_{s\tau}^2 - \frac{1}{2} \right) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \left(\frac{3}{2} - E_{s\tau}^* \right) \frac{1}{U_{s\tau}^2} \right] \right\};$$

$$\varphi_1 = \operatorname{erf} \left(\sqrt{E_{s\tau}^*} + U_{s\tau} \right) - \operatorname{erf} \left(\sqrt{E_{s\tau}^*} - U_{s\tau} \right);$$

$$\varphi_2 = \exp(-x_{s\tau}) \left[\operatorname{ch}(Y_{s\tau}) + \frac{\sqrt{E_{s\tau}^*}}{U_{s\tau}} \operatorname{sh}(Y_{s\tau}) \right];$$

$$\varphi_3 = \exp(-X_{s\tau}) \left[\frac{3}{4} \frac{\sqrt{E_{s\tau}^*}}{U_{s\tau}} \left(1 - \frac{1}{2U_{s\tau}^2} \right) \operatorname{sh}(Y_{s\tau}) + \frac{3}{4} \left(1 + \frac{1}{2U_{s\tau}^2} \right) \operatorname{ch}(Y_{s\tau}) \right];$$

$$\varphi_4 = \exp(-X_{s\tau}) \operatorname{ch}(Y_{s\tau}); \quad \varphi_5 = \exp(-X_{s\tau}) \left[\operatorname{ch}(Y_{s\tau}) - \operatorname{sh}(Y_{s\tau})/Y_{s\tau} \right];$$

где $X_{s\tau} = E_{s\tau}^* + U_{s\tau}^2$, $Y_{s\tau} = 2U_{s\tau} \sqrt{E_{s\tau}^*}$, $U_{s\tau} = |\tilde{u}_{s\tau}|$, $E_{s\tau}^* = E_{s\tau}^{ab}/(kT_{*}^{s\tau})$ — безразмерная энергия активации, $T_{*}^{s\tau} = \mu_{s\tau} T_{\tau} + \mu_{\tau s} T_s$ — эффективная температура, $\mu_{s\tau} = m_s/(m_s + m_{\tau})$, $p_{s\tau}^{ab}$ — стерический фактор, $\Omega_{s\tau}^{(1.1)}$ — омега интеграл Чепмена-Каулинга.

Для модели взаимодействия “твердые сферы”

$$\Omega_{s\tau}^{(1.1)} = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \pi \sigma_{s\tau}^2 \left(\frac{2kT_{*}^{s\tau}}{m_{s\tau}} \right)^{1/2}.$$

Первое слагаемое в (3) соответствует приближению пяти моментов, второе и третье, пропорциональное тензору вязких напряжений и тепловому потоку, соответствует приближению “13 моментов”. Коэффициенты $\xi_{0s\tau} - \xi_{6s\tau}$, несмотря на громоздкость, записываются в виде отдельной подпрограммы, и их вычисление при решении конкретных задач на ЭВМ не составляет проблем. Для $\xi_{0s\tau} \div \xi_{6s\tau}$ имеется и другое представление в виде рядов по степеням $U_{s\tau}^2$, которое удобно при малых $U_{s\tau}^2 \ll 1$. Для $\xi_{0s\tau}$ это выражение приведено в [1]. Таким образом, для константы скорости реакции в нулевом и первом приближениях

$$k_{0s\tau}^{ab} = \frac{3}{4} p_{s\tau}^{ab} \Omega_{s\tau}^{(1.1)} \left\{ \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(U_{s\tau} + \frac{1}{2U_{s\tau}} - \frac{E_{s\tau}^*}{U_{s\tau}} \right) \left[\operatorname{erf} \left(\sqrt{E_{s\tau}^*} + U_{s\tau} \right) - \operatorname{erf} \left(\sqrt{E_{s\tau}^*} - U_{s\tau} \right) \right] + \exp \left(-E_{s\tau}^* - U_{s\tau}^2 \right) \frac{1}{2} \left[\operatorname{ch} \left(2U_{s\tau} \sqrt{E_{s\tau}^*} \right) + \frac{\sqrt{E_{s\tau}^*}}{U_{s\tau}} \operatorname{sh} \left(2U_{s\tau} \sqrt{E_{s\tau}^*} \right) \right] \right\};$$

$$k_{1s\tau}^{ab} = k_{0s\tau}^{ab} + (\tilde{u}_{s\tau}, \tilde{u}_{s\tau})^{\alpha\beta} (G_s^{\alpha\beta} \beta_{s\tau} + G_\tau^{\alpha\beta} \beta_{\tau s}) \zeta_{1s\tau} + \tilde{u}_{s\tau}^k \zeta_{2s\tau} (Q_\tau^k \beta_{\tau s}^{3/2} - Q_s^k \beta_{s\tau}^{3/2}). \quad (6)$$

Для модели упругого взаимодействия (максвелловские молекулы) уравнение переноса импульса (в приближении "13 моментов") приведено в [11], где члены, пропорциональные тепловому потоку и вязким напряжениям, в правой столкновительной части завуляются. Уравнение переноса для парциальных температур при больших величинах $\tilde{u}_{s\tau}$ дано в [12,14].

Уравнения [11,12] в силу сделанных выше предположений представляют собой уравнения движения смеси упруго сталкивающихся молекул. Подробно анализ математической структуры этих уравнений приведен в [12], для произвольного потенциала взаимодействия упругих столкновений и больших величинах $\tilde{u}_{sd} \gtrsim 1$ эти уравнения приведены в [13]. Опуская члены барнеттовского и выше порядков по градиентам получают уравнения для определения парциальных тензоров вязких напряжений при произвольных значениях величин \tilde{u}_{sd} [12,14]. Аналогично опуская члены барнеттовского и выше порядков по градиентам получают выражения для определения тепловых потоков с учетом нелинейных членов по \tilde{u}_{sd}^n , $(\tilde{u}_{sd}, \tilde{u}_{sd})^{\alpha\beta} \sigma_s^{\alpha\beta}$, $\lambda_{s\tau} = \mu_{s\tau} (1 - T_\tau/T_s)$ [14]. Таким образом, с учетом (2), (3) и [11-14] мы имеем замкнутую систему уравнений для изучения течений многотемпературной, многоскоростной реагирующей смеси, в которой химические реакции не оказывают заметного влияния на ее движение. Имеется лишь влияние газодинамических параметров на кинетику химических реакций. Одним из возможных приложений этих уравнений может явиться исследование эффекта сверхравновесного излучения в профиле ударной волны [15].

В профиле ударной волны, соответствующему зоне поступательной релаксации, наблюдалось сверхравновесное излучение, глубина превращения при этом была небольшой, однако достаточной для наблюдения. Как отмечалось в [15], хотя количество активных центров, образующихся в профиле ударной волны, небольшое, это может иметь решающее значение при инициировании цепных реакций. Уравнения для определения тепловых потоков и вязких напряжений допускают значительные упрощения для случая движения слабоионизированного газа в электрическом поле $n_s/n_\tau \ll 1$, для случая течений с $n_s/n_\tau \gg 1$, $m_s/m_\tau \ll 1$, $\rho_s/\rho_\tau \sim 1$ и $m_s/m_\tau \ll 1$, $n_s/n_\tau \sim 1$. Рассмотрим более подробно эти случаи.

Течение слабоионизированного газа в электрическом поле

В этом случае заряженные частицы составляют малую примесь к электрически нейтральным молекулам $n_s/n_\tau \ll 1$. Если поле однородное, то для определения u_s, T_s имеем достаточно хорошо известные алгебраические соотношения [16]

$$u_s^\nu = \frac{e_s E^\nu}{m_{s\tau} n_s \Omega_{s\tau}^{(1,1)}}, \quad T_s = T_\tau + \frac{m_\tau u_s^2}{3k}. \quad (7)$$

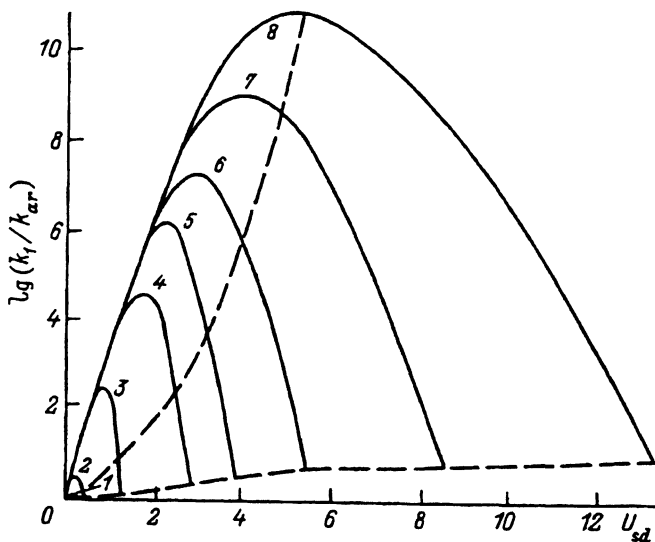


Рис. 1. Изменение отношения константы скорости реакции k_1 , определяемой (6), к аррениусовской k_{ar} в зависимости от безразмерной разности средних парциальных скоростей U_{sd} .

E_{sd}^* ($E \rightarrow 0$) = 30, отношения масс заряженной и нейтральной частиц R_{sd} : 1 — 0.02, 2 — 0.1, 3 — 1, 4 — 5, 5 — 10, 6 — 20, 7 — 50, 8 — 120.

Выражения для $\sigma_s^{\alpha\beta}$ и q_s^k также упрощаются

$$G_s^{ij} = \frac{(\tilde{u}_{s\tau}, \tilde{u}_{s\tau})^{ij}}{\beta_{s\tau}} \frac{\tilde{A}_1 + \frac{3}{10}\tilde{A}_2}{\frac{3}{10}\tilde{A}_2 + R_{s\tau}\tilde{A}_1}, \quad (8)$$

$$Q_s^k = \frac{(5\tilde{A}_1 - \tilde{A}_2)\tilde{u}_{s\tau}^k}{\frac{R_{s\tau}}{5}\tilde{A}_2 + \tilde{A}_1\left(\frac{3R_{s\tau}^2+1}{4}\right)} \frac{(\lambda_{s\tau} - \frac{2}{5}\tilde{u}_{s\tau}^2(1 - \lambda_{s\tau}))}{(1 - \lambda_{s\tau})\beta_{s\tau}^{3/2}} + \frac{8}{3}\frac{\tilde{u}_{s\tau}^2\tilde{u}_{s\tau}^k}{\beta_{s\tau}^{3/2}} \frac{(\tilde{A}_1 R_{s\tau} + \tilde{A}_2(3 - R_{s\tau})/20)}{\left(\frac{R_{s\tau}}{5}\tilde{A}_2 + \tilde{A}_1(3R_{s\tau}^2 + 1)\right)} \frac{(\tilde{A}_1 - \frac{3}{10}\tilde{A}_2)}{\left(\frac{3}{10}\tilde{A}_2 + R_{s\tau}\tilde{A}_1\right)}, \quad (9)$$

где $\tilde{A}_1 = 0.298$, $\tilde{A}_2 = 0.77$ при $\nu = 4$ [13].

Подставляя (7)–(9) в (6), учитывая, что вклад от тепловых потоков и вязких напряжений в (6) для электрически нейтральных компонентов ничтожно мал по сравнению с заряженной, получим выражения для константы скорости реакции ион–нейтрал в предположении порогового механизма их протекания. Константы скорости реакции k_1 и k_0 являются функциями напряженности электрического поля через зависимость от него парциальных скоростей и температур. На рис. 1 представлено изменение отношения константы скорости реакции k_1 , определяемой формулой (6), к аррениусовской k_{ar}

$$k_{ar} = \frac{1}{2} p_{sd}^{ab} \Omega_{sd}^{(1,1)} \exp(-E_{sd}^*). \quad (10)$$

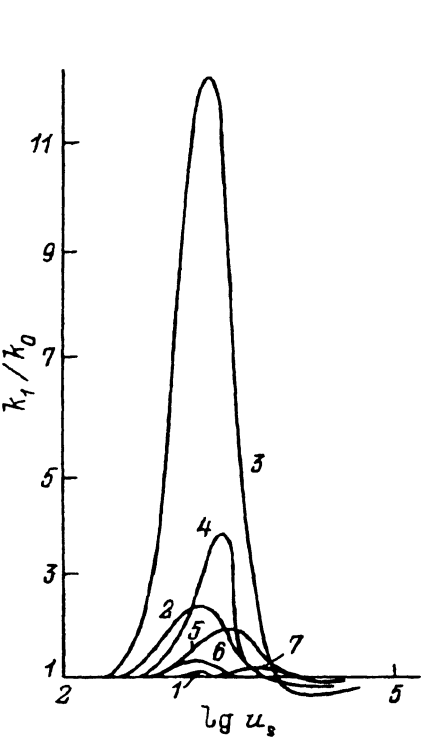


Рис. 2. Изменение отношения константы скорости реакций k_1 (в приближении "13 моментов") и k_0 (в приближении "5 моментов"), определяемых (6), в зависимости от скорости заряженного компонента.

E_{sd}^* ($E \rightarrow 0$) = 30; R_{sd} : 1 — 0.2, 2 — 0.1, 3 — 1, 4 — 10, 5 — 20, 6 — 50, 7 — 120.

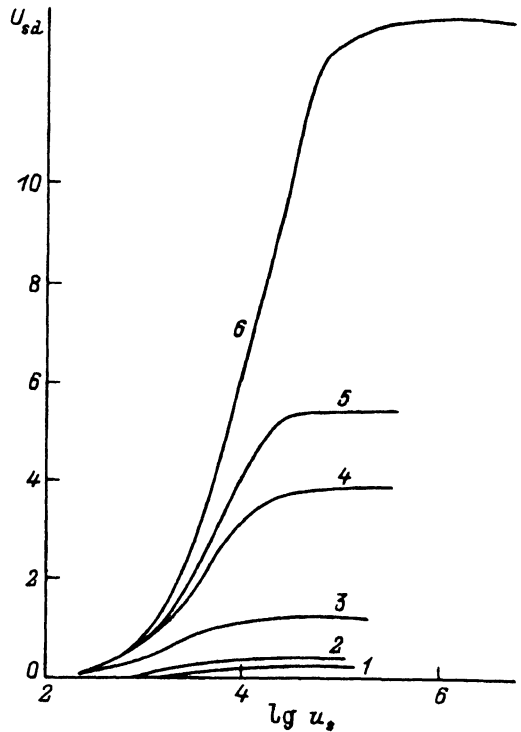


Рис. 3. Зависимость безразмерной разности парциальных скоростей U_{sd} от скорости заряженного компонента u_s .

R_{sd} : 1 — 0.02, 2 — 0.1, 3 — 1, 4 — 10, 5 — 20, 6 — 120.

Начальные величины безразмерной энергии активации $E_{sd}^* = 30$ (при $E \rightarrow 0$). Параметр R_{sd} является отношением массы заряженной частицы к массе электрически нейтральной. Величина U_{sd} — безразмерная разность средних парциальных скоростей определена ранее. Зависимость U_{sd} от E (напряженность электрического поля) определяется (7). На рис. 1 точки пересечения штрихованной кривой с кривыми 1–8 показывают достижение нулевого порога безразмерной энергии активации. Другими словами, реакция между "тяжелыми" и "легкими" компонентами, согласно (6), идет, как при нулевом пороге энергии активации, при значительно меньших напряженностях электрического поля и соответственно температурах, чем это было бы, если бы она подчинялась аррениусовскому закону. При больших температурах и E различие между k_1 и k_{ar} есть, но оно не существенно. Это различие показывает штриховая кривая, соединяющая точки 1–8. На рис. 2 представлено изменение отношения k_1 , соответствующего приближению "13 моментов", и k_0 , соответствующего приближению "5 моментов", в зависимости от скорости заряженного компонента. Наибольшее различие имеется при отношении масс реагентов $R_{sd} = 1$. Аналогичный результат ухудшения сходимости рядов имеется для ко-

$$(k_1/k_0 = 26 \rightarrow \lg u_s = 3.4)$$

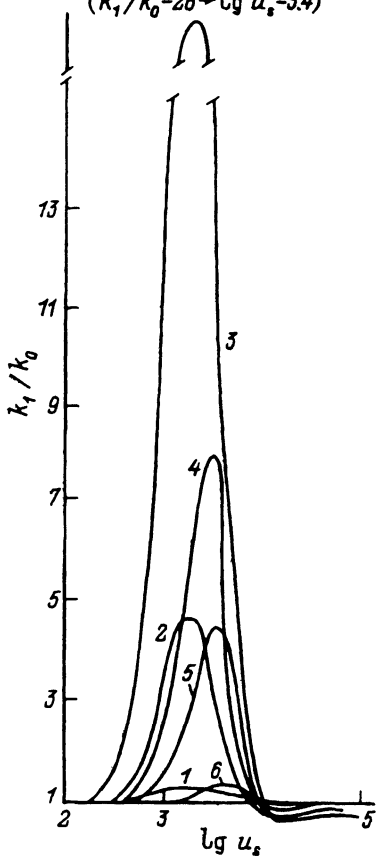


Рис. 4. Изменение отношения двух приближений констант скоростей реакций k_1 и k_0 , определяемых (6), в зависимости от скорости заряженного компонента u_s .

E_{sd}^* ($E \rightarrow 0$) = 50, R_{sd} : 1 — 0.02, 2 — 0.1, 3 — 1, 4 — 10, 5 — 20, 6 — 120.

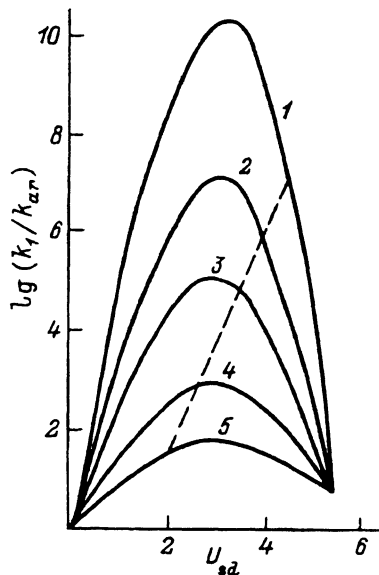


Рис. 5. Изменение отношения константы скорости реакции k_1 , определяемой (6), к аррениусовской k_{ar} в зависимости от безразмерной разности средних парциальных скоростей U_{sd} .

$R_{sd} = 20$ и E_{sd}^* ($E \rightarrow 0$): 1 — 50, 2 — 30, 3 — 20, 4 — 10, 5 — 5.

эффицентом подвижности и диффузии при изучении движения ионов в электрическом поле [16]. При увеличении R_{sd} или его уменьшении сходимость улучшается. Так, при $R_{sd} = 50$ можно пользоваться k_0 с ошибкой, не превышающей 20%. При увеличении $R_{sd} \geq 1$ имеем существенно неаррениусовскую зависимость протекания реакции. При уменьшении $R_{sd} \ll 1$ имеем практически аррениусовскую зависимость скорости протекания реакций. На рис. 3 представлено изменение безразмерной разности парциальных скоростей U_{sd} от скорости заряженного компонента. Из рисунка видно, что эта зависимость имеет все более скачкообразный характер с увеличением величины R_{sd} . На рис. 4 представлено изменение отношения k_1/k_0 от u_s при начальной величине $E_{sd}^* = 50$ (взятой при $E \rightarrow 0$) и разных значениях параметра, откуда видно, что с увеличением порога энергии активации возрастает роль влияния вязких напряжений и тепловых потоков на константу скорости реакции. На рис. 5 представлено изменение k_1/k_{ar} в зависимости от

U_{sd} при различных начальных значениях E_{sd}^* (при $E \rightarrow 0$) и при $R_{sd} = 20$. Достижение нулевого порога энергии активации показано пересечением штрихованной прямой линии с кривыми 1-5. Анализ большого количества вариантов при различных значениях параметров R_{sd} , E_{sd}^* ($E \rightarrow 0$), показал, что с увеличением E_{sd}^* сходимость рядов ухудшается, а при увеличении R_{sd} или его уменьшении (по отношению к $R_{sd} = 1$) это ухудшение компенсируется. Таким образом, при увеличении E_{sd}^* и при $R_{sd} \rightarrow 1$ роль последующих членов в R_1 возрастает.

Течения газовой смеси при наличии больших градиентов макропараметров

Как уже указывалось выше, при $n_s/n_\tau \gg 1$, $m_s/m_\tau \ll 1$ и $\rho_s/\rho_\tau \sim 1$ уравнения для $\sigma_s^{\alpha\beta}$, q_s^k допускают дальнейшие упрощения. В этом случае для бинарной смеси легкого и тяжелого компонентов имеем

$$G_s^{ij} = -\frac{(\nabla, u_s)^{ij}}{\frac{3}{10} n_s \Omega_{ss}^{(2,2)}} + 2\mu_{\tau s} \frac{n_\tau}{n_s} (\tilde{u}_{s\tau}, \tilde{u}_{s\tau})^{ij} (1 - \lambda_{s\tau}) \frac{\left(-\frac{3}{10} \Omega_{s\tau}^{(2,2)} + \Omega_{s\tau}^{(1,1)}\right)}{\frac{3}{10} \Omega_{ss}^{(2,2)}}, \quad (11)$$

где $\sigma_s^{ij} = p_s G_s^{ij}$,

$$G_\tau^{ij} = -\frac{(\nabla, u_\tau)^{ij}}{n_\tau \left(\frac{3}{10} \Omega_{\tau\tau}^{(2,2)} + 2\mu_{s\tau}^2 \frac{n_s}{n_\tau} R_{\tau s} \Omega_{\tau s}^{(1,1)}\right)} + 2\mu_{s\tau} \frac{n_s}{n_\tau} (\tilde{u}_{s\tau}, \tilde{u}_{s\tau})^{ij} (1 - \lambda_{s\tau}) \times \\ \times \left(-\frac{3}{10} \Omega_{\tau s}^{(2,2)} + \Omega_{s\tau}^{(1,1)}\right) / \left(\frac{3}{10} \Omega_{\tau\tau}^{(2,2)} + 2\mu_{s\tau}^2 \frac{n_s}{n_\tau} R_{\tau s} \Omega_{\tau s}^{(1,1)}\right). \quad (12)$$

Для тепловых потоков имеем в этом случае следующие выражения:

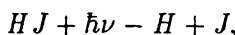
$$Q_s^k = -\frac{\nabla \left(\frac{25kT_s}{m_s}\right)}{n_s V_{T_s} \Omega_{ss}^{(2,2)}} + 20\mu_{s\tau}^3 \frac{n_\tau}{n_s} \left(5\Omega_{s\tau}^{(1,1)} - \Omega_{s\tau}^{(2,2)}\right) \times \\ \times \left[\lambda_{s\tau}(1 - \lambda_{s\tau})^{1/2} - \frac{2}{5} \tilde{u}_{s\tau}^2 (1 - \lambda_{s\tau})^{3/2}\right] \frac{\tilde{u}_{s\tau}^k}{\Omega_{ss}^{(2,2)}}, \quad (13)$$

$$Q_\tau^k = -\frac{\nabla_k \left(\frac{25kT_\tau}{m_\tau}\right)}{n_\tau V_{T_\tau} \left(\Omega_{\tau\tau}^{(2,2)} + 15\mu_{s\tau}^3 \frac{n_s}{n_\tau} R_{\tau s}^2 \Omega_{\tau s}^{(1,1)}\right)} + \left\{ 2\mu_{s\tau}^3 \frac{n_s}{n_\tau} \left(5\Omega_{\tau s}^{(1,1)} - \Omega_{\tau s}^{(2,2)}\right) \times \right. \\ \times \left[\lambda_{\tau s}(1 - \lambda_{\tau s})^{1/2} - \frac{2}{5} \tilde{u}_{s\tau}^2 (1 - \lambda_{\tau s})^{3/2}\right] \tilde{u}_{\tau s}^k + 4\mu_{s\tau}^{7/2} \left(\frac{n_s}{n_\tau}\right)^2 R_{\tau s} (1 - \lambda_{\tau s})^{3/2} \times \\ \left. \times \frac{8}{3} \tilde{u}_{\tau s}^2 \tilde{u}_{\tau s}^k \frac{\left(\Omega_{\tau s}^{(1,1)} - \frac{\Omega_{\tau s}^{(2,2)}}{20}\right) \left(-\frac{3}{10} \Omega_{\tau s}^{(2,2)} + \Omega_{\tau s}^{(1,1)}\right)}{\left(\frac{3}{10} \Omega_{\tau\tau}^{(2,2)} + 2\mu_{s\tau}^2 \frac{n_s}{n_\tau} R_{\tau s} \Omega_{\tau s}^{(1,1)}\right)} \right\} \frac{1}{\left(\frac{\Omega_{\tau\tau}^{(2,2)}}{10} + \frac{3}{2} \mu_{s\tau}^3 \Omega_{\tau s}^{(1,1)} R_{\tau s}^2\right)}, \quad (14)$$

где $q_s^k = Q_s^k \rho_s V_{T_s}^3 / 4$.

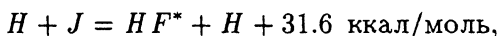
Подставляя (11)–(14) в (6), имеем зависимость k_1 не только от средних парциальных скоростей и температур, но и от их градиентов, что отличается от случая для однородного электрического поля. Как видно из (6) тепловые потоки входят в него в виде скалярного произведения на вектор безразмерной разности парциальных скоростей \tilde{u}_{sd} , а тензор вязких напряжений — в виде свертки с тензором $(\tilde{u}_{sd}, u_{sd})^{\alpha\beta}$. Предварительные оценки показывают, что при $U_{sd} > 1$ вклад в k_1 членов, обусловленных градиентами макропараметров, может составлять порядок величины k_0 в зависимости от R_{sd} и E_{sd}^* . Однако точные количественные данные относительно отношения k_1/k_0 требуют дальнейшего рассмотрения примеров конкретных течений (ударные волны, истечение в вакуум, течение в сопле Лавала при $\text{Kn} > 0.1$).

В [1] в приближении “5 моментов” также получены уравнения движения газовой смеси, учитывающие взаимное влияние кинетики химических реакций и движения газа. Отметим поэтому еще одно интересное явление, описываемое этими уравнениями и поддающееся экспериментальной проверке. Если в результате быстрых экзотермических реакций либо фотохимических реакций образуются “легкая” и “тяжелая” частицы, то большая часть кинетической энергии сосредоточена в легком компоненте [17]. Одним из примеров может служить следующая фотохимическая реакция:



где при поглощении HJ излучения резонансной линии ртути $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ избыточная энергия (не считая тепловой) составляет 42 ккал/моль.

Причем ввиду наличия электронного уровня атома J^1 ($^2P_{1/2} = \bar{=} 21$ ккал/моль) атомы H и J , образующиеся при фотодиссоциации, могут иметь в виде поступательного движения $E_H = 41.8$ и $E_J = 0.2$ ккал/моль или только половину этой величины $E_H = 20.9$ и $E_J = 0.1$ ккал/моль. Вторая половина в этом случае будет представлять энергию возбуждения атома J^1 ($^2P_{1/2}$). Следующим примером может служить реакция [8,18]



если учесть, что примерно половина энергии реакции идет на возбуждение внутренних степеней свободы, то энергия поступательного движения перераспределяется между продуктами примерно следующим образом: $E_H \approx 15.5$, $E_{HF} \approx 0.75$ ккал/моль. При соответствующих условиях реакции такого типа могут порождать перепад температур между легкими и тяжелыми компонентами при течениях газовой смеси.

Для пространственно однородного случая последнее явление исследовалось в [8,19].

Выводы

1. При течениях газовых смесей со сверхзвуковыми величинами разностей средних парциальных скоростей $U_{sd} > 1$ имеется значительное отклонение константы скорости реакций от закона Аррениуса.

2. Наличие в газовой смеси больших отличий средних парциальных скоростей может позволить проводить химические реакции со скоростью, соответствующей практически нулевому порогу энергии активации, при достаточно низких температурах исходных и конечных компонентов.

3. При течении слабоионизированного газа и достаточно больших $R_{sd} > 50$ или малых $R_{sd} < 0.1$ сходимость рядов хорошая и константа скорости описывается ее нулевым приближением.

4. При течении слабоионизированного газа с $R_{sd} \rightarrow 1$ или больших величинах E_{sd}^* необходим учет вклада тензора вязких напряжений и теплового потока в k_1 .

5. При течении газовых смесей с большими величинами $U_{sd} \gtrsim 1$ возможно значительное влияние градиентов макропараметров на константу скорости реакции.

Список литературы

- [1] *Великодный В.Ю.* // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 4. С. 22-30.
- [2] *Grad H.* // Rarefied Gas Dynamics. New York: Pergamon Press, 1960. Vol. 3. P. 100-138.
- [3] *Johnson E.A.* // Phys. Fluids. 1973. Vol. 16. N 1. P. 45-49.
- [4] *Струминский В.В.* // ПММ. 1974. Т. 38. № 2. С. 203-210.
- [5] *Галкин В.С., Коган М.Н., Макашев Н.К.* // Ученые записки ЦАГИ. 1975. № 1. С. 1526.
- [6] *Johnson E.A.* // Transport Theory and Statistical Physics. 1975. Vol. 4. P. 37-48.
- [7] *Мацук В.А., Рыков В.А.* // ЖВМиМФ. 1978. Т. 18. № 5. С. 1230-1242.
- [8] *Бузыкин О.Г., Макашев М.К.* // ПМТФ. 1981. № 1. С. 87-94.
- [9] *Великодный В.Ю.* // Молекулярная газодинамика и механика неоднородных сред. М.: Наука, 1990. С. 41-50.
- [10] *Алексеев Б.В.* Математическая кинетика реагирующих газов. М.: Наука, 1982. 420 с.
- [11] *Burgers J.M.* Flow Equations for Compicite Gases. New York: Academic Press, 1969.
- [12] *Schunk R.W.* // Rev. of Geophysics and Space Phys. 1977. Vol. 15. N 4. P. 429-445.
- [13] *Velicondy V.Yu.* // Fluid Mech. Soviet Research. 1990. Vol. 19. N 2. P. 63-68.
- [14] *Великодный В.Ю.* Канд. дис. М., 1982.
- [15] *Генич А.П., Каспаров Г.Г., Манелис Г.Б., Панов Н.В.* // Молекулярная газодинамика. Новосибирск, 1980. С. 11-21.
- [16] *Мак-Даниель И., Мэзон Э.* Подвижность и диффузия ионов в газах. М.: Мир, 1976. 422 с.
- [17] *Бэнсон С.* Основы химической кинетики. М.: Мир, 1964. 603 с.
- [18] *Никифоров В.А., Русанов В.Д., Шолин Г.В.* // ДАН СССР. 1979. Т. 248. № 3. С. 610-613.
- [19] *Осипов А.И., Ступоченко Е.В.* // ТЭХ. 1970. Т. 6. № 6. С. 753-762.