

01; 03

© 1990 г.

УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ ПРИ НАЛИЧИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В. Ю. Великодный

Получены уравнения многотемпературной, многоскоростной газодинамики с учетом физико-химических превращений для многокомпонентной газовой смеси с малой примесью заряженных частиц, находящейся в сильном электрическом поле. Заряженные частицы служат для возбуждения определенных внутренних энергетических состояний нейтральных молекул. Химическое реагирование происходит между нейтральными молекулами. Показано, что при реализации в газовой системе существенных различий средних парциальных скоростей и поступательных температур компонентов возможно значительное отклонение констант химических реакций от закона Аррениуса. Рассмотрены конкретные примеры течений в соплах при различных числах Кнудсена и структура плоской ударной волны при наличии химических реакций в газовой смеси.

Большие отличия величин разностей средних парциальных скоростей и поступательных температур в газовых смесях наблюдаются в ударных волнах [1, 2], при истечении газовых струй в вакуум [3], при течении в сопле Лавала в определенных условиях [4], при наличии быстрых эндотермических или экзотермических реакций [5], при движении слабоионизированного газа в электрических и магнитных полях [6]. Существенная неравновесность и большая разница в массах частиц являются основными факторами, определяющими отличия средних парциальных скоростей и поступательных температур в случаях [1-5]. Течения [1-4, 6], осложненные наличием физико-химических превращений, достаточно широко встречаются в различных технических приложениях. В частности, эксперименты в ударных трубах, с молекулярными пучками и в газовых струях являются одними из основных источников информации о константах скоростей химических реакций. Получаемые на основе обработки результатов различных экспериментов зависимостями типа закона Аррениуса данные о константах скоростей химических реакций и энергиях активации различаются на 100 % и более. Такое большое расхождение между экспериментами, проводимыми в разных условиях, как подчеркивалось в работе [7], нельзя объяснить только их погрешностями. Было указано [7], что причиной такого расхождения является влияние газодинамических параметров на константы скоростей химических реакций.

Объектом рассмотрения в данной работе являются газовые смеси с малой примесью заряженных частиц и без них, характеризующиеся большими величинами разностей средних парциальных скоростей и поступательных температур. Течения этих смесей могут сопровождаться значительными градиентами макропараметров, физико-химическими превращениями и наличием больших величин напряженностей электрических и магнитных полей. Изучение указанных выше течений и физико-химических превращений возможно на основе многотемпературного, многоскоростного описания. Метод моментов Грэда [8, 9] решения системы кинетических уравнений Больцмана для случая упругих столкновений и использование основных идей [10] при модификации этого метода на случай протекания химических реакций приводят к уравнениям многотемпературной, многоскоростной газодинамики. Выводу этих уравнений, а также изучению влияния средних парциальных газодинамических парамет-

ров на константы скоростей химических реакций и расчету ряда конкретных случаев течений газовых смесей посвящена данная работа.

Характерной особенностью моментных методов являются трудности в обосновании и выборе нулевого приближения. Для последнего желательно, чтобы оно по крайней мере качественно описывало физику рассматриваемого явления с целью учета лишь небольшого числа поправок к нему, так как учет большого числа приближений к функции распределения ведет к существенному усложнению уравнений переноса для ее моментов. По-видимому, Грэд [8] одним из первых сделал попытку дать обоснование выбора в качестве нулевого приближения локально-максвелловской функции распределения относительно средних парциальных параметров при решении системы кинетических уравнений Больцмана методом «13 моментов». Им рассматривалась бинарная смесь упруго сталкивающихся частиц с различными массами. В системе уравнений Больцмана двумя способами выделялись диагональные члены в интегральном операторе межмолекулярных столкновений [8]. Выделение диагональных членов в кинетических уравнениях подразумевает следующую иерархию времен релаксации [11]:

$$\tau_0 \gg \tau_{i \neq j} \gg \tau_{ii}, \quad (1)$$

где τ_0 — гидродинамическое время, τ_{ij} — время релаксации за счет упругих столкновений.

В обзорной работе [12] представлены результаты советских и зарубежных исследований многотемпературной, многоскоростной газодинамики в пяти- и тринадцатимоментных приближениях. Оценены порядки различных членов, а также указаны возможные области использования уравнений переноса. Были указаны три основные области применимости теории: 1) процессы разделения в молекулярных пучках и свободно расширяющихся струях, 2) течения в соплах, 3) структура ударных волн. Причем если для изучения течений в соплах достаточно в ряде случаев пятимоментного приближения [4], то для изучения структуры ударных волн необходимо приближение «13 моментов» [2].

Постановка задачи в данной работе осложняется наличием физико-химических превращений, остается пока неясным их влияние на нулевое приближение к функции распределения. Для выяснения этого вопроса надо провести анализ исходных кинетических уравнений.

Кинетические уравнения, описывающие пространственно-временную эволюцию функции распределения частиц $f_s(\mathbf{r}, \mathbf{v}_s, t)$ в реагирующих газовых смесях с бимолекулярными химическими реакциями и при наличии малой добавки заряженных частиц (слабоионизированный газ в электрическом поле), имеют вид [6, 13]

$$\begin{aligned} \frac{df_s}{dt} + \frac{eE}{m_s} \frac{\partial f_s}{\partial v_s} = & \sum_{\tau} \iiint_{(\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}) \geq 0} \dots [f'_s f'_\tau - f_s f_\tau] P_{s\tau}^{s\tau}(\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}) \sigma_{s\tau}^2 d^2 n d^3 v_\tau + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{a, b, \tau} \iiint_{(\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}) \geq g^*} \dots [\xi_a^b f'_a f'_b - f_s f_\tau] P_{s\tau}^{ab}(\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}) \sigma_{s\tau}^2 d^2 n d^3 v_\tau, \end{aligned} \quad (2)$$

где g — относительная скорость; $g^* = (2E_{s\tau}^{ab}/m_{s\tau})^{1/2}$; $E_{s\tau}^{ab}$ — энергия активации прямой реакции; $m_{s\tau} = (m_s m_\tau)/(m_s + m_\tau)$; m_s — масса частицы сорта s ; $P_{s\tau}^{s\tau}$, $P_{s\tau}^{ab}$ — плотности вероятностей упругих и неупругих столкновений; $\xi = (S_s S_\tau / S_a S_b) \times (m_{s\tau}/m_{ab})^3$; S_τ — статистический вес соответствующего квантового состояния; \mathbf{n} — единичный вектор; E — напряженность электрического поля; e — заряд иона или электрона; v_s — молекулярная скорость частицы. В уравнении (2) первое слагаемое в правой части описывает упругие столкновения молекул, второе — неупругие и химические реакции (частицы, обладающие различными внутренними состояниями и одинаковой химической природой, рассматриваются как отдельные компоненты газовой смеси).

Для того чтобы решить вопрос о выборе нулевого приближения, рассмотрим газовую смесь, в которой величина интегралов в (2), описывающих упругие столкновения частиц одинакового сорта, много больше интегралов, описывающих упругие столкновения частиц разных сортов и неупругие столкновения,

а также левой дифференциальной части в (2). Другими словами, имеем следующую иерархию времен релаксации:

$$\tau_R \sim \tau_0 \gg \tau_{i \neq j} \gg \tau_{ii}, \quad (3)$$

где $\tau_{i,j}$ — времена релаксации за счет упругих столкновений, τ_R — время релаксации за счет неупругих столкновений, τ_0 — характерное время изменения параметров в левой части (2).

Соотношение (3) исследовалось и использовалось в [5] при получении уравнений переноса многотемпературной газодинамики ($u_i = u_j$, где u_i — средние парциальные скорости компонентов смеси). В [5] использовался подход [14], близкий по идеологии к [8, 11]. Было получено [5, 14], что условие (3) приводит в нулевом приближении к локально-максвелловской функции распределения относительно средних парциальных скоростей и температур. Отметим, что подходы [8-12, 14] для смесей с существенно различающимися массами компонентов при упругих столкновениях частиц приводят к одинаковым по структуре уравнениям переноса и одинаковым коэффициентам переноса [2, 15]. Различие состоит в количестве приближений, необходимом в каждом подходе для получения искомого результата. Для неупругих столкновений, что проверяется непосредственно вычислениями, приходим к аналогичным выводам.

Таким образом, для решения поставленной задачи далее используем нулевое приближение [8, 11, 14] и следуем согласно подходу, предложенному в [9-10].

Опишем более подробно объект исследования. Им является газовая смесь с малой примесью заряженных частиц или без них, характеризующихся большими отличиями средних парциальных скоростей и поступательных температур. Причем течения газовых смесей могут сопровождаться значительными градиентами макропараметров, большими величинами электрических полей либо тем и другим одновременно. Предполагается, что примесь заряженных частиц служит лишь для возбуждения внутренних состояний молекул, а реакции с изменением химической природы происходят лишь между нейтральными молекулами. Ионно-молекулярные реакции здесь не рассматриваются. Разобьем формально, по признаку отличия в массах реагентов, реакции, протекающие в смеси, на следующие типы:



где нижние индексы l, t обозначают относительно «легкие» и относительно «тяжелые» частицы, а верхние — различные сорта молекул.

Для того чтобы иметь возможность использовать реагенты в их стехиометрических соотношениях и при этом выполнялись условия многотемпературного, многоскоростного описания в отсутствие электрического поля [5] в смеси должны присутствовать химически инертные разбавители.

Уравнение переноса для парциальных концентраций какого-либо из компонентов смеси имеет вид

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \frac{\partial (n_i u_i^a)}{\partial r_a} = \frac{1}{2} \sum_{a, b, c} Q_{ci}^{ab}, \quad (8)$$

при этом правая столкновительная часть, где индексы a, b, c пробегает все компоненты газовой смеси, выражается в общем случае формулой

$$Q_{ci}^{ab} = n_a n_b \xi_{ab}^{cs}(0) \Omega_{ab}^{cs}(1, 0) - n_c n_s \xi_{cs}^{ab}(0) \Omega_{cs}^{ab}(1, 0), \quad (9)$$

при этом входящие в (9) функции выражаются следующим образом:

$$\Omega_{cs}^{ab}(1, n) = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} V_{cs} \int_0^\infty \omega^{2n+3} \exp(-\omega^2) d\omega \int \int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{\varphi=0}^{2\pi} P_{cs}^{ab} \sigma_{cs}^2 \theta (\omega \cdot \mathbf{n} - E_*^{1/2}) \cos \varphi d^2 n, \quad (10)$$

$$\xi_{cs}^{ab}(0) = \frac{3}{2} \exp(-U_{cs}^2) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^{2n} U_{cs}^{2n}}{(2n+1)!} \frac{\Omega_{cs}^{ab}(1, n)}{\Omega_{cs}^{ab}(1, 0)}, \quad (11)$$

где $U_{cs}^2 = (\mathbf{u}_c - \mathbf{u}_s)^2 / V_{cs}^2$, $V_{cs} = ((2kT_{cs}^*)/m_{cs})^{1/2}$, n_a — концентрация частиц сорта a , u_s — средняя скорость частиц сорта s , k — константа Больцмана, $\theta(\omega \cdot \mathbf{n} - E_{cs}^{*/2})$ — функция Хевисайда, $E_{cs}^* = E_{cs}^{ab}/(kT_{cs}^*)$ — безразмерная энергия активации, $T_{cs}^* = \mu_{cs} T_s + \mu_{sc} T_c$ — эффективная температура, T_s — температура частиц сорта s , $\mu_{cs} = m_c/(m_c + m_s)$.

Для получения количественных оценок и расчетов надо задаться конкретной моделью столкновений. Далее для упругих столкновений примем обобщенные модели «твердых сфер», а для приводящих к химическим реакциям — модель «реагирующие твердые сферы» [10]. Так как простая модель «твердые сферы» для упругих взаимодействий ион-нейтрал является достаточно грубой, то можно воспользоваться ее модификацией, в которой диаметры сталкивающихся молекул зависят от эффективной температуры [16]. Функциональная зависимость $\sigma_{sc}(T^*)$ может быть определена из экспериментальных данных по подвижности и диффузии ионов [6]. В этом случае Q_{cs}^{ab} имеет вид

$$Q_{cs}^{ab} = \left\{ \xi_1 n_a n_b \sqrt{\frac{T_{cs}^{ab}}{T_{cs}^*}} \xi_{cs}^{ab}(0) \exp \left[-E_{cs}^* \left(1 - \frac{T_{cs}^{ab}}{T_{cs}^*} \right) \right] \times \right. \\ \left. \times \exp(\Delta \varepsilon_{cs}^*) - \xi_{cs}^{ab}(0) n_c n_s \right\} \Omega_{cs}^{ab}(1, 0), \quad (12)$$

где

$$\xi_1 = \frac{S_a S_s}{S_a S_b} \left(\frac{m_{cs}}{m_{ab}} \right)^{3/2}, \quad \Delta \varepsilon_{cs}^* = \varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_c - \varepsilon_s,$$

ε_c — внутренняя энергия молекул сорта c , $\Delta \varepsilon_{cs}^* = \Delta \varepsilon_{cs}^{ab}/(kT_{cs}^*)$ — приведенная теплота реакции,

$$\Omega_{cs}^{ab}(1, 0) = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} V_{cs} p_{cs}^{ab} \frac{\pi \sigma_{cs}^2}{2} \exp(-E_{cs}^*), \quad (13)$$

где p_{cs}^{ab} — стерический фактор.

Для $\xi_{cs}^{ab}(0)$ имеем тогда выражение

$$\xi_{cs}^{ab}(0) = \frac{3}{2} \exp(-U_{cs}^2) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^{2n} U_{cs}^{2n}}{(2n+1)!} \frac{\Gamma(n+2, E_{cs}^*) - \Gamma(n+1, E_{cs}^*)}{\Gamma(1, E_{cs}^*)}, \quad (14)$$

$\Gamma(N, E_{cs}^*)$ — неполная гамма функция.

Запись (14) удобна в случае малых величин $U_{ic}^2 \ll 1$. Для достаточно больших величин $U_{ic}^2 \geq 1$ предпочтительным является следующий вид:

$$\xi_{ic}^{ab}(0) = \frac{3}{2} \left\{ \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(U_{ic} + \frac{1}{2U_{ic}} - \frac{E_{ic}^*}{U_{ic}} \right) [\operatorname{erf}(\sqrt{E_{ic}^* + U_{ic}}) - \right. \\ \left. - \operatorname{erf}(\sqrt{E_{ic}^* - U_{ic}})] \cdot \exp(E_{ic}^*) + \frac{1}{2} \exp(-U_{ic}^2) \times \right. \\ \left. \times \left[\operatorname{ch}(2U_{ic} \sqrt{E_{ic}^*}) + \frac{\sqrt{E_{ic}^*}}{U_{ic}} \operatorname{sh}(2U_{ic} \sqrt{E_{ic}^*}) \right] \right\}. \quad (15)$$

Из (12) и (15) получим выражение для константы скорости элементарной неравновесной реакции

$$k_{sd}^{ab} = \frac{1}{2} p_{sd}^{ab} \Omega_{sd}^{(1,1)} \exp(-E_{sd}^*) \xi_{sd}^{ab}(0), \quad (16)$$

где $\Omega_{sd}^{(1,1)}$ — омега-интеграл Чепмена—Каулинга для модели «твердые сферы»

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

При достаточно больших U_{sd} имеем значительное отклонение от закона Аррениуса. Большие значения величин U_{sd} , как уже указывалось выше, могут наблюдаться, в частности, при течении в сопле Лавала [4]. При $U_{sd} \rightarrow 0$ имеем обычную аррениусовскую зависимость для константы скорости реакции. На рис. 1 представлена зависимость логарифма отношения константы скорости к фактору столкновений $Z = 1/2 P_{sd}^{ab} \Omega_{sd}^{(1,1)}$ от U_{sd} . Можно показать, и это видно из графика, что при достаточно больших U_{sd} имеем

$$k_{sd}^{ab}(U_{sd}, E_{sd}^*) \rightarrow k_{sd}^{ab}(U_{sd}, 0) = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} P_{sd}^{ab} \Omega_{sd}^{(1,1)} U_{sd}, \quad (17)$$

т. е. начиная с некоторого значения U_{sd} (разного при различных значениях энергии активации) константа скорости уже не зависит от энергии активации реакции.

Уравнение переноса импульса имеет вид

$$\rho_s \frac{du_s^x}{dt} + \frac{\partial P_s}{\partial r_\alpha} - eE^\alpha n_s = \sum_{\nu \neq s} B_{\nu s}^{\alpha \nu s}(0) + \frac{1}{2} \sum_{a, b, d} B_{ds}^{\alpha ab}(0), \quad (18)$$

где $P_s = n_s k T_s$ — давление частиц сорта s , ρ_s — плотность частиц сорта s . Выражение для упругой столкновительной части $B_{\nu s}^{\alpha \nu s}(0)$ в (18) имеет вид

$$B_{\nu s}^{\alpha \nu s}(0) = m_{\nu} u_{\nu}^{\alpha} n_{\nu} n_s \xi_{\nu s}^{\alpha \nu}(1) \Omega_{\nu s}^{(1,1)}, \quad (19)$$

где $u_{\nu s}^{\alpha} = u_{\nu}^{\alpha} - u_s^{\alpha}$, а для величины $\xi_{\nu s}^{\alpha \nu}(1)$ при произвольных $U_{\nu s}$ имеем [17]

$$\xi_{\nu s}^{\alpha \nu}(1) = \frac{3}{8} \exp(-U_{\nu s}^2) \left(1 + \frac{1}{2U_{\nu s}^2}\right) + \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \operatorname{erf}(U_{\nu s}) \left(U_{\nu s} + \frac{1}{U_{\nu s}} - \frac{1}{4U_{\nu s}^3}\right), \quad (20)$$

где при $U_{\nu s}^2 \ll 1$ следует, что $\xi_{\nu s}^{\alpha \nu}(1) = 1$, в этом случае для $B_{\nu s}^{\alpha \nu s}(0)$ имеем выражение, полученное в [9, 17], при больших $U_{\nu s}^2 \gg 1$ и произвольном межмолекулярном потенциале выражение для $B_{\nu s}^{\alpha \nu s}(0)$ приведено в [18].

Для члена, учитывающего неупругие столкновения и химические реакции, имеем

$$B_{ds}^{\alpha ab}(0) = -u_{ds}^{\alpha} m_{ds} \zeta_{ds}^{\alpha ab} \xi_{ds}^{\alpha ab}(1) + m_s \left\{ \zeta_{ab}^{\alpha ds} \left[\mu_{ab} \mu_{ba} \frac{(T_a - T_b)}{T_{*ab}} u_{ab}^{\alpha} \xi_{ab}^{\alpha ds}(3) + \right. \right. \\ \left. \left. + (\beta_{ba} u_{as}^{\alpha} + \beta_{ab} u_{bs}^{\alpha}) \xi_{ab}^{\alpha ds}(0) \right] - \zeta_{ds}^{\alpha ab} \times \right. \\ \left. \times \left[\mu_{sd} \mu_{ds} u_{sd}^{\alpha} \frac{(T_s - T_d)}{T_{*sd}} \xi_{sd}^{\alpha ab}(3) - \beta_{sd} u_{sd}^{\alpha} \xi_{sd}^{\alpha ab}(0) \right] \right\}, \quad (21)$$

где $\zeta_{ds}^{\alpha ab} = n_s n_d P_{ds}^{\alpha ab} \Omega_{ds}^{(1,1)}$, $\beta_{ba} = V_{Tb}^2 / V_{ab}^2$, $V_{Tb}^2 = (2kT_b) / m_b$.

Для функций $\xi_{ds}^{\alpha ab}(1)$, $\xi_{ds}^{\alpha ab}(3)$ имеем следующие выражения:

$$\xi_{ds}^{\alpha ab}(1) = \frac{3}{8} \frac{E_{sd}^*}{U_{sd}^2} \left\{ \varphi + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(U_{sd} - \frac{1}{2U_{sd}} - \frac{E_{sd}^*}{U_{sd}} \right) \Psi \right\}, \quad (22)$$

$$\xi_{ds}^{\alpha ab}(3) = \frac{3}{8} \left\{ \frac{\vartheta}{U_{sd}^2} + \left(1 - \frac{1}{2U_{sd}}\right) \varphi + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{1}{U_{sd}} - \frac{E_{sd}^*}{U_{sd}} + U_{sd} - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{4U_{sd}^3} + \frac{E_{sd}^*}{2U_{sd}^3} \right) \Psi \right\}, \quad (23)$$

где $\varphi = \exp(-U_{sd}^2 - E_{sd}^*) [\operatorname{ch}(2U_{sd} \sqrt{E_{sd}^*}) + (\sqrt{E_{sd}^*} / U_{sd}) \operatorname{sh}(2U_{sd} \sqrt{E_{sd}^*})]$, $\Psi = \operatorname{erf}(\sqrt{E_{sd}^*} + U_{sd}) - \operatorname{erf}(\sqrt{E_{sd}^*} - U_{sd})$, $\vartheta = \exp(-E_{sd}^* - U_{sd}^2) \operatorname{ch}(2U_{sd} \sqrt{E_{sd}^*})$.

В случае $U_{sd}^2 \ll 1$ для $\xi_{ds}^{\alpha ab}(1)$ и $\xi_{ds}^{\alpha ab}(3)$ имеем

$$\xi_{ds}^{\alpha ab}(1) = \frac{1}{2} E_{sd}^* \exp(-E_{sd}^*), \quad \xi_{ds}^{\alpha ab}(3) = \frac{1}{2} (2 + E_{sd}^*) \exp(-E_{sd}^*). \quad (24)$$

Как уже указывалось выше, в уравнении (2) частицы, имеющие разные возбужденные состояния, но одинаковую химическую природу рассматриваются

как отдельные компоненты газовой смеси. Однако для близких по массам частиц не имеет смысла описывать каждый компонент своими парциальными скоростями и температурой [5], это выходит за рамки точности метода. Поэтому в этом случае смесь формально можно разбить на группы по признаку существенного различия в массах, а в случае слабоионизированного газа в электрическом поле по признаку существенного различия в средних парциальных параметрах. Это приводит к значительному сокращению количества уравнений и упрощению задачи. Так, суммируя (18) по всем s -компонентам, составляющим одну из введенных групп, $3s$ уравнений импульса сводятся к трем уравнениям для всей группы в целом. То же можно проделать и для уравнений переноса парциальных температур, приведенных ниже. Отметим, что в частном случае [5] аналогичную операцию возможно провести более строго математически на основе подхода [14].

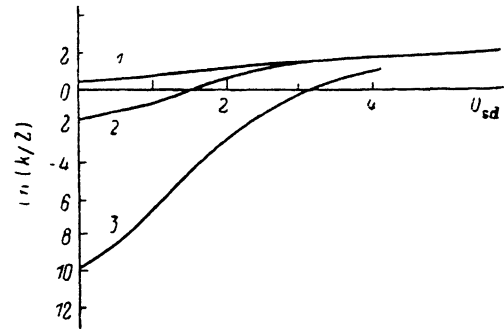


Рис. 1. Зависимость величин констант скоростей неравновесных химических реакций от безразмерной разности средних парциальных скоростей частиц.

k — константа скорости реакции, z — фактор столкновений, U_{sd}^* — безразмерная разность скоростей; E_{sd}^* : 1 — 0, 2 — 2, 3 — 10.

Уравнения, описывающие изменение температуры частиц, имеют вид

$$\frac{3}{2} kn_s \frac{dT_s}{dt} + P_s \frac{\partial u_s^2}{\partial r_s} = \sum_{v \neq s} C_{sv}^{sv}(0) + \frac{1}{2} \sum_{a, b, d} C_{sd}^{ab}(0). \quad (25)$$

Для упругой части $C_{sv}^{sv}(0)$ получим

$$C_{sv}^{sv}(0) = m_s n_s \mu_{sv} \Omega_{sv}^{(1,1)} \left[\frac{3k(T_v - T_s)}{m_s + m_v} \xi_{sv}^{sv}(2) + \beta_{sv} u_{sv}^2 \xi_{sv}^{sv}(1) \right], \quad (26)$$

где величина $\xi_{sv}^{sv}(2)$ имеет вид [17]

$$\xi_{sv}^{sv}(2) = \frac{1}{2} \exp(-U_{sv}^2) \left(\frac{5}{4} + U_{sv}^2 \right) + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}(U_{sv}) \left(U_{sv}^3 + \frac{3}{4U_{sv}} + 3U_{sv} \right). \quad (27)$$

В случае $U_{sv}^2 \ll 1$, $\xi_{sv}^{sv}(2) = 1$ выражение для $C_{sv}^{sv}(0)$ приведено в [9], для произвольного потенциала взаимодействия и больших величин U_{sv}^2 выражение для $C_{sv}^{sv}(0)$ приведено в [18]. Для члена, учитывающего неупругие столкновения и химические реакции, имеем

$$\begin{aligned} C_{sd}^{ab}(0) = & -m_{sd} \zeta_{sd}^{ab} \left[\frac{3k(T_d - T_s)}{m_s + m_d} \xi_{ds}^{ab}(2) + \beta_{sd} u_{sd}^2 \xi_{ds}^{ab}(1) \right] + \\ & + \zeta_{ab}^{sd} \left\{ \left[\frac{3}{2} k \left(\mu_{sd} \frac{T_a T_b}{T_{ab}^2} - T_s \right) - \mu_{ds} \Delta \varepsilon_{ab}^{sd} + \frac{1}{2} m_s (u_{sd} \beta_{ba} + u_{bs} \beta_{ab})^2 \right] \times \right. \\ & \times \xi_{ab}^{sd}(0) + \left[\mu_{ds} k T_{ab}^* + \mu_{sd} \mu_{ds} \mu_{ba} \frac{k(T_a - T_b)^2}{T_{ab}^2} \right] \xi_{ab}^{sd}(4) + \\ & \left. + m_s \mu_{ab} \mu_{ba} \frac{(T_a - T_b)}{T_{ab}^2} u_{ab} (u_{sd} \beta_{ba} + u_{bs} \beta_{ab}) \xi_{ab}^{sd}(3) \right\} - \\ & - \zeta_{sd}^{ab} \left\{ \left[\frac{3}{2} k \left(\mu_{sd} \frac{T_s T_d}{T_{sd}^2} - T_s \right) + \beta_{sd}^2 \frac{m_s u_{sd}^2}{2} \right] \xi_{sd}^{ab}(0) + \right. \\ & \left. + \left[\mu_{ds} k T_{sd}^* + \mu_{sd}^2 \mu_{ds} \frac{k(T_s - T_d)^2}{T_{sd}^2} \right] \xi_{sd}^{ab}(4) - m_s \mu_{sd} \mu_{ds} \frac{(T_s - T_d)}{T_{sd}^2} u_{sd}^2 \times \right. \\ & \left. \times \beta_{sd} \xi_{sd}^{ab}(3) \right\}, \quad (28) \end{aligned}$$

где выражения для функций $\xi_{sd}^{ab}(4)$ и $\xi_{sd}^{ab}(2)$ имеют вид

$$\xi_{sd}^{ab}(2) = \frac{E_{sd}^*}{U_{sd}} \left\{ \frac{1}{4} \varphi + \frac{\sqrt{\pi}}{8} \left(U_{sd} + \frac{1}{2U_{sd}} - E_{sd}^* \right) \Psi \right\},$$

$$\xi_{sd}^{ab}(4) = \frac{3}{2} \left\{ \vartheta + \left(\frac{3}{2} + U_{sd}^2 - \frac{E_{sd}^*}{U_{sd}} + E_{sd}^* \right) \varphi + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \times \right.$$

$$\left. \times \left[\left(U_{sd} + \frac{1}{2U_{sd}} \right) \left(\frac{3}{2} + U_{sd}^2 - \frac{E_{sd}^*}{U_{sd}} \right) + U_{sd} \right] \Psi \right\}. \quad (29)$$

Для случая $U_{sv}^2 \ll 1$ функции $\xi_{sd}^{ab}(2)$ и $\xi_{sd}^{ab}(4)$ имеют вид

$$\xi_{sd}^{ab}(2) = \frac{1}{2} E_{sd}^* \exp(-E_{sd}^*), \quad \xi_{sd}^{ab}(4) = \frac{3}{2} \xi_{sd}^{ab}(3). \quad (30)$$

Таким образом, имеем замкнутую систему уравнений многотемпературной, многоскоростной газодинамики для реагирующих газовых смесей. Для адекват-

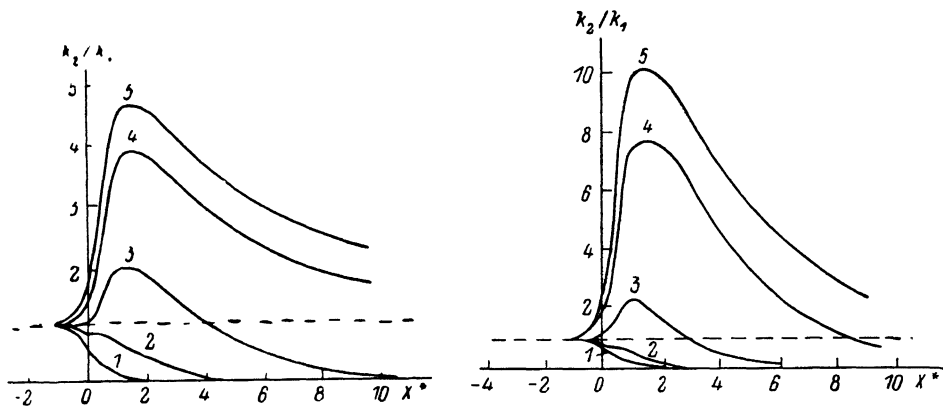


Рис. 2. Зависимость отношений констант скоростей неравновесных реакций к константам их скорости в форкамере от координаты сопла при различных числах Кнудсена и безразмерной энергии активации в области форкамеры $E_{sd}^* = 1$.

Кп: 1 — 0.005, 2 — 0.065, 3 — 0.105, 4 — 0.155, 5 — 0.175; k_2 — константа скорости неравновесных реакций, k_1 — константа скорости реакции в области форкамеры, X^* — координата сопла.

Рис. 3. Зависимость отношений констант скоростей неравновесных реакций к константам их скорости в форкамере от координаты сопла при различных числах Кнудсена безразмерной энергии активации в области форкамеры $E_{sd}^* = 2$.

1—5 — то же, что и на рис. 2.

ного описания многотемпературной, многоскоростной газовой смеси в отсутствие электромагнитных полей на газодинамическом уровне (пятимоментное приближение) необходимо выполнение ряда условий. Эти условия могут быть получены из соотношения для времен релаксации (3) [5]. Однако для случая, рассмотренного в данной работе $u_i \neq u_j$, должны выполняться дополнительные условия

$$\sqrt{\frac{m_l}{m_t}} > p_{it}^{ab} \exp(-E_{it}^*) \xi_{it}^{ab}(0) \geq \frac{m_l}{m_t}, \quad \text{Kn} \leq \sqrt{\frac{m_l}{m_t}}, \quad (31)$$

где Кп — число Кнудсена; l — индекс, обозначающий легкий компонент, t — тяжелый. Отметим, что условия применимости многотемпературного, многоскоростного описания, получаемые из сравнения различных приближений в уравнениях переноса, получаются менее жесткими, чем из (3). Однако этот вопрос в настоящее время требует более глубокой проработки.

Для описания многотемпературной, многоскоростной смеси слабоионизированного газа в электрическом поле на газодинамическом уровне (пятимоментное приближение) необходимо

$$1 \gg \frac{eE\lambda_{el}}{2kT_l} \gg \frac{m_l}{m_t}. \quad (32)$$

Условие (32) существенно отличается от приближения «слабого» поля [6], где вместо T_1 (парциальной температуры) фигурирует T — средняя температура смеси. Для электронов условие (32) выполняется в пределе очень сильного поля, где приближение «изотропной» функции распределения выполняется с точностью $\sim \sqrt{m_1/m_e}$.

Для иллюстрации рассмотрим течения смесей в сопле Лавала при числах Кнудсена, соответствующих переходному режиму. Геометрия сопла такая же, как и в [4]. Числа Кнудсена оцениваются по отношению длины свободного пробега в форкамере к характерному размеру в критическом сечении. Отметим, что в ряде случаев в практике критическое сечение может иметь очень малый размер $h \sim 0.2$ мм. Для упрощения расчетов предположим, что реагенты составляют малую примесь к химически инертным разбавителям (He — 99 % и Ar — 1 %), такую, чтобы энерговыделение реакции не оказывало существенного влияния на параметры потока. Рассматриваются реакции типов (6), (7). Воспользуемся (16) для вычисления констант скорости. На рис. 2, 3 приведены зависимости отношения констант неравновесных реакций k_2 к константам их скоростей

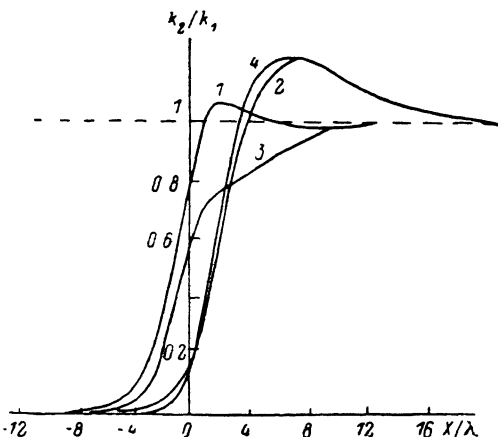


Рис. 4. Изменения отношения констант скоростей реакций в профиле ударной волны к их значениям за ударной волной.

k_2 — константа скорости во фронте ударной волны, k_1 — константа скорости в равновесии за ударной волной, X — координата профиля ударной волны, λ — длина свободного пробега, число Маха $M=3.61$.

в форкамере k_1 от координаты сопла при различных числах Кнудсена и при различных величинах значений безразмерной энергии активации $E_{ad}^*=1$, $E_{ad}^*=2$. Значение координаты $X^*=0$ соответствует критическому сечению. В то время как температура в области критического сечения резко падает, неравновесная константа скорости может даже превысить ее равновесное значение в области форкамеры при определенных значениях чисел Кнудсена. Согласно (16), это объясняется наличием больших значений величин отношений разностей средних парциальных скоростей к эффективной тепловой скорости. В частности, аналогичные эффекты существуют и в профилях ударных волн в газовых смесях, где неравновесная константа скорости может даже превысить ее значение в равновесии за ударной волной. Последнее подтверждается экспериментально [19] и теоретически [20] на основе численных расчетов методом Монте-Карло. Объяснение этого эффекта в ударных волнах состоит в том, что вероятность найти пару молекул с высокими относительными скоростями в профиле ударной волны гораздо выше, чем за скачком в равновесии [20]. Для описания структуры ударных волн уже недостаточно приближения пяти моментов и необходимо применение приближения 13 моментов [2, 12] либо использование других подходов. Отметим в связи с этим, что формулы (9)–(16) имеют более широкий смысл, так как формально многоскоростное, многотемпературное описание может быть использовано не только для смесей с существенно различающимися массами. Так, при применении метода Мотт—Смита решения уравнения Больцмана аппроксимирующая функция распределения представляет комбинацию двух максвеллианов, характеризующихся разными средними парциальными параметрами. Применение метода Мотт—Смита для описания структуры ударных волн с наличием химических реакций дает уравнения для изменения профилей концентраций с правой частью, включающей сумму выражений типа (9). Расчеты структуры ударной волны с наличием реакций типов (4)–(7) были проведены автором при следующих упрощающих предположениях: реагенты составляют малую примесь к химически инертным разбавителям (отношение концентраций инертных разбавителей $N_{Xe} : N_{He} = 0.015$), реакции характеризу-

ются малой величиной стерического фактора, высоким порогом энергии активации обратной реакции. Величина безразмерной энергии активации прямой реакции $E_{ad}^* = 5$. На рис. 4 приведено изменение отношений констант скоростей неравновесных реакций внутри ударной волны к их значениям в равновесии за ударной волной, рассчитанных на основе зависимостей данной работы и на основе закона Аррениуса. Для реакций типа (5) отношения констант скоростей реакций, полученных из (16), даны кривой 2, по формуле Аррениуса — кривой 4. Для реакций типа (6)—(7) отношения констант скоростей реакций, полученных из (16), представлены кривой 1, а по формуле Аррениуса — кривой 3. Расчеты, представленные на рис. 4, дают картину поведения констант скоростей элементарных реакций, качественно согласующуюся с выводами и результатами [19, 20].

Список литературы

- [1] *Gmuresyk A. S., Tarczynski M., Walenta Z. A.* // Rarefied Gas Dynamics. New York: Pergamon Press, 1979. Vol. 1. P. 333—341.
- [2] *Рувь Г. А., Фомин В. М., Шавалиев М. Ш.* // Численные и аналитические методы в динамике разреженных газов. М., 1986. С. 12—17.
- [3] *Takahashi N., Moriga T., Teshima K.* // Rarefied Gas Dynamics. New York: Pergamon Press, 1986. Vol. 1. P. 939—950.
- [4] *Mitra N. K., Fiebig M.* // Rarefied Gas Dynamics. Tokyo, 1984. Vol. 2. P. 655—664.
- [5] *Бузыкин О. Г., Макашев М. К.* // ПМТФ. 1981. № 1. С. 87—94.
- [6] *Мак-Даниель И., Мэзон Э.* Подвижность и диффузия ионов в газах. М.: Мир, 1976. 422 с.
- [7] *Лосев С. А.* // Молекулярная газодинамика. Новосибирск, 1980. С. 2—15.
- [8] *Grad H.* // Rarefied Gas Dynamics. New York: Pergamon Press, 1960. Vol. 3. P. 100—138.
- [9] *Жданов В. М.* Явления переноса в многокомпонентной плазме. М.: Энергоиздат, 1982. 176 с.
- [10] *Жданов В. М., Скачков П. П.* // МЖГ. 1974. № 4. С. 125—132.
- [11] *Johnson E. A.* The Physics of Fluids. 1973. Vol. 16. N 1. P. 45—49.
- [12] *Hamel V. B.* Progress in Astronautics and Aeronautics. Philadelphia: Drexel University, 1977. Vol. 51. Pt 1. P. 171—195.
- [13] *Алексеев Б. В.* Математическая кинетика реагирующих газов. М.: Наука, 1982. 420 с.
- [14] *Мацук В. А., Рыков В. А.* // ЖВМвМФ. 1978. Т. 18. № 5. С. 1230—1242.
- [15] *Johnson E. A.* Transport Theory and Statistical Physics. 1975. Vol. 4. P. 37—48.
- [16] *Ферцигер Дж., Канер Г.* Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976. 554 с.
- [17] *Burgers J. M.* Flow Equations for Composite Gases. New York: Academic Press, 1969. 332 p.
- [18] *Великодный В. Ю.* // Гидродинамические проблемы технологических процессов. М.: Наука, 1988. С. 171—176.
- [19] *Генич А. П., Каспаров Г. Г., Манелис Г. В., Панов Н. В.* // Молекулярная газодинамика. Новосибирск, 1980. С. 11—21.
- [20] *Bird G. A.* // Rarefied Gas Dynamics. Tokyo: University of Tokyo Press, 1984. Vol. 1. P. 175—182.

Поступило в Редакцию

20 октября 1988 г.

В окончательной редакции

25 апреля 1989 г.