

$$b = \frac{1}{4 \sin \beta/2} \ln \frac{1+r_1+2\sqrt{r_1} \sin \beta/2}{1+r_1-2\sqrt{r_1} \sin \beta/2}$$

$$r_1 = \sqrt{1+\lambda_*^2}, \quad \beta = \arctg \lambda_*$$

При $\lambda_* \rightarrow \infty$, $m^{\delta} \rightarrow -2/135$.

Этот предельный случай соответствует плоскому течению около элерона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кочин Н. Е. Теория крыла конечного размаха круговой формы в плане.— Собр. соч. Т. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1949, с. 351.
2. Sommerfeld A. Über verzweigte Potentiale im Raum.— London Math. Soc., 1897, v. 28, p. 395.

Москва

Поступила в редакцию
12.XI.1979

УДК 533.7

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ДИССОЦИИРУЮЩЕМ ГАЗЕ

ГЕРАСИМОВ Г. Я.

На основе метода Чепмена — Энскога разрабатывается математический аппарат кинетической теории для исследования явлений переноса в разреженных газах с учетом равновесной реакции диссоциации. Проводится оценка вклада диссоциационных интегралов столкновений в коэффициенты переноса. Результаты оценки показывают, что наличие диссоциационных столкновений в газе не оказывает заметного влияния на коэффициенты сдвиговой вязкости, теплопроводности и диффузии. С другой стороны, влияние равновесной реакции диссоциации на коэффициент объемной вязкости должно быть значительным.

1. Рассмотрим диссоциирующий газ, состоящий из двухатомных гомоядерных молекул и атомов. Обозначим их соответственно индексами 2 и 1. Предположим, что сечения столкновений, приводящих к диссоциации, сравнимы по порядку величины с сечениями упругих и неупругих столкновений. В этом случае квазиравновесное распределение характеризуется локальным химическим равновесием, а плотности компонент газа n_p ($p=1; 2$) связаны друг с другом уравнением химического равновесия. Таким образом, в диссоциирующем газе величины n_p зависят от температуры T и полного числа атомов (как свободных, так и связанных) в единице объема газа N .

Введем функцию распределения $f_{pi}(\mathbf{v}_p, E_{pi}, \mathbf{r}, t)$ частиц сорта p , находящихся в i -м квантовом состоянии, с внутренней энергией E_{pi} . Отсчет внутренней энергии молекул будем вести от основного состояния, полагая, что после диссоциации молекулы энергия диссоциации D распределяется поровну между образовавшимися атомами.

Определим с помощью f_{pi} полную плотность атомов N , среднemasсовую скорость \mathbf{v}_0 и энергию на грамм вещества U :

$$(1.1) \quad N(\mathbf{r}, t) = \sum_{p,i} \alpha_p \int f_{pi} d\mathbf{v}_p = \sum_p \alpha_p n_p, \quad \alpha_1=1, \quad \alpha_2=2$$

$$(1.2) \quad \rho \mathbf{v}_0(\mathbf{r}, t) = \sum_{p,i} m_p \int \mathbf{v}_p f_{pi} d\mathbf{v}_p, \quad \rho = \sum_p m_p n_p$$

$$(1.3) \quad \rho U(\mathbf{r}, t) = \sum_{p,i} \int \left(\frac{1}{2} m_p V_p^2 + E_{pi} + w_p \right) f_{pi} d\mathbf{v}_p$$

$$\mathbf{v}_p = \mathbf{v}_p - \mathbf{v}_0, \quad w_1 = 0,5D, \quad w_2 = 0$$

Уравнение Больцмана для частиц сорта p в отсутствие внешних сил запишем в виде

$$(1.4) \quad \frac{\partial f_{pi}}{\partial t} + v_p \nabla f_{pi} = -I_{pi} - I_{pi}^d$$

где I_{pi} — обычные упругие и неупругие интегралы столкновений, а I_{pi}^d — диссоциационные интегралы столкновений [1].

В рассматриваемом случае квазиравновесная функция распределения $f_{pi}^{(0)}$ имеет следующий вид:

$$(1.5) \quad f_{pi}^{(0)} = n_p(N, T) \left(\frac{m_p}{2\pi kT} \right)^{3/2} Q_p^{-1} \exp(-W_p^2 - \varepsilon_{pi})$$

$$W_p = \left(\frac{m_p}{2kT} \right)^{1/2} v_p, \quad \varepsilon_{pi} = \frac{E_{pi}}{kT}, \quad Q_p = \sum_i \exp(-\varepsilon_{pi})$$

Решение уравнения Больцмана (1.4) ищем в виде $f_{pi} = f_{pi}^{(0)} (1 + \Phi_{pi})$, где величина Φ_{pi} описывает возмущение, обусловленное пространственными градиентами. Так как величины N и v_0 , входящие в (1.5), обычно отождествляются с величинами, определяемыми формулами (1.1) и (1.2), а величина T определяется так, чтобы плотность энергии, рассчитанная с помощью $f_{pi}^{(0)}$, равнялась U , то на величину Φ_{pi} необходимо наложить следующие ограничения:

$$(1.6) \quad \sum_{p,i} \alpha_p \int f_{pi}^{(0)} \Phi_{pi} d v_p = 0, \quad \sum_{p,i} m_p \int v_p f_{pi}^{(0)} \Phi_{pi} d v_p = 0$$

$$\sum_{p,i} \int \left(W_p^2 + \varepsilon_{pi} + \frac{w_p}{kT} \right) f_{pi}^{(0)} \Phi_{pi} d v_p = 0$$

Уравнение для определения функции возмущения Φ_{pi} после подстановки в него $f_{pi}^{(0)}$ и исключения частных производных по времени с помощью уравнений Эйлера

$$\frac{DN}{Dt} + N \operatorname{div} v_0 = 0, \quad \rho \frac{Dv_0}{Dt} + \nabla p = 0$$

$$\frac{D(\rho U)}{Dt} + (\rho U + p) \operatorname{div} v_0 = 0, \quad p = nkT$$

которые получаются из обычных уравнений переноса путем замены f_{pi} на $f_{pi}^{(0)}$, имеет вид

$$(1.7) \quad f_{pi}^{(0)} \{ (W_p^2 - 2,5 + \varepsilon_{pi} - \varepsilon_p) v_p \nabla \ln T + 2W_p \circ W_p \cdot \nabla v_0 + (n/n_p) v_p d_p +$$

$$+ [(2/3 - k(1+G)/c_v) (W_p^2 - 1,5) - (k/c_v) (1+G) (\varepsilon_{pi} - \varepsilon_p) + \xi_p -$$

$$- (k/c_v) (1+G) G_p] \operatorname{div} v_0 \} = -^{(1)} I_{pi}(\Phi) - ^{(1)} I_{pi}^d(\Phi)$$

$$E_p = Q_p^{-1} \sum_i E_{pi} \exp(-\varepsilon_{pi}), \quad \varepsilon_p = \frac{E_p}{kT}, \quad x_p = \frac{n_p}{n}$$

$$d_p = \nabla x_p + \left(x_p - \frac{n_p m_p}{\rho} \right) \nabla \ln p, \quad c_v = 1,5k + c_{1nt} + c_d$$

$$nc_{\text{int}} = \sum_p n_p \frac{dE_p}{dT}, \quad nc_d = \sum_p n_p (1,5kT + E_p + w_p) \frac{G_p}{T}$$

$$nG = \sum_p n_p \xi_p \left(1,5 + \varepsilon_p + \frac{w_p}{kT} \right), \quad n_p \xi_p = n_p - H_p N$$

$$H_p = \frac{\partial n_p}{\partial N}, \quad n_p G_p = T \frac{\partial n_p}{\partial T}$$

Здесь $(^1)I_{pi}(\Phi)$ — линеаризованный оператор $I_{pi}[f^{(0)}(1+\Phi)]$, E_p — средняя внутренняя энергия частицы p -й компоненты, $\mathbf{W}_p \mathbf{W}_p$ — тензор скорости сдвига, \mathbf{d}_p — диффузионные силы, c_v — теплоемкость на частицу газа при постоянном объеме. Величины H_p и G_p в рассматриваемом случае имеют вид

$$H_p = \alpha_p n_p / (n_1 + 4n_2), \quad G_p = (1,5 + 2\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + D/kT) \xi_p$$

В соответствии с видом левой части уравнения (1.7) его решение ищется в виде

$$(1.8) \quad \Phi_{pi} = -A_{pi} \mathbf{W}_p \nabla \ln T - B_{pi} \mathbf{W}_p \mathbf{W}_p : \nabla v_0 + n \sum_q C_{piq} \mathbf{W}_p \mathbf{d}_p - D_{pi} \operatorname{div} v_0$$

Подстановка (1.8) в уравнение (1.7) приводит к распадению последнего на независимые интегральные уравнения для определения функций A , B , C и D . Эти функции представляются в виде линейной комбинации конечного числа базисных функций (полиномов Сонина и Валдмана — Трубенбахера) с неизвестными коэффициентами a , b , c и d . Применяя вариационный принцип [2], можно получить систему линейных алгебраических уравнений для величин a , b , c и d , которые затем определяют коэффициенты переноса.

2. Формальные выражения для коэффициентов сдвиговой вязкости, теплопроводности и диффузии в рассматриваемом случае остаются такими же, как и в не реагирующей газовой смеси, так как эти коэффициенты выражаются через функции A , B и C , для которых левые части интегральных уравнений не меняются. Эти выражения имеют вид отношения двух определителей [2]. Однако в элементах определителей $Q_{pq}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ появляются дополнительные члены, связанные с наличием в правой части интегральных уравнений диссоциационных членов.

$$(2.1) \quad Q_{pq}^{\alpha\beta\gamma\delta} = Q_{pq}^{\alpha\beta\gamma\delta}(u) + Q_{pq}^{\alpha\beta\gamma\delta}(d)$$

$$(2.2) \quad Q_{pq}^{\alpha\beta\gamma\delta}(d) = - \sum_r n_2 n_r \{ [(\xi_1' \alpha^\beta + \xi_1'' \alpha^\beta) \delta_{p1} +$$

$$+ (\xi_{r1}' \alpha^\beta - \xi_{rj} \alpha^\beta) \delta_{pr} - \xi_{2i} \alpha^\beta \delta_{p2}] [(\xi_1' \gamma^\delta + \xi_1'' \gamma^\delta) \delta_{q1} +$$

$$+ (\xi_{r1}' \gamma^\delta - \xi_{rj} \gamma^\delta) \delta_{qr} - \xi_{2i} \gamma^\delta \delta_{q2}] \} >_{2r,d}$$

$$(2.3) \quad \langle f(\boldsymbol{\gamma}, \boldsymbol{\gamma}', \boldsymbol{\gamma}^*) \rangle_{2r,d} = (8\pi^{3/2} Q_2 Q_r)^{-1} \times$$

$$\times \sum_{i,j,l} \int f(\boldsymbol{\gamma}, \boldsymbol{\gamma}', \boldsymbol{\gamma}^*) \exp(-\boldsymbol{\gamma}^2 - \varepsilon_{2i} - \varepsilon_{rj}) \sigma(2i, rj \rightarrow 11, rl) dv_1' dv_1'' dv_r' d\boldsymbol{\gamma}$$

$$(2.4) \quad \xi_{pi}' \alpha^\beta = \mathbf{W}_{p(n)}' S_n^{(\alpha)} (\mathbf{W}_p') P^{(\beta)}(\varepsilon_{pi}),$$

$$\mathbf{W}_{p(1/2)}' = 1, \quad \mathbf{W}_{p(3/2)}' = \mathbf{W}_p', \quad \mathbf{W}_{p(5/2)}' = \mathbf{W}_p \mathbf{W}_p$$

$$\{ \xi^{\alpha\beta} \times \xi^{\gamma\delta} \} = 8\pi^{-3/2} \int \exp(-W^2) (\xi^{\alpha\beta} \times \xi^{\gamma\delta}) dW$$

Здесь $Q_{pq}^{\alpha\beta\gamma\delta}(u)$ — обычные интегралы столкновений [2], $Q_{pq}^{\alpha\beta\gamma\delta}(d)$ — диссоциационные интегралы столкновений, $S_n^{(\alpha)}(x)$ и $P^{(\beta)}(x)$ — полиномы Сонина и Валдмана — Трубенбахера, γ и γ' — приведенные относительные скорости сталкивающихся частиц соответственно до и после столкновения (для вычисления γ' берется скорость центра масс распавшейся молекулы), γ^* — приведенная относительная скорость атомов распавшейся молекулы, W — скорость центра масс сталкивающейся системы, $\sigma(2i, rj \rightarrow 11, r'l)$ — вероятность превращения в единицу времени для процесса

$$(\mathbf{v}_2, E_{2i}) + (\mathbf{v}_r, E_{rj}) \rightarrow \mathbf{v}_1' + \mathbf{v}_1'' + (\mathbf{v}_r', E_{r'l})$$

Диссоциационные интегралы столкновений $Q_{pq}^{\alpha\beta\gamma\delta}(d)$ выражаются через интегральные операторы $\langle f(\gamma, \gamma', \gamma^*) \rangle_{2r, d}$, являющиеся прямым обобщением обычных интегральных операторов $\langle \dots \rangle_{pq}$ [2] на случай столкновений, приводящих к диссоциации молекул. Функции $f(\gamma, \gamma', \gamma^*)$, входящие в эти операторы, представляют собой линейную комбинацию произведений векторов γ , γ' и γ^* в четной степени, например

$$f = 3,75 + 5\gamma'^2 + 4\gamma'^4 + 4\gamma'^6 + 2\gamma'^2\gamma'^2 - 6(\gamma\gamma')$$

Так как при столкновениях, сопровождающихся реакцией, часть поступательной энергии системы сталкивающихся частиц переходит в энергию диссоциации, для величин γ'^2 и γ'^4 имеем $\gamma'^2 \leq \gamma^2$, $\gamma'^4 \leq \gamma^4$. Таким образом, для того чтобы определить порядок величины диссоциационных интегралов столкновений, достаточно оценить интегральные операторы типа $\langle \gamma'^{2n} \rangle_{2r, d}$, причем для коэффициентов сдвиговой вязкости, диффузии и реактивной теплопроводности $n=0; 1; 2$; а для коэффициентов термодиффузии поступательной и внутренней теплопроводности $n=0; 1; 2; 3$.

Введем величину $\beta_n(r) \equiv 8 \langle \gamma'^{2n} \rangle_{2r, d}$. Так как для этой величины функция входящая в интегральный оператор $\langle \dots \rangle_{2r, d}$, не зависит от конечного состояния системы сталкивающихся частиц, можно провести суммирование в правой части (2.3) по j и l и интегрирование по \mathbf{v}_1' , \mathbf{v}_1'' и \mathbf{v}_r' , после чего выражение для $\beta_n(r)$ примет вид

$$(2.5) \quad \beta_n(r) = 8 \left(\frac{kT}{2\mu_{2r}} \right)^{1/2} Q_2^{-1} \sum_i g_{2i} \int \exp(-\varepsilon_{2i} - \gamma^2) \gamma^{2n+3} \sigma_r(\gamma, \varepsilon_{2i}) d\gamma$$

Здесь μ_{2r} — приведенная масса молекулы и частицы сорта r , g_{2i} — статистический вес i -го энергетического уровня молекулы, $\sigma_r(\gamma, \varepsilon_{2i})$ — обычное сечение диссоциации молекулы частицей сорта r , имеющее размерность площади. Нетрудно видеть, что величина $\beta_0(r)$ есть не что иное, как константа скорости диссоциации молекулы со всех энергетических уровней частицами сорта r .

Обычно процесс диссоциации молекул схематично представляется в виде процесса блужданий молекул по колебательным уровням при наличии отрицательного источника, действующего на верхних уровнях. При этом считается, что поток молекул вдоль энергетической оси, возникающей из-за наличия отрицательного источника в области высоких энергетических уровней, определяет скорость диссоциации [3]. Таким образом, обычно под скоростью диссоциации понимается не скорость диссоциации со всех уровней, т. е. не величина $\beta_0(r)$, а скорость отвода молекул из основного состояния. Это связано с тем, что экспериментально определяемой является последняя величина. Различие между этими величинами состоит в том, что последняя учитывает диссоциацию только тех молекул, которые пришли на i -й энергетический уровень из основного состояния. Величина же $\beta_0(r)$ учитывает дополнительно и диссоциацию тех молекул, которые образовались в результате захвата атомов на i -й энергетический уровень в результате обратного процесса.

Оценим величину $\beta_n(r)$ по максимуму. Для этого предположим, что $\sigma_r = \text{const}$, а диссоциация молекулы происходит всякий раз, как только энергия относительного движения сталкивающихся частиц превосходит энергию диссоциации молекулы с i -го уровня. Так как сечение диссоциации молекулы при этом порядка сечения упругого столкновения $\sigma_{el}(r)$ молекулы с частицей сорта r , выражение (2.5) для $\beta_n(r)$ можно переписать в виде

$$(2.6) \quad \beta_n(r) = 4 \left(\frac{kT}{2\mu_{2r}} \right)^{1/2} Q_2^{-1} \sum_i g_{2i} \int_{D/kT - \varepsilon_{2i}}^{\infty} e^{n+1} \exp(-\varepsilon - \varepsilon_{2i}) \sigma_{el}(r) d\varepsilon$$

На фигуре приведены результаты расчета величины $\beta_n(2)$ для азота. Внутренняя энергия E_{2i} вычислялась по формуле [4]

$$E_{2i} = \hbar\omega_e(v+0,5) - x_e\hbar\omega_e(v+0,5)^2 + (B_e - \alpha_e(v+0,5))K(K+1) - D_eK^2(K+1)^2$$

$$g_{2i} = 2K+1, \quad i = (v, K)$$

Здесь v и K — соответственно колебательное и вращательное квантовые числа; $\hbar = h/2\pi$, где h — постоянная Планка; ω_e , x_e , B_e , α_e и D_e — параметры молекулы. Суммирование в правой части (2.6) проводилось до тех пор, пока $E_{2i} < D$. Сечение σ_{ei} полагалось равным $\lambda\Omega_{22}^{(2;2)}$. Для вычисления вязкости молекулярного газа были использованы данные работы [5].

Сравнение $\beta_0(2)$ с обычной константой скорости диссоциации [3] показывает, что последняя примерно на порядок меньше. Это согласуется с результатами, полученными в [6] для системы $N_2 - Ag$. Величины $\beta_n(1)$ примерно равны $\beta_n(2)$.

Зная максимальное значение величины β_n , нетрудно оценить отношение диссоциационных интегралов столкновений к обычным, для которого имеем

$$\delta = Q_{pq}^{\alpha\beta\gamma\delta}(d)/Q_{pq}^{\alpha\beta\gamma\delta}(u) \approx \frac{n_2}{n_1} \frac{\eta_{22}\beta_3}{kT}$$

Расчет показывает, что максимальное значение δ не превышает нескольких процентов. Таким образом, наличие в газе диссоциационных столкновений не оказывает заметного влияния на коэффициенты сдвиговой вязкости, теплопроводности и диффузии.

Интересно отметить, что реакция ионизации вносит ощутимый вклад в эти коэффициенты переноса [7, 8]. Причина столь различного поведения указанных реакций заключается в том, что сечение ионизации атома в отличие от сечения диссоциации молекулы с ростом номера энергетического уровня растет быстрее, чем падает заселенность этого уровня.

3. Несколько иная картина наблюдается для коэффициента объемной вязкости κ , который выражается через коэффициенты разложения функции D_{pi} по полиномам Сонина и Валдмана — Трубенбахера с помощью соотношения

$$(3.1) \quad \kappa = kT \sum_q n_q (d_{q00} - d_{q10})$$

В первом приближении система уравнений для определения коэффициентов $d_{q\alpha\beta}$ имеет вид

$$(3.2) \quad -n_p \left[\xi_p - \frac{k}{c_V} (1+G) G_p \right] = \sum_q \sum_{\alpha, \beta=0,1} d_{q\alpha\beta} Q_{pq}^{00, \alpha\beta}$$

$$(3.3) \quad n_p \left[1 - 1,5 \frac{k}{c_V} (1+G) \right] = \sum_q \sum_{\alpha, \beta=0,1} d_{q\alpha\beta} Q_{pq}^{10, \alpha\beta}$$

$$(3.4) \quad -n_p \frac{c_{p,1nt}}{c_V} (1+G) = \sum_q \sum_{\alpha, \beta=0,1} d_{q\alpha\beta} Q_{pq}^{01, \alpha\beta}$$

причем для вычисления $Q_{pq}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ необходимо брать величины ξ_{pi} с $n=1/2$ (см. формулы (2.4)).

Уравнения системы (3.2) — (3.4) линейно зависимы. Для разрешимости системы необходимо привлечь дополнительные условия (1.6), которые приводят к следующим уравнениям для $d_{p\alpha\beta}$:

$$(3.5) \quad n_1 d_{100} + 2n_2 d_{200} = 0$$

$$(3.6) \quad \sum_q n_q \left[\left(1,5 + \varepsilon_q + \frac{w_q}{kT} \right) d_{q00} - 1,5 d_{q10} - \frac{c_{q,int}}{k} d_{q01} \right] = 0$$

В рассматриваемом случае обычные интегралы столкновений так же, как и для других коэффициентов переноса, много больше диссоциационных. Однако $Q_{pq}^{00,\alpha\beta}(u) \equiv 0$.

Поэтому, если из системы (3.2)–(3.4) выбросить диссоциационные интегралы столкновений, в правой части (3.2) получится ноль, а в левой — отличное от нуля выражение. Более того, правые части линейно-независимых уравнений (3.3), (3.4) становятся линейно-зависимыми. Таким образом, без диссоциационных интегралов столкновений совместная система уравнений (3.2)–(3.6) превращается в несовместную.

Величина κ в данном случае ответственна за процесс релаксации как внутренних степеней свободы, так и реакции диссоциации. Релаксация же реакции диссоциации описывается диссоциационными интегралами столкновений. Поэтому при вычислении κ диссоциационные интегралы столкновений опускать нельзя.

Расчет величины κ может быть проведен только в том случае, если известны вероятности диссоциационных столкновений. Задача о вычислении этих вероятностей должна основываться на решении волнового уравнения, в котором учитываются все возможные неупругие процессы. Математически эта задача чрезвычайно сложна и в настоящее время далека от завершения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Людвиг Г., Хейль М. Теория пограничного слоя с диссоциацией и ионизацией.— В кн.: Проблемы механики, вып. 4. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
2. Monchick L., Yun K. S., Mason E. A. Formal kinetic theory of transport phenomena in polyatomic gas mixtures.— J. Chem. Phys., 1963, v. 39, No. 3.
3. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М.: Наука, 1972.
5. Белыев Ю. Н., Леонас В. Б. Интегралы столкновений для компонент диссоциирующего воздуха.— Теплофизика высоких температур, 1968, т. 6, вып. 1.
6. Pope R. L., Tassie L. J. Recombination and dissociation of diatomic molecules.— Proc. Roy. Soc., London, Ser. A, 1971, v. 320, No. 1543.
7. Герасимов Г. Я. Явления переноса в частично-ионизованном газе с учетом реакции ионизации.— Изв. АН СССР. МЖГ, 1974, № 3.
8. Герасимов Г. Я. Теплопроводность частично-ионизованного водорода.— Изв. АН СССР. МЖГ, 1978, № 1.

Москва

Поступила в редакцию
10.XII.1979