

УДК 533.6.011.8

НЕРАВНОВЕСНАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В ПОГРАНИЧНОМ СЛОЕ

МАКАШЕВ Н. К., ПРОВОТОРОВ В. П.

Исследуется влияние процесса диффузии двухатомных молекул на скорость их термической диссоциации. На основе лестничной модели диссоциации молекул — обрванных гармонических осцилляторов — получено выражение для макроскопической скорости реакции, явно и экспоненциально зависящее от квадрата градиента температуры газа. Молекулы составляют малую примесь в одноатомном инертном газе. Влияние диффузии на скорость диссоциации иллюстрируется результатами численного расчета течения в пограничном слое около критической точки затупленного тела.

1. Реакцию термической диссоциации двухатомных молекул будем описывать в рамках известного лестничного механизма [1], согласно которому молекула диссоциирует, если находится на β -м колебательном уровне с энергией $E_\beta = Q$, где Q — энергетический порог реакции, т. е. энергия диссоциации. Макроскопическая скорость реакции $A_2 + M \rightarrow 2A + M$ здесь дается выражением

$$\left(\sum_i Z_i K_{di} \right) n Y_\beta \quad (1.1)$$

где Z_i — частота столкновений молекул A_2 с частицами M_i , K_{di} — вероятность диссоциации молекул A_2 с колебательной энергией E_β в этих столкновениях, n — числовая плотность молекул A_2 , $n_\beta = n Y_\beta$ — числовая плотность молекул, находящихся на β -м колебательном уровне. Если $Y_\beta = B_\beta(T)$, $B_\alpha(T)$ — бoльцмановское распределение по колебательным энергиям E_α при температуре T , а распределение по скоростям и вращениям также равновесно (это предположение везде далее считается справедливым), из (1.1) следует равновесное выражение для макроскопической скорости диссоциации.

Обычно диссоциация происходит в условиях, когда $Q \gg kT$, k — постоянная Больцмана, и характерное время реакции τ_{ch} , пропорциональное $\exp(Q/kT)$, намного превышает времена поступательной, вращательной и колебательной релаксации молекул. Однако для молекул с колебательной энергией $E_\beta = Q$ вероятность диссоциации может быть сравнимой или даже больше вероятностей неупругих столкновений. В результате в пространственно однородном случае на временах $\phi \sim \tau_{ch}$ населенности верхних колебательных уровней $n Y_\alpha$ и макроскопическая скорость диссоциации отличаются от своих равновесных значений [1].

Движение газа тоже приводит к возмущению локально-равновесных распределений молекул по их энергиям и, следовательно, к отклонению скоростей реакций от равновесных. В течение последнего времени было установлено, что реакции с порогом $Q \gg kT$, происходящие в газовых потоках, характерное время которых ϕ порядка τ_{ch} и намного превышает времена релаксации поступательных и внутренних степеней свободы молекул, могут обладать макроскопическими скоростями, значительно отличающимися как от равновесных, так и неравновесных, соответствующих пространственно однородному случаю. Так, в работах [2, 3] был предложен близкий к чепмен-энскоговскому метод решения кинетического уравнения Больцмана для многоатомных газов, предназначенный для случая, когда химические реакции идут с участием сильно возбужденных молекул. Согласно приближению этого метода, в выражении для скорости реакции с порогом $Q \gg kT$ появляются неравновесные конечные по величине поправки, пропорциональные ∇u , u — среднемолекулярная скорость газа, которые необходимо учитывать в главном, эйлеровском приближении [3–6]. В следующем, навьё-стоксовском приближении уравнения газодинамики содержат неравновесные поправки к скорости высокопороговой реакции, пропорциональные $(\nabla T)^2$, $\nabla \nabla T$, и т. д. [5, 6].

В работах [7–11] развивается другой подход к решению кинетических уравнений при больших энергиях молекул, основанный на получении асимптотически

точных выражений для функций распределения. Согласно [7–11], возмущающее влияние движения газа на «хвосты» распределений молекул по их энергиям в основном обусловлено пространственно неоднородным полем температуры T . В рамках такого подхода в работе [11] было рассмотрено влияние движения газа на скорость термической диссоциации двухатомных молекул – обрезанных гармонических осцилляторов. Получено выражение для скорости реакции, экспоненциально зависящее от ∇u , и установлена связь этого выражения с результатами работ [3–6]: пропорциональная ∇u поправка в выражении для скорости реакции следует из найденного в [11] экспоненциального поправочного множителя $\exp(-Q\Delta/kT)$ после его разложения по степеням $Q\Delta/kT$. Здесь $\Delta = -2\tau_{VT}\nabla u/3$, τ_{VT} – время колебательной релаксации. Тем самым была определена точность и область применимости результатов работ [3–6], а также механизм возникновения поправок.

Далее исследуется влияние диффузии диссоциирующих молекул на населенность их верхних колебательных уровней и скорость диссоциации. Как и в [11], молекулы моделируются обрезанными гармоническими осцилляторами с энергией $E_\alpha \leq Q$. Пренебрежение ангармонизмом молекул, облегчая анализ и решение, искажает результат и позволяет получить «верхнюю» оценку величины неравновесной поправки к скорости реакции. В дальнейшем этот недостаток теории предполагается устранить. Концентрацию молекул будем считать малой по сравнению с концентрацией атомов инертного газа-разбавителя. Это позволяет при описании колебательной кинетики учитывать только колебательно-поступательные одноквантовые $V-T$ -обмены при столкновениях молекул с атомами. Рассматривая течение в пограничном слое с переменной по его толщине температурой газа T , предположим, что параметры течения удовлетворяют условиям

$$\tau_{VT} \ll \vartheta \sim \tau_{ch} \quad (1.2)$$

$$\tau_{VT} = \left[ZP_{10} \left(1 - \exp\left(-\frac{E_1}{kT} \right) \right) \right]^{-1}, \quad \vartheta \sim \frac{L}{u} \sim \frac{L_T^2}{cl} \quad (1.3)$$

Здесь P_{10} – вероятность $V-T$ -перехода с первого колебательного уровня молекулы A_2 на нулевой, E_1 – колебательный квант, k – постоянная Больцмана, L – масштаб течения в направлении потока, u – продольная компонента скорости газа, L_T – толщина слоя, совпадающая с масштабом изменения T на свою величину, l – длина пробега, c – тепловая скорость молекул.

Покажем, что в таком течении населенности n_α верхних колебательных уровней могут значительно отличаться от своих локально-равновесных значений $n_\alpha^\circ = nB_\alpha$ из-за влияния процесса диффузии.

Выражение для j_α – диффузионного потока молекул с энергией E_α следует при $l \ll L_T$ из решения уравнения Больцмана для функции распределения этих молекул по скоростям. Можно показать, что в рассматриваемом случае это выражение имеет вид

$$j_\alpha = -D_{23}(T) \nabla \left(\frac{n_\alpha}{N} \right), \quad D_{ij} \sim \frac{c}{\sigma} \quad (1.4)$$

где N – числовая плотность инертных атомов, σ – сечение столкновения, индексы 1, 2, 3 в выражениях с D_{ij} здесь и далее относятся соответственно к атомам – продуктам реакции, молекулам и атомам газа-разбавителя.

Пусть в силу (1.2) населенности $n_\alpha \approx n_\alpha^\circ$. Установим диапазон энергий E_α , для которого это так. При $E_\alpha \gg kT$ в соответствии с (1.4) имеем такое выражение для $j_{\alpha y}$

$$j_{\alpha y} \approx -D_{23} \nabla_y \left(\frac{n}{N} B_\alpha \right) = -D_{23} B_\alpha \left[\nabla_y \left(\frac{n}{N} \right) + \frac{n}{N} \frac{E_\alpha - E_0}{kT} \nabla_y \ln T \right] \approx -D_{23} \frac{n_\alpha^\circ}{N} \left(\frac{E_\alpha}{kT} \right) \nabla_y \ln T \quad (1.5)$$

Координата поперек пограничного слоя здесь и далее обозначается y . Из (1.5) видно, что сильно возбужденные молекулы диффундируют в направлении уменьшения T . Скорость диффузии равна

$$V_{ay} \approx -\frac{D_{23}}{N} \frac{E_a}{kT} \nabla_y \ln T \sim -\frac{E_a}{kT} c \frac{l}{L_T}, \quad |V_{ay}| \gg v \sim c \frac{l}{L_T}$$

т. е. величина V_{ay} значительно превосходит нормальную компоненту скорости газа v . Происходит это за счет уменьшения с ростом E_a масштаба изменения n_a°

$$L_a \equiv |\nabla \ln n_a^\circ|^{-1} \sim L_T (kT/E_a) \ll L_T \sim |\nabla \ln T|^{-1}$$

Дифференциальная часть уравнения переноса для n_a здесь имеет вид

$$\nabla(n_a^\circ \mathbf{u}) + \nabla_y j_{ay} \approx \nabla_y j_{ay} \approx -\frac{D_{23} n_a^\circ}{N} \left(\frac{E_a}{kT} \nabla_y \ln T \right)^2 \sim -\frac{n_a^\circ}{\tau_a^D} \quad (1.6)$$

Следовательно, основной вклад в перенос молекул с энергиями $E_a \gg kT$ дает их диффузия поперек пограничного слоя. Определяющее интенсивность этого переноса время τ_a^D по порядку величины равно $\vartheta (kT/E_a)^2$.

Согласно (1.5), диффундирующие молекулы с энергиями $E_a \gg kT$ попадают в области течения со все более низкой температурой, где населенности $n_a \approx n_a^\circ$ должны сильно уменьшаться. Происходит это за счет $V-T$ -переходов. Для температур, при которых $E_1 \ll kT$, такое уменьшение числа молекул с энергиями $\sim E_a$ не может произойти быстрее, чем за время

$$\tau_a^V \sim \frac{E_1}{ZP_{10} E_a} \frac{E_a}{E_1} \frac{kT}{E_1} \sim \frac{kT}{ZP_{10} E_1} \sim \tau_{VT} \quad (1.7)$$

Величина τ_a^V равна произведению времени одного перехода ($\alpha \rightarrow \alpha-1$) на число переходов $\sim E_a/E_1$, необходимое для прохода молекулой участка колебательного спектра с энергиями $\sim E_a$. Последний множитель в (1.7) отражает факт снижения эффективной скорости движения молекул по колебательному спектру из-за сближения по величине при $E_1 \ll kT$ вероятностей $V-T$ -переходов вверх и вниз по спектру.

Очевидно, что населенности n_a могут быть близки n_a° лишь при $\tau_a^V \ll \tau_a^D$. Согласно (1.6) и (1.7), это неравенство выполняется для энергий

$$E_a \ll E_*^D = \frac{kT}{\Delta_D}, \quad \Delta_D^2 = \left(\frac{l}{L_T} \right)^2 \frac{1}{P_{10}} \frac{kT}{E_1} \sim \frac{\tau_{VT}}{\vartheta} \ll 1 \quad (1.8)$$

Для уровней с энергиями $E_a \sim E_*^D$ релаксация не успевает уменьшать n_a в соответствии с уменьшающейся температурой газа, окружающей диффундирующие частицы. Здесь $n_a > n_a^\circ$ несмотря на выполнение условия $\tau_{VT} \ll \vartheta$. Решение, полученное в п. 2, подтверждает этот качественный вывод.

В силу (1.1) диффузия способна изменить макроскопическую скорость диссоциации, если $E_*^D \sim Q$. Для случаев, когда $E_*^D \gg Q$, этот эффект должен исчезать.

В [10, 11] установлено, что в течениях с конвективным переносом частиц и переменной по пространству T конечное отличие n_a от n_a° имеет место для уровней с энергиями

$$E_a \sim E_*^c = \frac{kT}{\Delta_c}, \quad \Delta_c \sim \frac{\tau_{VT}}{\vartheta} \quad (1.9)$$

Из сравнения (1.8) и (1.9) следует, что при $\tau_{VT} \ll \vartheta$ величина $\Delta_D^2 \sim \Delta_c \ll 1$ и, следовательно, $\Delta_D \gg \Delta_c$. Поэтому при наличии около поверхности ламинарного пограничного слоя с изменяющейся по его толщине температурой газа отклонение n_a от n_a° внутри слоя будет происходить для зна-

чительно меньших E_a , чем в невязкой области течения, а влияние движения газа на скорость диссоциации прежде всего будет проявляться внутри пограничного слоя.

2. При $E_1 \ll kT$ для описания кинетики $V-T$ -обменов применимо диффузионное приближение [1]. Здесь от населенностей n_a и других макроскопических величин, соответствующих молекулам с энергией E_a , можно перейти к функциям распределения этих величин по энергии E , которая принимает теперь непрерывные значения. Например, величина $n_a \approx \int n Y(E) dE$, где $E \in [E_a, E_{a+1}]$, $dE = E_1 = E_{a+1} - E_a$. Распределение $Y(E)$ обладает свойством

$$\int_0^q Y(E) dE = 1 \quad (2.1)$$

В этом приближении для рассматриваемых течений и $E \gg kT$ уравнение для $Y(E)$ в главном приближении имеет вид

$$-\frac{D_{23}}{N} \nabla_v \nabla_v Y = ZP_{10} \frac{E_1}{kT} \frac{\partial}{\partial E} \left[E \left(kT \frac{\partial Y}{\partial E} + Y \right) \right] \quad (2.2)$$

Решение (2.2) вследствие предположения о диссоциации с верхнего уровня должно удовлетворять условию равенства вычисленного при $E=Q$ потока молекул по колебательному спектру из-за $V-T$ -переходов и макроскопической скорости реакции R_d

$$ZP_{10} \frac{E_1}{kT} \left[E \left(kT \frac{\partial Y}{\partial E} + Y \right) \right]_{E=Q} = \frac{R_d}{n} = ZK_d E_1 [B(Q) H_{ch} - Y(Q)] \quad (2.3)$$

$$H_{ch} = \left(\frac{n_p^2}{n} \right) \left(\frac{n}{n_p^2} \right)_{eq}$$

Здесь n_p — числовая плотность атомов — продуктов реакции, индексом eq обозначено локально-равновесное значение отношения (n/n_p^2) , $B(E)$ — бoльцмановское распределение

$$B(E) = \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \left[\left(1 - \exp \left(-\frac{Q}{kT} \right) \right) kT \right]^{-1}, \quad B_a \approx B(E) E_1$$

Задачу (2.1)–(2.3) удобно решать, преобразовав эти соотношения для функции $F = Y/B$. При $E \gg kT$ будем иметь

$$-\frac{D_{23}}{N} [\nabla_v \nabla_v F + 2\varepsilon \nabla_v \ln T \nabla_v F + (\varepsilon \nabla_v \ln T)^2 F] = \frac{ZP_{10} E_1 \varepsilon}{kT} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon^2} - \frac{\partial F}{\partial \varepsilon} \right) \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=q} = \varkappa [H_{ch} - F(q)], \quad \int_0^q \exp(-\varepsilon) F(\varepsilon) d\varepsilon = 1 - \exp(-q)$$

$$\varepsilon = \frac{E}{kT}, \quad q = \frac{Q}{kT}, \quad \varkappa = \frac{K_d}{P_q} \frac{kT}{E_1}, \quad P_q = P_{10} \frac{Q}{E_1}$$

Здесь P_q — вероятность $V-T$ -переходов при $E=Q$. Решение для F получим в предположении

$$|\nabla \ln F| \ll |\nabla \ln B| \approx \varepsilon |\nabla \ln T| \quad (2.5)$$

область справедливости которого устанавливается далее. С учетом (2.5) вместо уравнения (2.4) для F будем иметь

$$-\Delta^2 \varepsilon F = \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon^2} - \frac{\partial F}{\partial \varepsilon}, \quad \Delta^2 = \frac{D_{23}}{N} \frac{1}{Z P_{10}} \frac{kT}{E_1} (\nabla_v \ln T)^2 \quad (2.6)$$

Заметим, что $\Delta \sim \Delta_D \ll 1$, $q \gg 1$. Для вычисления F используем метод многих масштабов [12]. В результате найдем, что для энергий $1 \ll \varepsilon \ll \Delta_D^{-2}$ «внешнее» решение удовлетворяет уравнению

$$\Delta^2 \varepsilon F_e = \frac{\partial F_e}{\partial \varepsilon} \quad (2.7)$$

и, следовательно, имеет вид

$$F_e = C_0 \exp\left(\frac{\Delta^2 \varepsilon^2}{2}\right) \quad (2.8)$$

Ограничение на ε «сверху» обеспечивает выполнение условия (2.5) и малую величину $\partial^2 F_e / \partial \varepsilon^2$ по сравнению с $\partial F_e / \partial \varepsilon$.

Если $q \ll \Delta_D^{-2}$, «внутреннее» решение в области $q - \varepsilon \sim 1$ находится из уравнения $\partial^2 F_i / \partial \varepsilon^2 - \partial F_i / \partial \varepsilon = 0$, откуда

$$F_i = C_1 + C_2 \exp(\varepsilon - q) \quad (2.9)$$

Условие (2.5) не выполняется для решения (2.9), но это несущественно, так как при $q \ll \Delta_D^{-2}$ вид левой части уравнения (2.4), для упрощения которой используется (2.5), не влияет в главном приближении на F_i .

Постоянные интегрирования C_0 , C_1 , C_2 в выражениях (2.8) и (2.9) находятся из условия на $\partial F / \partial \varepsilon$ при $\varepsilon = q$, сращения F_e и F_i и нормировки $Y(E)$. В итоге находим справедливые в условиях $1 \ll \varepsilon \ll q \ll \Delta_D^{-2}$ выражения для $F(\varepsilon)$ и макроскопической скорости реакции R_d

$$F(\varepsilon) = \exp\left(\frac{\Delta^2 \varepsilon^2}{2}\right) + \frac{\kappa}{\kappa + 1} \left[H_{\text{ch}} - \exp\left(\frac{\Delta^2 q^2}{2}\right) \right] \exp(\varepsilon - q) \quad (2.10)$$

$$R_d \approx Z K_d \left(\frac{E_1}{kT}\right) \frac{n}{\kappa + 1} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \left[H_{\text{ch}} - \exp\left(\frac{\Delta^2 q^2}{2}\right) \right] \quad (2.11)$$

$$\Delta^2 = \frac{D_{23}}{N} \tau_{VT} (\nabla_v \ln T)^2 \sim \Delta_D^{-2} \sim \frac{\tau_{VT}}{\theta} \quad (2.12)$$

Из (2.11) следует, что в течениях с параметрами, такими, что $Q \gg E_*^D$ и, следовательно, $\Delta q \gg 1$, диффузия действительно способна значительно увеличить скорость реакции диссоциации за счет увеличения населенностей верхних колебательных уровней. При этом изменяется соотношение между скоростями прямого и обратного химического процесса, т. е. эффективная константа равновесия. Это обстоятельство значительно отличает рассмотренный механизм от влияния на величину R_d возмущения $Y(E)$, вызванного самой реакцией, когда константа равновесия сохраняет свою величину [1]. Выражения (2.10), (2.11) переходят в соотношение для этого случая при $\Delta q \ll 1$, чему соответствует $E_*^D \gg Q$.

Отметим два существенных момента. Во-первых, неравновесная поправка к скорости реакции экспоненциально зависит от градиентов макроскопических параметров. Связано это с тем, что в расчете на сильное отклонение Y от B при $E \sim E_*^D$ в уравнении (2.7) слева сохранена функция F_e , а не стоит вместо нее единица, как это было бы в обычных методах возмущений, применяемых в аналогичных случае $\tau_{VT} \ll \theta$ условиях. Подробный разбор этой особенности см. в [11].

Во-вторых, в течениях с большей степенью колебательной неравновесности, где $q \gg \Delta_D^{-2}$, выражения (2.8)–(2.10) не могут использоваться для определения R_d , упрощенные уравнения для F_e и F_i несправедливы и вычислять F следует из решения полного уравнения (2.4). Так как в это уравнение входят производные $\nabla_v F$ и $\nabla_v \nabla_v F$, особенно большие при $\epsilon \sim q$, то отсюда можно заключить, что распределение Y при $E \sim Q$, а вместе с ним и скорость реакции R_d для $q \gg \Delta_D^{-2}$ теряют локальные свойства, характерные для обычной кинетики химических реакций. В частности, при этом константа скорости реакции будет зависеть от распределения N и T в некоторой конечной окрестности той точки, где вычисляется скорость реакции.

3. Сделаем несколько замечаний относительно параметров течений, где рассматриваемый эффект может иметь место, а также о корректности использования в таких условиях выражения (2.11).

Роль диссоциации в формировании состава смеси зависит от соотношения между θ и τ_{ch} . При $\kappa \gg 1$, что для $E_1 \ll kT$ выполняется, если $K_d \gg P_Q$, согласно (2.11) для характерного времени реакции τ_{ch} можно принять оценку

$$\tau_{ch} \sim \frac{1}{ZP_Q} \left(\frac{kT}{E_1} \right)^2 \exp \left(\frac{Q}{kT} \right) \quad (3.1)$$

Используя оценки (1.3), (1.8) и (3.1), можно показать, что энергия $E \sim Q$ и время течения $\theta \sim \tau_{ch}$, если $\lambda = \exp(q) q^{-3} \sim 1$ и, следовательно, $q < 10$. Для $q > 10$ величина $\lambda \gg 1$, и здесь возможны такие два случая: а) $\tau_{ch} \gg \theta$, $E \sim Q$, когда реакция, имея неравновесную скорость, фактически «заморожена» на временах $\sim \theta$; б) $\tau_{ch} \sim \theta$, $E \sim Q$, когда диффузия практически не влияет на реакцию, а распределение $Y(E)$ возмущается самим химическим процессом.

Таким образом, с точки зрения рассматриваемых в работе явлений интерес представляют не очень большие величины отношения Q/kT . Поскольку неравенства $E \gg kT$, $Q \gg kT$ существенно использовались при получении выражения (2.11) для скорости реакции R_d , этот факт требует дополнительных замечаний.

Согласно (2.11), величину

$$ZK_d \left(\frac{E_1}{kT} \right) \frac{1}{\kappa + 1} \exp \left(- \frac{Q}{kT} \right) \frac{1}{N} = K_f(T) \quad (3.2)$$

можно трактовать как обычно измеряемую в экспериментах константу скорости диссоциации, используя в расчетах соответствующие значения $K_f(T)$. В связи с этим та «часть» асимптотики по отношению E/kT , которая содержится в левой части равенства (3.2), практически может быть сделана несущественной.

Если при $\tau_{VT} \ll \theta$ влияние диффузии на R_d конечно, то это реализуется только при $Q \gg kT$. Следовательно, здесь выражение для поправочного множителя $\exp(\Delta^2 q^2/2)$ можно считать корректным. Если же для $\tau_{VT} \ll \theta$ величина $Q \sim kT$, то, как известно, в этом случае неравновесные поправки имеют порядок $O(\tau_{VT}/\theta)$, т. е. малы. Выражение (2.11) правильно отражает этот факт. В результате видим, что с помощью выражения (2.11), модифицированного с учетом (3.2), можно исследовать влияние процесса диффузии на скорость диссоциации. Диффузионное приближение для описания колебательной кинетики в условиях $q < 10$ можно считать приемлемым, так как для двухатомных молекул $Q/E_1 \sim 30$ и, следовательно, здесь $E_1/kT < 0.3$.

Для $E \sim Q$ условие $q < 10$ ведет к такому: $\Delta_D^2 \sim \tau_{VT}/\theta \geq 10^{-2}$. С другой стороны, выражение (2.11) применимо, если $\tau_{VT}/\theta \ll q^{-1} < 1$. Отсюда можно получить ограничения на величину числа Рейнольдса Re течений, которые могут исследоваться с помощью (2.11) и для которых влияние диффузии на скорость реакции будет конечным

$$\frac{M^2}{P_Q} \left(\frac{Q}{E_1} \right)^2 < Re = \frac{LM}{l} \approx 10^2 \frac{kT}{Q} \left[\frac{M^2}{P_Q} \left(\frac{Q}{E_1} \right)^2 \right] \quad (3.3)$$

Здесь $M \sim u/c$ – число Маха течения. При увеличении значения числа Re за рамки диапазона (3.3) влияние диффузии ослабевает, так как при этом $\Delta q < 1$. С уменьшением величины Re за рамки этого диапазона становится некорректным использование формулы (2.11), поскольку здесь нарушается условие $q \ll \Delta_D^{-2}$.

4. В качестве примера течения был выбран пограничный слой в окрестности критической точки затупленного тела, обтекаемого гиперзвуковым потоком аргона. Предполагалось, что через поверхность тела подается небольшой расход азота, который диффундирует в пограничный слой и диссоциирует в нем. Из-за малости концентрации диссоциирующих молекул азота и атомов — продуктов реакции основные свойства течения (поля скорости, температуры и плотности) формируются одноатомным газом-разбавителем, т. е. аргоном. Коэффициенты вязкости и теплопроводности последнего определяются без учета влияния молекул азота. Поэтому далее речь идет о результатах численного решения уравнений переноса для n и n_p

$$\nabla_x(nu) + \nabla_y(nv) = \nabla_y \left[D_{23} \nabla_y \left(\frac{n}{N} \right) \right] + R_d$$

$$\nabla_x(n_p u) + \nabla_y(n_p v) = \nabla_y \left[D_{13} \nabla_y \left(\frac{n_p}{N} \right) \right] - 2R_d$$

в которых N , T , u , v являются известными функциями y и x — продольной координаты.

Введем обозначения: H — энтальпия газа, H_w — ее значение у поверхности тела, H_0 — энтальпия торможения, $\rho = m_3 N$ — массовая плотность газа разбавителя, p — давление, u_e — скорость на внешней границе пограничного слоя, γ — показатель адиабаты, r_w — расстояние от оси симметрии до рассматриваемой точки поверхности тела, j — показатель, равный нулю в плоском и единице в осесимметричном случае, μ — коэффициент вязкости, Pr и Sc — числа Прандтля и Шмидта.

В окрестности критической точки величина $g = (H - H_w)(H_0 - H_w)^{-1}$ и безразмерная функция тока $f = \Psi \Psi_*^{-1}$, где

$$\nabla_y \Psi = r_w^j \rho u, \quad \nabla_x \Psi = -r_w^j \rho v, \quad \Psi_* = [2xpr_w^{2j} u_e \gamma (\gamma - 1)^{-1}]^{1/2}$$

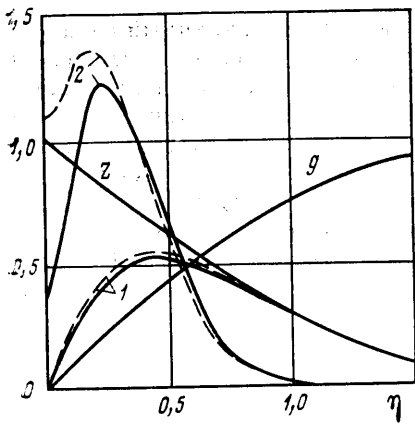
при линейном законе зависимости μ от T и $Pr = \text{const}$ являются универсальными функциями переменной Дородницына — Лиза

$$\eta = r_w^j u_e \int_0^y \rho dy \Psi_*^{-1}$$

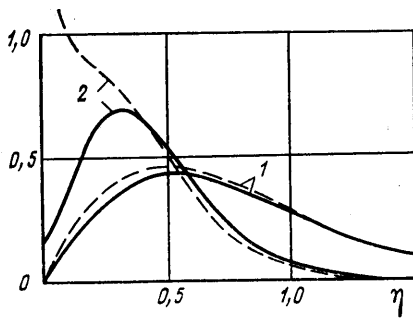
Кроме этого, при $Sc_1 = Sc_2 = \text{const}$, $Sc_i = \mu N / \rho D_{i3}$ универсальным будет и распределение относительной массовой концентрации азота $z = \chi \chi_w^{-1}$, где $\chi = c_1 + c_2$, $c_1 = m_2 n_p / 2\rho$, $c_2 = m_2 n / \rho$, m_2 — масса молекулы азота. Эти универсальные функции были найдены путем численного интегрирования соответствующей системы обыкновенных дифференциальных переменных. Функции $g(\eta)$ и $z(\eta)$ представлены на фиг. 1.

Таким образом, уравнение переноса для атомов азота, переписанное для функции $\theta(\eta) = c_1 \chi_w^{-1}$, интегрировалось при известных значениях безразмерных профилей f , g , z . Чтобы избежать особенности или неустойчивости, которые могут возникнуть при численном интегрировании уравнений, содержащих источниковый член, чья величина может меняться в очень широких пределах, использовалась конечно-разностная схема с равномерной сходимостью [13].

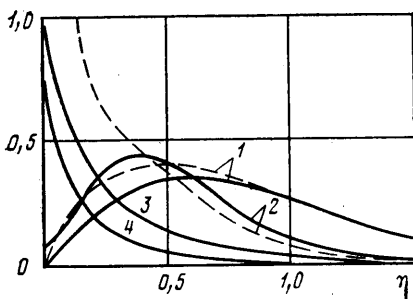
Константы скорости диссоциации азота в аргоне брались из [14], константа равновесия и время релаксации τ_{VT} брались согласно данным, приведенным в [15] на с. 42 и 35 соответственно. Радиус затупления был принят равным 10^3 см, число $M_\infty = 25$ ($u_\infty = 7,8$ км с⁻¹), $H_0/H_w = 4$, $\gamma = 5/3$, $Pr = 0,67$, $\mu = \mu_0 T T_0^{-1}$, $Sc_1 = Sc_2 = 0,5$, $\chi_w = 0,01$. Как показали результаты расчета, при $\rho_\infty \leq 10^{-7}$ г/см³ для перечисленных условий рекомбинация с относительной погрешностью $\sim 10^{-5}$ не влияет на характер распределения массовой концентрации атомов азота поперек пограничного слоя и, следова-



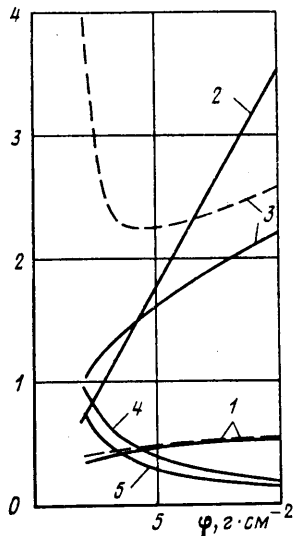
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

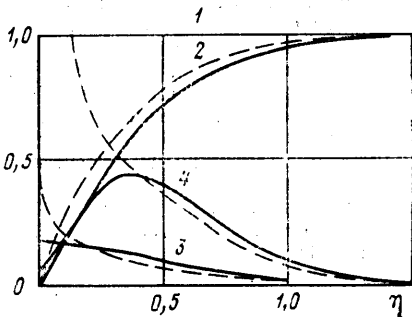
тельно, является справедливым закон бинарного подобия с критерием $\rho_{\infty}L$. Влияние рекомбинации становится существенным для $\rho_{\infty} \geq 10^{-6}$ г/см³, т. е. при $\rho_{\infty}L \geq 10^{-4}$ г/см².

На фиг. 1–3 приведены результаты расчета распределения относительной массовой концентрации атомов азота $\theta(\eta)$ и безразмерной скорости рождения этих атомов $R(\eta) = -2R_a m_2 x (\rho u_c \chi_w)^{-1}$ в зависимости от величины параметра $\rho_{\infty}L$. Сплошные кривые соответствуют расчету без учета влияния диффузии на R_a , штриховые — с учетом такого влияния. Параметр $\rho_{\infty}L$ принимали равным 10^{-3} г/см² (фиг. 1), $4 \cdot 10^{-6}$ г/см² (фиг. 2), $2 \cdot 10^{-6}$ г/см² (фиг. 3). Кривые 1 на фигурах соответствуют $\theta(\eta)$, кривые 2 — величине $0,1R(\eta)$. Кроме этого, на фиг. 3 для $\rho_{\infty}L = 2 \cdot 10^{-6}$ г/см² кривыми 3 и 4 показаны соответственно распределения по координате η величин $5\Delta^2$ и $\Delta^2 q/2$, где Δ^2 определено (2.6) и (2.12).

Режим с $\rho_{\infty}L = 2 \cdot 10^{-6}$ г/см² представляет собой случай, где значения этих величин при $\eta=0$ имеют максимальные допустимые значения с точки зрения применимости выражения (2.11) для R_a . Действительно, при $H_0/H_w = 4$, $\Delta_w^2 q_w/2 = 0,75$ и отношении $Q/kT_w = 7,6$, которое реализуется в принятых условиях, увеличенная за счет влияния диффузии экспонента в «константе» скорости диссоциации для $\eta=0$ имеет ту же величину, что и

на внешней «горячей» границе слоя. Эффект нелокальности, возникающий при $\Delta^2 q \gg 1$ (см. п. 2), не может дать большего увеличения скорости реакции. В связи с этим данные на фиг. 3, следует рассматривать лишь как качественные, поскольку здесь при $\eta=0$ выражение для R_d находится на границе области своей применимости.

Из приведенных результатов видно, что влияние диффузии на скорость диссоциации резко возрастает с уменьшением $\rho_\infty L$ и сказывается в первую очередь на величине R_d и распределении диссоциировавших атомов. Это подтверждают и данные, приведенные на фиг. 4, где кривые 1–5 показывают изменение с величиной $\varphi=10^5 \rho_\infty L$ г/см² следующих параметров: 1 – θ_{\max} ; 2 – R_w ; 3 – $(\theta'_\eta)_w$; 4 – $5\Delta_w^2$; 5 – $\Delta_w^2 q_w/2$. Пунктирные кривые соответствуют расчету θ_{\max} и $(\theta'_\eta)_w$ по «новой» кинетике диссоциации. Величина R_w для этой кинетики может быть получена по кривой 2 умножением на $\exp(\Delta_w^2 q_w^2/2)$, где $q_w=7,6$. Величины Δ^2 и $\Delta^2 q$ максимальны при $\eta=0$ (см. фиг. 3). Именно поэтому они показаны на фиг. 4. Следует отметить значительное увеличение производной $(\theta'_\eta)_w$, рассчитанной по «новой» кинетике реакции, и ее немонотонное изменение при уменьшении значения $\rho_\infty L$.



Фиг. 5

Был также рассмотрен случай, когда малая примесь азота ($\chi_\infty=0,01$) содержится в набегающем потоке с такими же параметрами, что и ранее, и полностью диссоциирует при прохождении через область течения за головной волной. Характер влияния диффузии на величину R_d и распределение $\theta(\eta)=c_1(\eta)\chi_\infty^{-1}$ здесь остается в основном тем же, если поверхность каталитическая и $\theta(0)=0$. Для $Sc_1=Sc_2=0,5$ условие на $z(\eta)=\chi(\eta)\chi_\infty^{-1}$ при $\eta=0$ имеет вид $z'_\eta=0$. На фиг. 5 в таких же обозначениях, что и ранее для $\rho_\infty L=2 \cdot 10^{-6}$ г/см² показаны: 1 – $z(\eta)$; 2 – $\theta(\eta)$; 3 – $0,1\theta'_\eta$; 4 – $0,1R(\eta)$. Для некаталитической поверхности $\theta'_\eta=0$ и решение имеет вырожденный характер: $z(\eta)=\theta(\eta)=1$.

В заключение еще раз обратимся к распределениям молекул по колебательным энергиям в течениях с конвективным [11] и диффузионным переносом частиц. Функции $F=Y/B$ для этих случаев представляются выражениями (2.9) из [11] и (2.10) из п. 2 настоящей работы. Для удобства приведем их здесь еще раз для $H_{ch}=0$, т. е. в пренебрежении влиянием комбинации

$$F_i(\varepsilon) = \exp[\varphi_i(\varepsilon)] - \frac{\kappa}{\kappa+1} \exp[\varphi_i(q)] \exp(\varepsilon-q) \quad (4.1)$$

$$\varphi_c = \frac{2\tau_{VT} \nabla u}{3} \varepsilon = \delta_c \varepsilon, \quad \varphi_D = \frac{D_{23} \tau_{VT} (\nabla_v \ln T)^2}{2N} \varepsilon^2 = \delta_D \varepsilon^2$$

Здесь величины с индексом C относятся к случаю с конвективным переносом молекул, с индексом D – к случаю диффузионного их переноса. По своему определению $\delta_i \sim \tau_{VT} \theta^{-1}$.

Скорость реакции диссоциации пропорциональна $F_i(q)$. Поэтому в соответствии с (4.1) найдем, что при одинаковых T и диффузионном и конвективном переносах скорости реакции относятся как $\exp(\delta_D q^2)/\exp(\delta_C q)$. Для $q=Q/kT=7$ и $\delta_i=0,05$ это отношение равно 8,17. Такая оценка подтверждает собой вывод п. 1 о том, что влияние движения газа на кинетику реакций сильно возбужденных молекул (пример такой реакции – диссоциация) прежде всего будет проявляться внутри пограничного слоя, где скорость реакции оказывается экспоненциально зависящей от квадрата

градиента температуры газа. Эксперименты, направленные на обнаружение влияния движения на кинетику реакций, также должны исходить из этого обстоятельства и основываться на исследовании свойств течения в пограничном слое или слое смешения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
2. Колесниченко Е. Г. Вывод гидродинамических уравнений для многоатомных и химически реагирующих газов.— Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 1, с. 40–42.
3. Колесниченко Е. Г., Лосев С. А. Кинетика релаксационных процессов в движущихся средах.— В кн.: Химия плазмы. Вып. 6. М.: Атомиздат, 1979, с. 209–229.
4. Лосев С. А. О влиянии движения газа на кинетику релаксационных процессов (Результаты теории и постановка эксперимента).— В кн.: Молекулярная газовая динамика. Ч. 3. Тр. 6-й Всес. конф. по дин. разр. газов. Новосибирск, 1979. Новосибирск, 1980, с. 2–15.
5. Герасимов Г. Я., Колесниченко Е. Г. О влиянии неравновесных эффектов на явления переноса в диссоциирующем газе.— Письма в ЖТФ, 1981, т. 7, № 16, с. 965–968.
6. Герасимов Г. Я., Колесниченко Е. Г. Явления переноса в неравновесном диссоциирующем газе.— Изв. АН СССР. МЖГ, 1983, № 5, с. 159–166.
7. Макашев Н. К. Свойства решения уравнения Больцмана при высоких энергиях поступательного движения молекул и их следствия.— Докл. АН СССР, 1981, т. 258, № 1, с. 52–56.
8. Абрамов А. А., Макашев Н. К. Нарушение равновесной кинетики высокопороговых реакций в течениях с переменной по пространству температурой газа.— Докл. АН СССР, 1982, т. 263, № 5, с. 1083–1087.
9. Макашев Н. К. Особенности релаксации сильновозбужденных молекул и связанные с ними неравновесные эффекты в газодинамике.— Докл. АН СССР, 1982, т. 264, № 1, с. 52–55.
10. Макашев Н. К. Неравновесные явления в газодинамике и сильно возбужденные молекулы.— Уч. зап. ЦАГИ, 1984, т. 15, № 2, с. 30–42.
11. Макашев Н. К. О влиянии движения газа на кинетику реакций колебательно возбужденных молекул.— Изв. АН СССР. МЖГ, 1984, № 6, с. 100–105.
12. Ван-Дайк М. Методы возмущений в механике жидкости. М.: Мир, 1967. 310 с.
13. Дулан Э., Миллер Дж., Шилдерс У. Равномерные численные методы решения задач с пограничным слоем. М.: Мир, 1983. 199 с.
14. Рей К. Химическая кинетика воздуха при высокой температуре.— В кн.: Исследование гиперзвуковых течений. М.: Мир, 1964, с. 133–149.
15. Гладков А. А., Полянский О. Ю., Агафонов В. П., Вертушкин В. К. Неравновесные физико-химические процессы в аэродинамике. М.: Машиностроение, 1972. 344 с.

Москва

Поступила в редакцию
2.IV.1984