

УДК 533.6.011.8

## НЕРАВНОВЕСНАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В ТЕЧЕНИЯХ С КОНВЕКТИВНЫМ И ДИФФУЗИОННЫМ ПЕРЕНОСОМ ЧАСТИЦ

МАКАШЕВ Н. К.

Исследуются неравновесные эффекты в кинетике термической диссоциации, происходящей в движущемся газе двухатомных молекул. Получены выражения для макроскопической скорости реакции и распределения молекул по их колебательной энергии, учитывающие влияние движения газа. Рассмотрены случаи течений с конвективным и диффузионным переносом частиц. Диссоциирующие молекулы моделируются обрезанными гармоническими осцилляторами. Описание колебательной кинетики осуществляется в рамках так называемого диффузионного приближения.

1. Термическая диссоциация двухатомных молекул принадлежит к числу реакций, энергетический порог  $Q$  которых в типичных условиях протекания химического процесса существенно превышает среднюю тепловую энергию частиц, имеющую порядок  $kT$ , где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура. Благодаря этому характерное время реакции  $\tau_c \sim \tau_{ex}(Q/kT)$  обычно намного больше времен остальных релаксационных процессов с участием поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы молекул. Здесь  $\tau$  — время между столкновениями. Существенно, что большая величина  $\tau_c$  обусловлена небольшим числом молекул, обладающих энергией порядка  $Q$ , а не малой вероятностью диссоциации таких молекул. Поэтому реакция, рассматриваемая на временах  $\theta \sim \tau_c$ , когда состав смеси существенно отличается от равновесного, в общем случае сопровождается значительным нарушением равновесного характера распределения диссоциирующих молекул по их скоростям, вращательным и колебательным энергиям. Это нарушение в свою очередь сказывается на макроскопической скорости диссоциации [1–4].

Движение газа в этих условиях также способно влиять на кинетику реакции, приводя к появлению в выражении для ее скорости значительных неравновесных поправок, зависящих от градиентов макропараметров, описывающих состояние и движение газа [5–8]. В работах [5, 6] неравновесные поправки получены в виде дополнительных слагаемых, пропорциональных пространственным производным макропараметров. Механизм влияния движения на кинетику диссоциации рассмотрен в [7, 8] в рамках лестничного механизма реакции [1, 2]. Найденные в [7, 8] выражения для неравновесной скорости диссоциации экспоненциально зависят от градиентов макропараметров и сводятся к результатам [5, 6], если эти градиенты достаточно малы. Подробнее об этом см. [7].

В работах [7, 8] рассматривались течения газовых смесей, где диссоциирующие молекулы составляют малую примесь в одноатомном инертном газе. Однако существенно более интересным является случай, когда концентрация диссоциирующих молекул имеет конечную величину. В связи с этим далее исследуется неравновесная диссоциация в движущемся газе двухатомных молекул. Предполагается, что характерное время течения  $\theta$  порядка  $\tau_c$  и много больше остальных времен релаксации. Для простоты пренебрегается возмущениями равновесных распределений по скоростям и вращениям. Неравновесное распределение диссоциирующих молекул по колебательным уровням получено в предположении, что молекулы — обрезанные гармонические осцилляторы — диссоциируют с верхнего колебательного уровня. Колебательная кинетика описывается в рамках диффузионного приближения [1, 2], поскольку, как показано в [7, 8], влияние движения на скорость диссоциации при условии, что реакция не является замороженной, возможно при температурах  $T > E_1/k$ , где  $E_1$  — колебательный квант.

Строго говоря, рассмотрение кинетики диссоциации должно основываться на учете ангармонизма молекул, существенного для верхних колебательных уровней. Поэтому приближение гармонического осциллятора является достаточно грубым. Однако оно позволяет качественно верно описать особенности влияния движения газа на кинетику диссоциации. Кроме того, указанное приближение, как можно

показать, дает «верхнюю» оценку такого влияния. В результате в сочетании с рассмотрением случая диссоциации в газе двухатомных молекул модель обрезанных гармонических осцилляторов позволяет достаточно просто выявить ситуации, где влияние движения на реакцию может быть зарегистрировано экспериментально.

2. Получим уравнения для распределения диссоциирующих двухатомных молекул по их колебательным энергиям, начав рассмотрение с пространственно однородного случая. Переход к пространственно неоднородным течениям не изменяет кинетических составляющих этих уравнений.

В приближении одноквантовых переходов эволюция числовой плотности молекул на  $\alpha$ -м колебательном уровне  $N_\alpha$  описывается выражением

$$\frac{\partial N_\alpha}{\partial t} = \sum_{\gamma} (a_{\alpha\pm 1\alpha}^{\gamma\mp 1\gamma} N_{\alpha\pm 1} N_{\gamma\mp 1} - a_{\alpha\alpha\pm 1}^{\gamma\mp 1\gamma} N_\alpha N_\gamma) + N_{\alpha\pm 1} \sum_i a_{\alpha\pm 1\alpha}^{(i)} n_i - N_\alpha \sum_i a_{\alpha\alpha\pm 1}^{(i)} n_i \quad (2.1)$$

Здесь  $a_{\alpha\pm 1\alpha}^{\gamma\mp 1\gamma}$  и  $a_{\alpha\alpha\pm 1}^{(i)}$  — константы скоростей колебательно-колебательных ( $V-V$ ) и колебательно-поступательных ( $V-T$ ) обменов, обладающие свойствами [1, 2]

$$a_{\alpha+1\alpha}^{\gamma-1\gamma} = (\alpha+1)\gamma a_{10}^{01}, \quad a_{\alpha-1\alpha}^{\gamma+1\gamma} = \alpha(\gamma+1) a_{01}^{10}$$

$$a_{\alpha+1\alpha}^{(i)} = (\alpha+1) a_{10}^{(i)}, \quad a_{\alpha-1\alpha}^{(i)} = \alpha a_{01}^{(i)}$$

$$a_{10}^{01} = a_{01}^{10}, \quad a_{10}^{(i)} = a_{01}^{(i)} \exp(E_i/kT)$$

$n_i$  — числовая плотность молекул или атомов (в частности, далее  $n_1$  и  $n_2$  — это числовые плотности диссоциировавших атомов и двухатомных диссоциирующих молекул соответственно),  $\alpha=0, 1, \dots$ ,  $\beta$  — номер уровня; энергия  $\beta$ -го уровня  $E_\beta = \beta E_1 = Q$ .

В интервале высоких температур  $T > E_1/k$  перейдем в уравнениях (2.1) после суммирования по  $\gamma$  к диффузионному приближению, считая, что  $n_2 Y(E) dE$  — число молекул с колебательной энергией  $E$  в интервале  $dE$ . В результате получим

$$\frac{\partial n_2 Y}{\partial t} = \frac{n_2}{\tau_0} \frac{\partial}{\partial E} \left[ E \left( Y + kT_0 \frac{\partial Y}{\partial E} \right) \right] \quad (2.2)$$

Входящие в (2.2) эффективное время релаксации  $\tau_0$  и температура  $T_0$  определены следующим образом:

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{1}{\tau_{VV}} + \frac{1}{\tau_{VT}}, \quad \frac{kT_0}{\tau_0} = \frac{E_V}{\tau_{VV}} + \frac{kT}{\tau_{VT}} \quad (2.3)$$

$$\frac{1}{\tau_{VV}} = a_{10}^{01} n_2, \quad \frac{1}{\tau_{VT}} = \frac{E_1}{kT} \sum_i a_{10}^{(i)} n_i, \quad E_V = \int_0^Q EY dE$$

Здесь  $E_V$  — средняя колебательная энергия молекулы,  $\tau_{VT}$  — время колебательной релаксации,  $\tau_{VV}$  — время, определяющее интенсивность  $V-V$ -обменов.

Распределение молекул по колебательным энергиям согласно своему определению и в силу предположения о диссоциации с верхнего колебательного уровня удовлетворяет условиям

$$\int_0^Q Y dE = 1 \quad (2.4)$$

$$\frac{n_2}{\tau_0} \left[ E \left( Y + kT_0 \frac{\partial Y}{\partial E} \right) \right] \Big|_{E=Q} = R_d = K_d n n_2 E_1 [B(Q)H - Y(Q)] \quad (2.5)$$

Соотношение (2.5) выражает равенство потока молекул по колебательному спектру, вычисленного при  $E=Q$ , и макроскопической скорости реакции. В (2.5) использованы обозначения:  $B(E)$  — удовлетворяющее условию (2.4) распределение Больцмана при температуре  $T$ ;  $H = (n_1^2/n_2)(n_2/n_1^2)_{eq}$ , индексом eq обозначено локально равновесное значение отношения  $n_2/n_1^2$ ;  $K_d n = \sum K_d^{(i)} n_i$ ,  $n = \sum n_i$ ,  $K_d^{(i)}$  — константа скорости диссоциации молекул с энергией  $E=Q$  в столкновениях с частицами сорта  $i$ .

После интегрирования (2.2) по  $E$  с весами 1 и  $E$  с учетом (2.4) и (2.5) получаются уравнения, описывающие изменения  $n_2$  и  $E_V$ . В главном приближении эти уравнения имеют вид

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = R_d, \quad \frac{\partial E_V}{\partial t} = \frac{kT - E_V}{\tau_{VT}} + \frac{Q - E_V}{n_2} R_d \quad (2.6)$$

Проанализируем полученные выражения. Если молекулы являются малой примесью в одноатомном газе-разбавителе и  $\tau_{VV} \gg \tau_{VT}$ , то из (2.3) имеем  $\tau_0 \approx \tau_{VT}$  и  $T_0 \approx T$ . В этом случае приходим к ситуации, рассмотренной в [7, 8], где распределение по  $E$  формировалось за счет  $V-T$ -переходов. Если  $\tau_{VV} \ll \tau_{VT}$ , то  $\tau_0 \approx \tau_{VV}$  и  $kT_0 \approx E_V$ . Здесь основной вклад в формирование распределения по  $E$  дают  $V-V$ -переходы, в результате чего на временах  $\theta \gg \tau_{VV}$  населенность верхнего колебательного уровня  $N_\beta \approx n_2 Y(Q) E_1$  и константа скорости диссоциации  $K_d Y(Q) E_1$  оказываются зависящими в основном от колебательной температуры  $T_V = E_V/k$  [2]. Однако для очень высоких температур, представляющих интерес для исследования влияния движения на кинетику диссоциации, времена  $\tau_{VV}$  и  $\tau_{VT}$  могут быть близкими по величине. Поэтому здесь оба процесса релаксации должны быть существенны при определении  $Y(Q)$  и макроскопической скорости реакции.

Так как  $E_V \sim kT$ , а  $Q \gg kT$  в типичных условиях протекания реакции диссоциации, из второго уравнения (2.6) следует известный факт изменения колебательной энергии молекул за счет влияния реакции на квазистационарной стадии процесса  $\theta \sim \tau_c \gg \tau_{VT}$  [9, 10]. Действительно, пренебрегая левой частью второго уравнения (2.6) и величиной  $E_V$  по сравнению с  $Q$ , будем иметь

$$E_V \approx kT \left( 1 + \frac{Q}{kT} \frac{R_d}{\tau_{VT} n_2} \right), \quad \left| \frac{R_d}{n_2} \right| \sim \frac{1}{\tau_c} \sim \frac{1}{\theta}$$

Малость отношения  $\tau_{VT}/\theta$  в значительной степени может компенсироваться большой величиной  $Q/kT$ , из-за чего отличие  $E_V$  от  $kT$  может быть заметным. Как будет видно из дальнейшего, этот факт важен для исследуемых в работе неравновесных эффектов в кинетике диссоциации движущегося газа.

3. Рассмотрим пространственно неоднородные течения диссоциирующего газа. Для течений с конвективным переносом молекул уравнение для  $Y$  имеет вид

$$\frac{1}{n_2} \frac{dn_2}{dt} Y + \frac{DY}{Dt} = \frac{1}{\tau_0} \frac{\partial}{\partial E} \left[ E \left( Y + kT_0 \frac{\partial Y}{\partial E} \right) \right] \quad (3.1)$$

$$\frac{dn_2}{dt} \equiv \frac{\partial n_2}{\partial t} + \nabla n_2 u = R_d, \quad \frac{dY}{Dt} \equiv \frac{\partial Y}{\partial t} + u \nabla Y$$

Здесь и далее  $u$  — скорость газа.

Можно заметить, что задача (3.1), (2.4), (2.5) формально аналогична решаемой в [7], с той лишь разницей, что в ее постановку входят не  $\tau_{VT}$  и  $T$ , а эффективные время релаксации  $\tau_0$  и температура  $T_0$ . Поэтому воспользуемся такими же, как и в [7], приемами решения.

От распределения  $Y(E)$  перейдем к функции  $F(E) = Y(E)/B_0(E)$ , где  $B_0(E)$  — больцмановское распределение при температуре  $T_0$ , определенной согласно (2.3). Величина  $E_V$  в этом определении удовлетворяет урав-

нению

$$\frac{DE_V}{Dt} = \frac{kT - E_V}{\tau_{VT}} + \frac{Q - E_V}{n_2} R_d \quad (3.2)$$

В результате для диапазона энергий  $E \gg kT_0$  получим уравнение

$$\left( \frac{R_d}{n_2} + \varepsilon_0 \frac{D \ln T_0}{Dt} \right) F + \frac{DF}{Dt} = \frac{\varepsilon_0}{\tau_0} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_0^2} - \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_0} \right) \quad (3.3)$$

где  $\varepsilon_0 = E/kT_0 \gg 1$ . Полагая  $\tau_0 \ll \tau_c \sim \theta \sim |D \ln T_0 / Dt|^{-1}$  и следуя [7], найдем решение уравнения (3.3), удовлетворяющее условиям (2.4), (2.5), а также выражение для макроскопической скорости реакции

$$F = \exp(\Delta_0 \varepsilon_0) + \frac{\varkappa}{\varkappa + 1} \left[ \frac{B(Q)}{B_0(Q)} H - \exp(\Delta_0 q_0) \right] \exp(\varepsilon_0 - q_0) \quad (3.4)$$

$$R_d = K_d n n_2 \frac{E_1}{kT} \frac{1}{\varkappa + 1} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \left[ H - \frac{B_0(Q)}{B(Q)} \exp(\Delta_0 q_0) \right]$$

$$\Delta_0 = -\tau_0 \frac{D \ln T_0}{Dt} \ll 1, \quad q_0 = \frac{Q}{kT_0} \gg 1, \quad \varkappa = \frac{K_d n E_1 \tau_0}{Q}$$

Из (3.4) видно, что движение газа приводит к заметному изменению населенностей верхних колебательных уровней и скорости реакции, если  $|\Delta_0 q_0| \gg 1$ . Увеличение масштаба течения уменьшает этот эффект. В частности, если при этом  $|\Delta_0 q_0| \ll 1$ , то с помощью разложения  $\exp(\Delta_0 q_0)$  по степеням  $\Delta_0 q_0$  можно получить неравновесные поправки к  $R_d$ , пропорциональные  $\nabla u$  [5].

Механизм влияния движения на величину  $R_d$  в данном случае аналогичен рассмотренному в [7]. Однако здесь значительно более важным фактором является изменение средней колебательной энергии молекул под действием реакции, что учитывается множителем  $B_0(Q)/B(Q)$ .

Действительно, в том случае, когда рекомбинацией можно пренебречь, положив  $H=0$ , из (3.4) находим

$$Y(Q) = \frac{B(Q)}{\varkappa + 1} \frac{B_0(Q)}{B(Q)} \exp(\Delta_0 q_0)$$

$$R_d = -K_d n n_2 \frac{E_1}{kT} \frac{1}{\varkappa + 1} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \frac{B_0(Q)}{B(Q)} \exp(\Delta_0 q_0)$$

Последние множители справа в этих выражениях учитывают влияние движения, сопровождаемое изменением  $T_0$ , предпоследние — влияние изменения  $T_0$  по отношению к  $T$  под действием реакции. С помощью (2.3) и (3.2) можно получить оценку

$$T_0 = T \left[ 1 + O\left( q_0 \frac{\tau_{VT}}{\tau_{VT} + \tau_{VV}} \frac{\tau_{VT}}{\theta} \right) \right] \quad (3.5)$$

согласно которой отношение  $B_0(Q)/B(Q) \approx \exp[q_0(T_0 - T)/T]$  значительно больше отличается от единицы, чем  $\exp(\Delta_0 q_0)$ , так как при  $\tau_{VT} \gg \tau_{VV}$  имеем

$$\left| q_0 \frac{T_0 - T}{T} \right| \sim q_0^2 \frac{\tau_0}{\theta} \frac{\tau_{VT}}{\tau_{VV}} \gg |q_0 \Delta_0| \sim q_0 \frac{\tau_0}{\theta} \quad (3.6)$$

Перейдем к рассмотрению течений типа пограничного слоя или слоя смешения, где конечный вклад в перенос молекул вносит диффузия. Предположим, что сечения упругих столкновений, испытываемых двухатомными молекулами, много больше сечений неупругих процессов и не зависят от степени возбуждения частиц. В этом случае для диффузионного потока молекул с колебательной энергией  $E_\alpha$ , согласно обобщенному приближе-

нию Эйкена [11], можно записать

$$j_\alpha = j_2 N_\alpha / n_2 - D n_2 \nabla (N_\alpha / n_2) \quad (3.7)$$

Здесь  $j_2$  — диффузионный поток молекул в рассматриваемой смеси газов, рассчитанный без учета внутренних степеней свободы частиц,  $D$  — коэффициент самодиффузии молекул. Если смесь состоит только из молекул и диссоциированных атомов, то в первом приближении из разложения по полиномам Сонина имеем

$$D = (9kT/8m_2) [3n_2 \Omega_{22}^{(11)} + 2n_1 \Omega_{12}^{(11)}]^{-1}$$

где  $m_2$  — масса молекулы, а интегралы  $\Omega_{ij}^{(lr)}$  определены в [12].

Для течений, где  $\tau_0 \ll \theta$ , и молекул с энергией  $E_\alpha \gg kT_0$  можно показать, что второе слагаемое справа в (3.7) много больше первого. Поэтому, переходя к диффузионному описанию колебательной кинетики, уравнение для  $Y(E)$  при  $E \gg kT_0$  с учетом (3.7) в главном приближении запишем в виде

$$-D \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} = \frac{1}{\tau_0} \frac{\partial}{\partial E} \left[ E \left( Y + kT_0 \frac{\partial Y}{\partial E} \right) \right] \quad (3.8)$$

где  $y$  — нормальная координата в пограничном слое или слое смешения. Величины  $n_2$  и  $E_v$  удовлетворяют уравнениям

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_2 u}{\partial x} + \frac{\partial n_2 v}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial y} j_{2v} &= R_d \\ u \frac{\partial E_v}{\partial x} + v \frac{\partial E_v}{\partial y} - \frac{1}{n_2} \frac{\partial}{\partial y} D n_2 \frac{\partial E_v}{\partial y} + \frac{j_{2v}}{n_2} \frac{\partial E_v}{\partial y} &= \frac{kT - E_v}{\tau_{vT}} + \frac{Q - E_v}{n_2} R_d \end{aligned} \quad (3.9)$$

в которых  $u$  и  $v$  — тангенциальная и нормальная составляющие скорости газа,  $x$  — тангенциальная координата.

Предположим, что  $1 \ll q_0 = Q/kT_0 \ll \Delta_D^{-2}$ ,  $\Delta_D^2 = \tau_0 D (\partial \ln T_0 / \partial y)^2 \sim \tau_0 / \theta \ll 1$ . Тогда решение задачи (3.8), (2.4), (2.5) получается аналогично [8]. В главном приближении для  $F(E) = Y(E)/B_0(E)$  и  $R_d$  находим

$$\begin{aligned} F &= \exp\left(\frac{\Delta_D^2 \varepsilon_0^2}{2}\right) + \frac{\kappa}{\kappa+1} \left[ \frac{B(Q)}{B_0(Q)} H - \exp\left(\frac{\Delta_D^2 q_0^2}{2}\right) \right] \exp(\varepsilon_0 - q_0) \\ R_d &= K_d n_2 \frac{E_1}{kT} \frac{1}{\kappa+1} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \left[ H - \frac{B_0(Q)}{B(Q)} \exp\left(\frac{\Delta_D^2 q_0^2}{2}\right) \right] \end{aligned} \quad (3.10)$$

Здесь использованы те же обозначения, что и в (3.4).

Механизм влияния движения на кинетику диссоциации в данном случае аналогичен рассмотренному в [8] и связан с диффузией колебательно-возбужденных молекул в сторону уменьшения эффективной температуры  $T_0$ . Конечная скорость релаксации таких молекул приводит к перезаселению верхних колебательных уровней и соответственно к увеличению скорости диссоциации. Это обстоятельство учитывается с помощью множителя  $\exp(\Delta_D^2 q_0^2 / 2)$  в выражении для скорости реакции диссоциации.

Отметим, что, как и в случае, рассмотренном в работе [8], где диссоциирующие молекулы составляли малую примесь в одноатомном инертном газе, влияние движения газа в пограничном слое на населенность верхних колебательных уровней и скорость диссоциации намного сильнее, чем в течениях с конвективным переносом частиц. Величина  $q_0$ , при которой такое влияние имеет место, согласно (3.10), сравнима с  $\Delta_D^{-1} \sim (\theta/\tau_0)^{1/2}$  и намного меньше соответствующего значения  $q_0 \sim \theta/\tau_0$  для течений с конвективным переносом молекул. Благодаря этому влияние движения на величину  $R_d$  здесь сравнимо с влиянием изменения  $E_v$  из-за реакции. Действительно, так как в силу (3.9) оценка (3.5) справедлива, то вместо (3.6) можно

записать

$$\left| q_0 \frac{T_0 - T}{T} \right| \sim q_0^2 \frac{\tau_0}{\theta} \frac{\tau_{VT}}{\tau_{VV}} \sim q_0^2 \Delta_D^2, \quad \tau_{VT} \sim \tau_{VV} \quad (3.14)$$

Отсюда следует, что отношение  $B_0(Q)/B(Q)$  и множитель  $\exp(\Delta_D^2 q_0^2/2)$  при  $\tau_{VT} \sim \tau_{VV}$  могут приводить к сравнимым изменениям величины  $R_d$ .

Выражения (3.10) могут быть упрощены с учетом того, что в уравнении для  $E_V$  при  $\tau_{VT} \ll \tau_C \sim \theta$  левая часть много меньше остальных членов. В результате при  $\tau_{VV} \sim \tau_{VT} \sim \tau_0$  и  $\Delta_D^2 q_0^2 \sim 1$  в соответствии с определением  $T_0$  находим

$$T_0 = T \left[ 1 + \frac{Q}{kT} \frac{\tau_0}{\tau_{VV}} \frac{\tau_{VT} R_d}{n_2} + O \left( \frac{\tau_0}{\tau_{VV}} \frac{\tau_{VT} R_d}{n_2} \right) \right] \approx T \quad (3.12)$$

С помощью (3.12) в главном приближении получаем выражения для отношения  $B_0(Q)/B(Q)$  и множителя  $\exp(\Delta_D^2 q_0^2/2)$ , описывающих влияния реакции и диффузии на величину  $R_d$

$$\begin{aligned} \frac{B_0(Q)}{B(Q)} &\approx \exp \left[ \left( \frac{Q}{kT} \right)^2 \frac{\tau_0}{\tau_{VV}} \frac{\tau_{VT} R_d}{n_2} \right] \\ \exp \left( \frac{\Delta_D^2 q_0^2}{2} \right) &\approx \exp \left[ \left( \frac{Q}{kT} \right)^2 \frac{\tau_0 D}{2} \left( \frac{\partial \ln T_0}{\partial y} \right)^2 \right] \\ \frac{\partial \ln T_0}{\partial y} &\approx \left[ 1 + \left( \frac{Q}{kT} \right)^2 \frac{\tau_0}{\tau_{VV}} \frac{\tau_{VT} R_d}{n_2} \right] \frac{\partial \ln T}{\partial y} \end{aligned}$$

Эти соотношения необходимо подставить в выражение для  $R_d$ , после чего выясняется, что это выражение превращается в трансцендентное уравнение для скорости реакции  $R_d$ , где параметрами являются медленные газодинамические переменные  $n_1, n_2, T$  и  $(\partial T/\partial y)^2$ , а неизвестной величиной —  $R_d$ . Очевидно, это обстоятельство значительно усложняет алгоритм получения численных решений соответствующих газодинамических задач. Поэтому может оказаться целесообразным использование упрощенных выражений для  $R_d$  с включением в систему решаемых уравнений уравнения для  $E_V$ .

4. Полученные выше и в [7, 8] результаты указывают на то, что предпочтительными с точки зрения исследования влияния движения на кинетику диссоциации двухатомных молекул являются течения типа пограничного слоя или слоя смешения при ограниченных значениях числа Рейнольдса. Диапазон значений этого числа, в котором может использоваться выражение (3.10) для  $R_d$ , приведен в [8]. При больших значениях числа Рейнольдса неравновесные эффекты в кинетике диссоциации ослабевают, так как тогда  $\Delta_D^2 q_0^2 \ll 1$ . При меньших значениях расчет должен основываться на решении исходного уравнения для  $Y$ , поскольку при этом несправедливо выражение (3.10) для  $F$ .

Характер влияния связанных с движением неравновесных эффектов в кинетике диссоциации на свойства течения диссоциирующего газа в окрестности критической точки затупленного тела можно представить, основываясь на результатах работы [8]. В случае каталитической поверхности это влияние, видимо, максимально, поскольку в течении присутствуют рекомбинировавшие на поверхности молекулы. Увеличение скорости их диссоциации в силу диффузии колебательно-возбужденных молекул в сторону холодной каталитической поверхности приводит к более значительному градиенту концентрации диссоциировавших атомов у поверхности и, следовательно, к большей величине химической составляющей теплового потока. Обнаружить этот эффект, видимо, можно, сравнивая между собой результаты измерения и расчета теплового потока к поверхности в точке затупления. Коэффициент каталитичности поверхности (или вероятность рекомбинации атомов) должен быть определен независимо, поскольку различие в величинах теплового потока можно в принципе отнести к разным значениям этого коэффициента.

Следует заметить, что на практике расчеты обтекания тел диссоциированным газом обычно проводят не только без учета влияния движения

на кинетику диссоциации, но и без учета колебательной неравновесности, вызванной реакцией и описываемой множителем  $B_0(Q)/B(Q)$ . При этом для  $R_d$  используется выражение

$$R_d = K_d n_2 \frac{E_1}{kT} \frac{1}{\kappa+1} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) (H-1) = n_2 (H-1) \sum_i K_f^{(i)}(T) n_i$$

а входящие в него константы скорости диссоциации молекул в столкновениях с различными частицами, т. е.  $K_f^{(i)}(T)$ , берутся из данных эксперимента. Наблюдаемое соответствие между данными расчетов и экспериментов помимо неопределенности в значениях коэффициента каталитичности и констант скоростей реакций можно, видимо, отнести к влиянию движения (в данном случае — диффузии) и связанной с реакцией колебательной неравновесности на  $R_d$  противоположным и в силу (3.11) сравнимым образом. Именно диффузия увеличивает скорость реакции, а уменьшение  $E_v$  из-за реакции снижает эту скорость.

Указанное обстоятельство, конечно, затрудняет экспериментальное исследование влияния движения на кинетику диссоциации, однако не делает его менее актуальным, поскольку более детальное понимание механизма реакции позволяет с большей уверенностью проводить соответствующие расчеты и интерпретировать результаты экспериментов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970. 455 с.
2. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
3. Сафарян М. Н., Ступоченко Е. В., Пручкина Н. М. Учет взаимодействия колебания и вращения молекулы в диффузионной теории термического распада двухатомных молекул. Теор. и эксперим. химия, 1969, т. 5, в. 2, с. 173—182.
4. Koura K. Nonequilibrium velocity distribution and dissociation rate in dissociation of diatomic molecules. — J. Chem. Phys., 1976, v. 64, № 9, p. 3784—3790.
5. Колесниченко Е. Г., Лосев С. А. Кинетика релаксационных процессов в движущихся средах. — В сб.: Химия плазмы. Вып. 6. М.: Атомиздат, 1979, с. 209—229.
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. О влиянии движения газа на кинетику реакций колебательно-возбужденных молекул. — Изв. АН СССР. МЖГ, 1984, № 6, с. 100—105.
8. Макашев Н. К., Провоторов В. П. Неравновесная диссоциация двухатомных молекул в пограничном слое. — Изв. АН СССР. МЖГ, 1985, № 1, с. 161—170.
9. Кузнецов Н. М. Взаимосвязь процессов колебательной релаксации и диссоциации двухатомных молекул. — Докл. АН СССР, 1965, т. 164, № 5, с. 1097—1100.
10. Осипов А. И. Термическая диссоциация двухатомных молекул при высоких температурах. — Теор. и эксперим. химия, 1966, т. 2, № 5, с. 649—657.
11. Галкин В. С., Коган М. Н., Макашев Н. К. Обобщенный метод Чепмена — Энскога. Ч. 1. Уравнения неравновесной газовой динамики. — Уч. зап. ЦАГИ, 1974, т. 5, № 5, с. 66—76.
12. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976. 554 с.

Москва

Поступила в редакцию  
5.XI.1984