

УДК 533.7

КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕНОСА ДИССОЦИИРУЮЩЕГО ГАЗА

ЛЕБЕДЬ И. В.

Вычисление коэффициентов переноса диссоциирующего газа связано с принципиальными трудностями, возникающими при строгом учете внутренних степеней свободы молекул. При практических расчетах широко используется аппроксимация работы [1], в рамках которой полностью пренебрегается зависимостью скорости диффузии молекулы от ее внутреннего состояния. При этом выражения для тензора напряжений и скоростей диффузии совпадают с соответствующими выражениями для смеси бесструктурных частиц; в выражении для теплового потока диффузионный перенос внутренней энергии учитывается лишь приближенно.

В настоящей работе аналитические выражения для скоростей диффузии, теплового потока и тензора напряжений получены без введения упрощающих предположений. Методика расчета базируется на результатах работы [2], в которой представлен приближенный метод расчета коэффициентов переноса многокомпонентной смеси бесструктурных частиц, и [3], в которой рассчитываются коэффициенты переноса вращательно возбужденного газа. Проводится анализ полученных соотношений и сравнение их с имеющимися результатами, дается оценка их точности. Замкнутая система уравнений газовой динамики представлена для ряда практически важных случаев.

Рассмотрим диссоциирующий газ, состоящий из атомов и гомоядерных двухатомных молекул. Следуя общепринятым представлениям, отождествим совокупность молекул, находящихся в i -м квантовом состоянии ($i = 1, 2, \dots, \infty$), с газом i -го сорта. Пусть $i=0$ отвечает атомной компоненте. Запишем полуклассическую систему кинетических уравнений для функции распределения частиц i -го сорта $f_i(t, \mathbf{x}, \xi^i)$ в виде

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \xi^i \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{x}} = I_i^e + I_i^i + I_i^d \quad (1)$$

где I_i^e — интегралы столкновений, отвечающие упругому взаимодействию частиц, I_i^i — совокупность интегралов столкновений, ответственных за неупругие $R-R$, $R-T$, $V-V$, $V-T$, $V-R-T$ -процессы, I_i^d — диссоциативные интегралы столкновений. Первая попытка построения I_i^d была предпринята в [1], где I_i^d конструировался по аналогии с обычным бальцмановским интегралом столкновений при условии, что в равновесном состоянии должен выполняться закон действующих масс. Вопросы, связанные со строгим обоснованием формы записи I_i^d , обсуждаются в [4, 5]. Для целей, преследуемых в настоящей работе, форма записи диссоциативных интегралов значения не имеет.

Рассмотрим случай, когда $\tau \sim \tau_d \gg \tau_T$, где τ — характерное время течения, τ_T — характерное время свободного пробега в газе, τ_d — характерное время реакции диссоциации. Строгие ограничения на характерные времена неупругих процессов τ_Q ($Q=R-R, R-T, V-V, V-T, V-R-T$) накладываться не будут, т. е. $\tau \geq \tau_Q \geq \tau_T$. Случай, когда какое-либо из времен, например $\tau_{V-T} \sim \tau_T$, будет отвечать так называемому равновесному обмену поступательной и колебательной энергией, случай $\tau_{V-T} \sim \tau$ — релаксационному. На первом этапе ограничимся рассмотрением релаксационного случая, когда вся совокупность времен $\tau_Q \sim \tau$. Проблема перехода к равновесному пределу будет рассмотрена ниже.

На гидродинамической стадии описания решение системы кинетических уравнений ищется в виде асимптотического ряда по малому параметру τ_r/τ . После исключения в соответствии с методом Чепмена — Энскога производных по времени, уравнение для поправки первого порядка $\varphi_i^{(1)}$ к функции нулевого приближения $f_i^{(0)}$ примет вид [6]

$$\begin{aligned}
 & f_i^{(0)} \left[\left(\frac{m_i c^{i2}}{2kT} - \frac{5}{2} \right) c_r^i \frac{\partial \ln kT}{\partial x_r} + \frac{m_i}{kT} \left(c_r^i c_s^i - \frac{1}{3} c^{i2} \delta_{rs} \right) \times \right. \\
 & \left. \times \frac{\partial u_r}{\partial x_s} + c_r^i \frac{n}{n_i} d_r^i + \frac{R_i}{n_i} - \frac{1}{nkT} \left(\frac{m_i c^{i2}}{3kT} - 1 \right) \Sigma E_i R_i \right] - \\
 & - I_i^i(f^{(0)}, f^{(0)}) - I_i^d(f^{(0)}, f^{(0)}) = I_i^e(f^{(0)}, f^{(0)}) \varphi^{(1)} \\
 R_i = & \int [I_i^i(f^{(0)}, f^{(0)}) + I_i^d(f^{(0)}, f^{(0)})] d\xi^i, \quad I_i^e(f^{(0)}, f^{(0)}) \varphi^{(1)} = \sum_j \int f_i^{(0)} f_j^{(0)} \\
 & [\varphi_i^{(1)'} + \varphi_j^{(1)'} - \varphi_i^{(1)} - \varphi_j^{(1)}] P_{ij}^e v b db d\epsilon d\xi^j, \quad f_i^{(0)} = n_i \left(\frac{m_i}{2\pi kT} \right)^{3/2} \times \\
 & \times \exp \left[- \frac{m_i c^{i2}}{2kT} \right]. \quad (2)
 \end{aligned}$$

Здесь P_{ij}^e — вероятность на одно столкновение упругого взаимодействия i -й и j -й частиц, b , ϵ , v — прицельный параметр, азимутальный угол и скорость относительного движения пары, $c^i = \xi^i - \mathbf{u}$; \mathbf{u} и T — гидродинамическая скорость и температура газа, определяемая по кинетической энергии частиц, n_i — локальная плотность частиц i -го сорта, $n_0 = n_a$, $\sum_{i=1} n_i = n_m$,

$n = n_a + n_m$, $m_0 = m_a$ — масса атома, $m_i = m_m$ ($i=1, 2, \dots, \infty$) — масса молекулы, k — постоянная Больцмана, E_i ($i=1, 2, \dots, \infty$) — энергия колебательно-вращательного уровня молекулы. Если отсчитывать энергию молекулы от уровня $-U_0$ — энергия диссоциации, то энергия атома $E_0 = 0$. В настоящей работе, как и в [1], энергия молекулы отсчитывается от нулевого уровня, при этом $E_0 = U_0/2$.

Наибольшие сложности при определении $\varphi_i^{(1)}$ из (2) возникают в связи с зависимостью вектора диффузионной термодинамической силы d_r^i от внутреннего состояния молекулы, чем, по существу пренебрегается в [1]. Заметим, что набор векторов d_r^i не является линейно независимым в силу

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=0}^{\infty} d_r^i = d_r^0 + \sum_{i=1}^{\infty} d_r^i = d_r^a + d_r^m = 0, \quad d_r^i = \frac{\partial}{\partial x_r} \left(\frac{n_i}{n} \right) + \\
 + \left(\frac{n_i}{n} - \frac{m_i n_i}{m_e n} \right) \frac{\partial \ln p}{\partial x_r}
 \end{aligned}$$

Следуя [2], перейдем от d_r^a и d_r^m к некоторому набору $D_r^{(p)}$, используя в качестве элементов матрицы перехода ортонормированные полиномы Вальдмана — Трюбенбахера $P_j^{(p)}$

$$\begin{aligned}
 \frac{n}{n_j} d_r^0 = \sum_{p=0}^1 \frac{m_j}{m_e} P_j^{(p)} D_r^{(p)}, \quad j=a, m \\
 P_j^{(p)} = \sum_{k=0}^p \alpha_k m_j^k, \quad P_j^{(0)} = 1, \quad P_j^{(1)} = \frac{m_j - \langle m \rangle}{(\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2)^{1/2}} \\
 \langle m^k \rangle = \frac{1}{m_e n} \sum_j m_j^{k+1} n_j, \quad m_e = \frac{m_a n_a + m_m n_m}{n_a + n_m}
 \end{aligned} \quad (3)$$

Тогда в силу $d_r^a + d_r^m = 0$ имеем $D_r^{(0)} = 0$.

Следуя [3], преобразуем набор молекулярных векторов d_r^i ($i=1, 2, \dots, \dots, \infty$) к некоторому набору $\Phi_s^{(p)}$, используя в качестве элементов матрицы перехода ортогональные полиномы Вальдмана — Триубенбахера $\Gamma_i^{(p)}$

$$\frac{n}{n_i} d_r^i = \sum_{p=0}^{\infty} \Gamma_i^{(p)} \Phi_r^{(p)}, \quad i=1, 2, \dots, \infty \quad (4)$$

$$\Gamma_i^{(p)} = \sum_{m=0}^p \beta_m E_i^m, \quad \Gamma_i^{(0)} = 1, \quad \Gamma_i^{(1)} = \frac{E_i - \langle E \rangle}{kT}, \quad \langle E^k \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} E_i^k \frac{n_i}{n_m}$$

Тогда оператор $\Phi_r^{(0)} = d_r^m n / n_m$ окажется пропорциональным оператору $D_r^{(1)}$: $\Phi_r^{(0)} = (m_m / m_e) P_m^{(1)} D_r^{(1)}$ и набор операторов $D_r^{(1)}, \Phi_r^{(i)}$ ($i=1, 2, \dots, \infty$) станет линейно независимым.

В соответствии с идеологией метода Чепмена — Энскога будем искать общее решение (2) в виде суммы частного решения и общего решения однородного интегрального уравнения. При этом произвольные постоянные, содержащиеся в общем решении, выбираются так, чтобы $\Phi_i^{(1)}$ не давали вклада в n , u и T . Учитывая результаты работ [2, 3], а также (3), (4), представим общее решение (2) в виде

$$\begin{aligned} \Phi_i^{(1)} = & -\frac{1}{n} A^i \frac{m_i}{m_e} c_r^i \frac{\partial \ln kT}{\partial x_r} - \frac{1}{n} B^i \frac{m_i}{m_e} \left(c_r^i c_e^i - \frac{1}{3} c^{i2} \delta_{re} \right) \frac{\partial u_r}{\partial x_e} + \\ & + A^{i(1)} \frac{m_i}{m_e} c_r^i D_r^{(1)} + \sum_{p=1}^{\infty} F^{i(p)} c_r^i \Phi_r^{(p)} + G^i \end{aligned} \quad (5)$$

На искомые коэффициенты $A^i, A^{i(1)}, F^{i(p)}, B^i, G^i$ ($F^{0(p)} = 0, p=1, 2, \dots, \dots, \infty$), подчиняющиеся получаемым из (2) интегральным уравнениям, накладываются условия, обеспечивающие отсутствие вклада $\Phi_i^{(1)}$ в n, u и T .

Будем искать коэффициенты из (5) в виде разложения по двойной системе полиномов

$$\begin{aligned} A^{i(1)} = & \sum_{s=0}^1 \sum_{q=0}^{\infty} a_{sq}^{(1)} P_i^{(s)} S_{(\frac{1}{2})i}^{(q)}, \quad i=0, 1, \dots, \infty \\ F^{i(p)} = & \sum_{s,q=0}^{\infty} a_{sq}^{(p)} \Gamma_i^{(s)} S_{(\frac{1}{2})i}^{(q)}, \quad i=1, 2, \dots, \infty \\ L^i = & \sum_{s=0}^1 \sum_{q=0}^{\infty} l_{sq} \Pi_i^{(s)} S_{(\frac{1}{2})i}^{(q)}, \quad i=0, 1, \dots, \infty \\ \Pi_i^{(s)} = & \sum_{k=0}^s \gamma_k m_i^k, \quad \Pi_i^{(0)} = 1, \quad \Pi_i^{(1)} = \frac{m_i - m_e}{(m_e^2 - (m_e)^2)^{1/2}} \\ & m_e^k = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{m_j^k n_j}{n} \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь L^i принимает соответственно значения A^i и $B^i, l_{sq} - a_{sq}$ и $b_{sq}, j - 3/2$ и $5/2, S_{(\frac{1}{2})i}^{(q)}$ — полиномы Сонина. Скалярная часть (5) G^i внесет вклад в поправки к константам скоростей всевозможных неупругих процессов. Задача получения явного выражения для G^i и приведения его к удобному для расчета виду выходит за рамки настоящей работы. Отметим, что при

определении температуры T по кинетической энергии частиц в уравнениях гидродинамики не появятся членов, отождествляемых с объемной вязкостью и релаксационным давлением.

При расчете A^i , B^i , $A^{i(1)}$ ограничимся первыми неисчезающими членами рядов (6) a_{01} , b_{00} , $a_{10}^{(1)}$, названными в [2] доминирующими в разложении (6), при расчете $F^{i(p)}$ ограничимся членом $f_{10}^{(p)}$. Обсуждение точности выполненного обрезания рядов будет проведено ниже. Для отыскания a_{01} , b_{00} , $a_{10}^{(1)}$ и $f_{10}^{(p)}$ воспользуемся вариационным методом и принципом максимума [7]. В результате имеем

$$a_{01} = -\frac{15m_e}{16R}, \quad a_{10}^{(1)} = -\frac{3m_e}{8nR^{(1)}}, \quad b_{00} = \frac{5m_e}{8kTG^{(1)}},$$

$$f_{10}^{(p)} = -\delta_{1p} \frac{m_m D_0}{kT} \frac{1}{1+n_a D_0/nD_{am}} \quad (7)$$

$$R = \sum_{ij} \frac{n_i n_j}{n^2} \frac{m_i m_j}{(m_i + m_j)^3} \left[\frac{55}{2} (m_i^2 - m_i m_j) \Omega_{ij}^{(1,1)} - 10 (m_i^2 - m_i m_j) \Omega_{ij}^{(1,2)} + \right.$$

$$\left. + 2 (m_i^2 - m_i m_j) \Omega_{ij}^{(1,3)} + 8 m_i m_j \Omega_{ij}^{(2,2)} \right], \quad i, j = a, m$$

$$R^{(1)} = \sum_{ij} \frac{n_i n_j}{n^2} \frac{m_i m_j}{(m_i + m_j)} (P_i^{(1)} - P_j^{(1)})^2 \Omega_{ij}^{(1,1)}, \quad G^{(1)} = \sum_{ij} \frac{n_i n_j}{n^2} \Omega_{ij}^{(2,2)}$$

$$D_0 = \frac{3kT}{8n_m m_m \Omega_{mm}^{(1,1)}}, \quad D_{am} = \frac{3kT}{16n \mu_{am} \Omega_{am}^{(1,1)}}, \quad \mu_{am} = \frac{m_a m_m}{(m_a + m_m)}$$

Здесь D_0 — коэффициент самодиффузии молекул, D_{am} — коэффициент бинарной диффузии, отвечающие упругому рассеянию Ω -интегралы приведены, например, в [7].

Соотношения (5) с рассчитанными коэффициентами (7) позволяют получить выражения для скорости диффузии частиц i -го сорта V_r^i , теплового потока q_r , тензора напряжений P_{rs}

$$V_r^a = -\frac{3kT}{8nR^{(1)}} \frac{m_a - \langle m \rangle}{\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2} \left(\frac{\partial m_e}{\partial x_r} + (m_e - \langle m \rangle) \frac{\partial \ln p}{\partial x_r} \right)$$

$$V_r^i = -\frac{3kT}{8nR^{(1)}} \frac{m_m - \langle m \rangle}{\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2} \left(\frac{\partial m_e}{\partial x_r} + (m_e - \langle m \rangle) \frac{\partial \ln p}{\partial x_r} \right) -$$

$$-\frac{(E_i - \langle E \rangle)}{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2} \frac{D_0}{1+n_a D_0/nD_{am}} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial x_r}, \quad i=1, 2, \dots, \infty \quad (8)$$

$$V_r^m = \frac{1}{n_m} \sum_{i=1}^{\infty} n_i V_r^i = -\frac{3kT}{8nR^{(1)}} \frac{m_m - \langle m \rangle}{\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2} \left(\frac{\partial m_e}{\partial x_r} + (m_e - \langle m \rangle) \frac{\partial \ln p}{\partial x_r} \right)$$

$$q_r = -\frac{75}{32} \frac{kT}{R} \frac{\partial kT}{\partial x_r} - \frac{15}{16} \frac{(kT)^2}{R^{(1)}} \frac{(m_e - \langle m \rangle)}{(\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2)} \left(\frac{\partial m_e}{\partial x_r} + \right.$$

$$\left. + (m_e - \langle m \rangle) \frac{\partial \ln p}{\partial x_r} - \frac{3kT}{8nR^{(1)}} \frac{n_m (m_m - \langle m \rangle) (\langle E \rangle - U_0)}{\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2} \times \right.$$

$$\left. \times \left(\frac{\partial m_e}{\partial x_r} + (m_e - \langle m \rangle) \frac{\partial \ln p}{\partial x_r} \right) - \frac{n_m D_0}{1+n_a D_0/nD_{am}} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial x_r} \right)$$

$$P_{rs} = p \delta_{rs} - \frac{5kT}{8G^{(1)}} \left(\frac{\partial u_r}{\partial x_s} + \frac{\partial u_s}{\partial x_r} - \frac{2}{3} \delta_{rs} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right), \quad p = nkT$$

Интерпретируя (8) в терминах общепринятых соотношений

$$V_r^i = - \sum_j D_{ij} d_r^j - D_i^T \frac{\partial}{\partial x_r} \ln kT$$

$$q_r = -\lambda' \frac{\partial T}{\partial x_r} - p \sum_i D_i^T d_r^i + \sum_{i=0}^{\infty} \left(\frac{5}{2} kT + E_i \right) n_i V_r^i$$

находим выражения для коэффициентов диффузии D_{ij} , термодиффузии D_i^T , теплопроводности λ' , вязкости η

$$D_{ai} = \frac{3kT}{8nR^{(1)}} \frac{(m_a - \langle m \rangle)(m_i - \langle m \rangle)}{\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2}, \quad i = a, m$$

$$D_{ij} = \frac{3kT}{8nR^{(1)}} \frac{(m_m - \langle m \rangle)^2}{\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2} + \frac{n}{n_m} \frac{(E_i - \langle E \rangle)(E_j - \langle E \rangle) D_0}{(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)(1 + n_a D_0 / n D_{am})}, \quad i, j \neq a$$

$$D_i^T = 0, \quad \lambda' = \frac{75}{32} \frac{k^2 T}{R}, \quad \eta = \frac{5kT}{8G^{(1)}}$$

В случае, когда полный гамильтониан системы может быть представлен в виде суммы гамильтонианов, отвечающих отдельно колебательным и вращательным степеням свободы молекулы $E_i = E_r + E_v$, $\langle E \rangle = \langle E \rangle_r + \langle E \rangle_v$, где r — вращательное квантовое число, v — колебательное квантовое число. Рассмотрим предельные случаи полученных соотношений. В пределе, отвечающем отсутствию внутренней энергии у молекулы ($E_i = 0, i = 1, 2, \dots, \infty, U_0 = 0$), соотношения (8) с коэффициентами (9) совпадут с соответствующими соотношениями [2] для смеси газов бесструктурных частиц. В пределе, когда концентрация молекулярной компоненты $n_m \rightarrow 0$, выражения (8) совпадут с известными соотношениями [7] для идеального газа. В пределе, когда концентрация атомной компоненты $n_a \rightarrow 0$, соотношения (8) с коэффициентами (9) совпадут с соответствующими выражениями [3], отвечающими релаксационному пределу.

Если в выражениях (8) для скорости диффузии V_r^i и теплового потока q_r опустить члены $\sim \partial \langle E \rangle / \partial x_r$, получаются приведенные в [1] соотношения, обычно используемые при практических расчетах. В пределе $n_a \rightarrow 0$ пропорциональный $\partial \langle E \rangle / \partial x_r$ член становится доминирующим как в V_r^i , так и в ответственной за диффузионный перенос внутренней энергии составляющей q_r . Отметим, что в [1] диффузионный перенос внутренней энергии частично учитывается в λ' .

Оценим вклад отбрасываемых в разложениях (6) членов. При расчете $A^{i(1)}, A^i, B^i$ в разложениях (6) проведено ограничение первыми неисчезающими членами $a_{10}^{(1)}, a_{01}$ и b_{00} . В [2] эти члены названы доминирующими в разложениях (6), так как это единственные члены в разложениях, дающие вклад соответственно в коэффициенты диффузии, теплопроводности и вязкости. Проведенные в [2] численные расчеты продемонстрировали высокую точность проведенного обрезания рядов (6). Показано, что погрешность расчета коэффициентов переноса составляет лишь несколько процентов.

Представленные в работе выражения для коэффициентов переноса получены в рамках релаксационной схемы по внутренним состояниям молекулы. При переходе к равновесному режиму, отвечающему незатрудненному обмену между вращательной и поступательной энергией молекулы, в выражениях для коэффициентов переноса появятся дополнительные слагаемые, пропорциональные τ_T / τ_{R-T} [3]. Оказывается, что вклад этих ответственных за релаксацию вращательной энергии слагаемых составляет лишь несколько процентов в области комнатных температур и пренебрежимо мал в области высоких температур [8]. При учете колебательных степеней свободы молекул в выражениях для коэффициентов переноса

появятся слагаемые, пропорциональные τ_T/τ_{v-T} , которые, как показывают оценки, не внесут заметного вклада в (8), (9). Таким образом, полученные в рамках релаксационной схемы выражения (8), (9) могут быть использованы во всем диапазоне изменения параметров τ_Q : $\tau \geq \tau_Q \geq \tau_T$. Выражения (8), (9) получены для случая $\tau_d \sim \tau$. Для расчета коэффициентов переноса в более широком диапазоне $\tau \geq \tau_d > \tau_T$ требуется конкретизировать форму диссоциативного интеграла столкновений I_i^d . В результате такого расчета в выражениях (8), (9) появятся дополнительные, пропорциональные τ_T/τ_d слагаемые, ответственные за диссоциативную релаксацию. Следует ожидать, что более слабый в сравнении с вращательной и колебательной релаксацией процесс диссоциативной релаксации также не внесет заметного вклада в (8), (9).

При расчете $F^{i(p)}$ в разложении (6) проведено ограничение первым исчезающим членом $f_{10}^{(p)}$. Оказывается, что при удержании в (6) дополнительных членов в выражениях для коэффициентов переноса появляются дополнительные слагаемые, пропорциональные (τ_T/τ_Q) , $(\tau_T/\tau_Q)^2$ и т. д., которые, как отмечено выше, не внесут заметного вклада в коэффициенты.

В рассматриваемом случае система уравнений газовой динамики для диссоциирующего газа принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (n_p u_j + n_p V_j^p) &= r_p, \quad p=a, m \\ \rho \frac{\partial u_k}{\partial t} + \rho u_j \frac{\partial u_k}{\partial x_j} + \frac{\partial P_{kj}}{\partial x_j} &= 0, \quad \rho = m_e n \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{3}{\partial} n \left(\frac{\partial kT}{\partial t} + u_j \frac{\partial kT}{\partial x_j} \right) + n_m \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial t} + u_j \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial x_j} \right) + \left(\frac{3}{2} kT + U_0 - \langle E \rangle \right) \frac{\partial n_m V_j^m}{\partial x_j} - \\ - \left(\frac{3}{2} kT + U_0 - \langle E \rangle \right) r_m + P_{kj} \frac{\partial u_k}{\partial x_j} + \frac{\partial q_j}{\partial x_j} = 0 \end{aligned}$$

где выражения для теплового потока q_j , тензора напряжений P_{kj} , скоростей диффузии V_j^p , $p=a, m$, даются соотношениями (8), (9), r_p — скорость образования частиц сорта p , $r_a = -2r_m$, $r_m = r_m^+ - r_m^-$, $r_m^+ = K_r n_a^2 n$ — скорость рекомбинации, $r_m^- = K_d n_m n$ — скорость диссоциации.

Для замыкания системы уравнений (10) ее необходимо дополнить выражениями для скоростей образования частиц r_p . В настоящее время строгий расчет r_p в рамках метода Чемпена — Энскога был проведен только в равновесном по внутренним состояниям молекулы случае $\tau_Q \approx \tau_T$ для всех Q , $\tau \geq \tau_d > \tau_T$, $\tau \gg \tau_T$ [9]. В [9] выражение для средней внутренней энергии $\langle E \rangle = \langle E \rangle_R + \langle E \rangle_V$ аппроксимировалось его нулевым приближением $2kT$, скорости реакций представлялись в виде

$$\begin{aligned} r_2 = r_2^{(0)} + r_2^{(1)} + r_2^{(2)} \\ r_2^{(1)} = -v \frac{\partial u_k}{\partial x_k} - \theta^{(1)}, \quad r_2^{(2)} = -\mu_T \left(\sum_j \frac{\partial^2 T}{\partial^2 x_j} \right) - \eta_T \left(\frac{\partial T}{\partial x_j} \right)^2 \end{aligned} \quad (11)$$

Выражения для v , $\theta^{(1)}$, μ_T , η_T приведены в [9], $r_2^{(0)}$ отвечает локально-равновесным по внутренним степеням свободы молекулы функциям. Барнеттовские поправки к скоростям реакций $r_2^{(2)}$ выходят за пределы навье-стоксовской точности описания при $\tau_d \approx \tau$. Появление поправок $r_2^{(2)}$ в уравнениях (10) связано со стремлением процессов диссоциации и рекомбинации к равновесному пределу, т. е. $\tau_d \rightarrow \tau_T$. Оказывается, что вклад $r_2^{(2)}$ сравним по величине с вкладом традиционных навье-стоксовских членов $r_2^{(1)}$. Таким образом, в отличие от коэффициентов вязкости, теплопроводности, диффузии поправки к константам скоростей реакций, вообще говоря, претерпевают значительные изменения при переходе от равновесного режима к релаксационному. Отметим, что в [9] при расчете v , $\theta^{(1)}$, μ_T , η_T авторы в разложениях типа (6) ограничились первым исчезающим членом. По-видимому, вопрос о том, является ли первый исчезающий член доминирующим в разложении или насколько хорошо сходится разложение, требует дальнейшего исследования.

Важное практическое значение имеет случай, когда колебательные степени свободы молекул не находятся в равновесии с поступательными: $\tau \geq \tau_d > \tau_{v-T} \gg \tau_T$,

$\tau \gg \tau_T, \tau_Q \approx \tau_T, Q = R - R, R - T, V - V$. Положив при этом $\langle E \rangle \approx kT + \langle E \rangle_V$, дополним систему (10) уравнением для $\langle E \rangle_V$

$$\frac{\partial \langle E \rangle_V}{\partial t} + u_k \frac{\partial \langle E \rangle_V}{\partial x_k} + V_k^m \frac{\partial \langle E \rangle_V}{\partial x_k} - \frac{1}{n_m} \frac{\partial}{\partial x_k} \times \\ \times \left[\frac{n_m (\langle E^2 \rangle_V - \langle E \rangle_V^2) D_0 (\partial kT / \partial x_k + \partial \langle E \rangle_V / \partial x_k)}{((kT)^2 + \langle E^2 \rangle_V - \langle E \rangle_V^2) (1 + n_a D_0 / n D_{am})} \right] = \frac{\langle E \rangle_V^\circ - \langle E \rangle_V}{\tau_{V-T}} + \chi \quad (12)$$

Здесь $\langle E \rangle_V^\circ$ — равновесное значение $\langle E \rangle_V$, совокупность членов χ описывает влияние диссоциации на колебательную релаксацию. Первый член правой части (12) отвечает модели гармонического осциллятора.

Автору неизвестны работы, в которых расчет скоростей образования частиц r_p в рассматриваемом случае был бы проведен последовательно в рамках формализма Чепмена — Энскога. При практических расчетах используются отвечающие нулевому порядку разложения Чепмена — Энскога выражения для r_p для различных динамических моделей диссоциации [10—11]. Таким образом, в рамках этих аппроксимаций пренебрегается нарушением бальцмановского распределения по колебательным уровням в процессе диссоциации. В одной из этих наиболее часто употребляемых моделей — так называемой *CVDV*-модели [10] — искажение колебательного распределения за счет реакции частично учитывается путем включения совокупности членов χ в уравнение для колебательной температуры $kT_V = \langle E \rangle_V$ (13). Согласно *CVDV*-модели, отношение константы скорости диссоциации K_d к ее равновесному значению K_d° составляет

$$\frac{K_d}{K_d^\circ} = \frac{z(T) p_v^\circ \exp(-E_v/kT_V)}{z(T_V) p_v \exp(-E_v/kT)} = \frac{z(T) z(T_F)}{z(T_V) z(-U)} \quad (13)$$

Здесь $T_F^{-1} = T_V^{-1} - T^{-1} - U^{-1}$, U — параметр, имеющий размерность температуры, значения которого подбираются из сравнения с экспериментом, $Z(T)$ — колебательная статистическая сумма при температуре T , p_v — вероятность диссоциации с v -уровня, p_v° — равновесное значение p_v . В соответствии с *CVDV*-моделью K_d аппроксимируется ее равновесным значением, выражение для χ приведено в [10].

Если при расчете K_d упростить модель *CVDV*, предположив, что диссоциация молекулы осуществляется исключительно с одного последнего колебательного уровня молекулы, то $p_v = 1$. Аппроксимируем подчиняющуюся (12) T_V ее первой итерацией

$$kT_V = kT - \tau_{V-T} \frac{dkT}{dt} + \tau_{V-T} \chi, \quad \frac{dT}{dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + u_r \frac{\partial T}{\partial x_r}$$

справедливой при малом отклонении T_V от T , и пренебрежем влиянием диссоциации на колебательную релаксацию. Тогда, пренебрегая в (13) предэкспоненциальным множителем, получаем

$$\frac{K_d}{K_d^\circ} = \exp \left[- \frac{U_0 \tau_{V-T}}{kT} \frac{dT}{dt} \right] \quad (14)$$

Таким образом, (14) является частным случаем (13) (первая итерация для T_V). Соотношение (14) получено в [12] независимо от (13). В связи с изложенным выше предпринятая в [12] попытка придать (14) иной физический смысл, отличный от *CVDV* (13), представляется несостоятельной.

В пределе $\tau_{V-T} \rightarrow \tau_T$, отвечающему полному равновесию по внутренним степеням свободы, (14) может быть разложено в ряд теории возмущений по малому параметру τ_{V-T}/τ . Тогда, выражая dT/dt из (10) и пренебрегая при этом n_a в сравнении с n_m , получаем

$$\frac{K_d}{K_d^\circ} = 1 + \frac{2}{7} \frac{U_0}{kT} \tau_{V-T} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} - \frac{2}{7} \frac{U_0 \left(U_0 - \frac{kT}{2} \right)}{(kT)^2} \frac{\tau_{V-T}}{n} r_m^\circ + \frac{U_0 \tau_{V-T}}{kT} \chi \quad (15)$$

В (15) учтена пропорциональная χ поправка, описывающая влияние диссоциации на колебательную релаксацию, опущенная при выводе (14). При отбрасывании в (15) третьего и четвертого членов правой части получается соотношение, введенное в [13] эвристически. При сравнении (15) с поправкой r_m^1 (11), полученной в рассматриваемом пределе строго в рамках метода Чепмена — Энскога с сохранением лишь первого члена в разложении по полиномам Вальдмана — Трибенбахера, удовлетворительного количественного согласия не наблюдается.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Людви́г Г., Хейль М.* Теория пограничного слоя с диссоциацией и ионизацией.— В сб.: Проблемы механики. Вып. 4. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 39—99.
2. *Лебе́дь И. В., Рябов В. В.* К расчету коэффициентов переноса многокомпонентной газовой смеси.— Инж.-физ. журн., 1985, т. 48, № 2, с. 267—272.
3. *Лебе́дь И. В.* К расчету коэффициентов переноса вращательно возбужденного газа.— Журн. вычисл. математики и мат. физики, 1985, т. 25, № 8, с. 1263—1268.
4. *Колесниченко Е. Г.* Кинетические уравнения теории химически реагирующих газов. М.: Изд-во МГУ, 1983. 148 с.
5. *Валиев С. Х., Жданов В. М.* Интеграл столкновений и уравнение моментов для смеси диссоциирующих газов. Препринт № 5. М.: МИФИ, 1985. 24 с.
6. *Коган М. Н.* Динамика разреженного газа. М.: Наука, 1967. 440 с.
7. *Ферцигер Дж., Капер Г.* Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976. 555 с.
8. *Лебе́дь И. В., Рябов В. В.* Время вращательной релаксации и коэффициенты переноса в двухатомном газе.— ПМТФ, 1983, № 4, с. 3—10.
9. *Герасимов Г. Я., Колесниченко Е. Г.* Явления переноса в неравновесном диссоциирующем газе.— Изв. АН СССР. МЖГ, 1983, № 5, с. 159—166.
10. *Гладков А. А., Полянский О. Ю., Агафонов В. П., Вертушкин В. К.* Неравновесные физико-химические процессы в аэродинамике. М.: Машиностроение, 1972. 344 с.
11. *Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А.* Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
12. *Макашев Н. К.* О влиянии движения газа на кинетику реакций колебательно-возбужденных молекул.— Изв. АН СССР. МЖГ, 1984, № 6, с. 100—105.
13. *Лосев С. А.* О влиянии движения газа на кинетику релаксационных процессов.— В сб.: Молекулярная газовая динамика. Новосибирск, 1980, с. 2—15.

Москва

Поступила в редакцию
8.IV.1986