

УДК 533.6.011.8

© 1994 г. В. И. НОСИК

НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ С УЧЕТОМ VV-, VT- И VT'-ОБМЕНОВ

Исследуется неравновесная диссоциация с учетом градиента температуры в пограничном слое в смеси ангармонических осцилляторов — молекул двухатомного газа и его атомов. Рассматривается влияние VT-, VV- и VT'-обменов на скорость диссоциации, определяется неравновесная поправка к макроскопической скорости реакции, зависящая, в частности, от градиента температуры и степени диссоциации.

Согласно лестничному механизму, термическая диссоциация молекул происходит с верхних колебательных уровней. Убыль молекул на этих уровнях восполняется за счет «диффузии» молекул по спектру с нижних уровней [1]. Равновесная больцмановская функция распределения при этом существенно нарушается в области энергий, на величину порядка kT отличающихся от энергии диссоциации Q . При наличии градиента температуры в газе диффузия поперек пограничного слоя молекул с различными колебательными состояниями вследствие экспоненциальной зависимости относительной населенности от температуры при $Q/kT \gg 1$ может существенно изменить концентрацию молекул с энергией порядка Q , что в ряде случаев заметно изменяет скорость реакции даже при $\tau \ll \theta$ (τ — время релаксации колебательных уровней, θ — характерное газодинамическое время).

Влияние такой неравновесности на скорость реакции в смеси, где двухатомные молекулы составляют малую примесь в инертном газе, так что существен только VT'-обмен, рассматривалось в [2—3] для модели гармонических и в [4] — для ангармонических осцилляторов. В работе [3] для модели гармонических осцилляторов в пределе диффузионного приближения оценивалась роль VV-обмена. Изменение скорости реакции для течения в окрестности точки затупления в случае, когда активный газ составляет малую примесь в инертном газе и параметры течения определяются без учета диссоциации, определялось в [5].

1. Рассмотрим смесь двухатомного газа с его атомами. Будем считать, что поступательные и вращательные степени свободы локально равновесны, а колебания молекул описываются моделью ангармонического осциллятора Морзе. Поступательная температура газа изменяется поперек пограничного слоя на свою величину (именно в погранслое влияние градиента температуры на скорость диссоциации наиболее существенно [2—4]). Параметры течения и молекул удовлетворяют условиям

$$kT \ll Q, \quad \tau_{VT} \ll \theta \approx \tau_d \quad (1.1)$$

где Q — энергия диссоциации, τ_{VT} — время VT-релаксации, τ_d — характерное время реакции, θ — характерное газодинамическое время.

В приближении одноквантовых переходов, справедливом при выполнении условия адиабатичности переходов [1, 4], для ангармонического осциллятора Морзе с энергией α -го уровня $E_\alpha = \alpha (E_1 - (\alpha - 1) \Delta E)$, где E_1 — колебательный

квант первого уровня, ΔE — ангармонизм, $\alpha \leq \beta$, $E_\beta = Q = E_1^2/4\Delta E$, вероятности VV-, VT- и VT'-переходов $Q_{\alpha+1,\alpha}^{\alpha,\alpha+1}$, $P_{\alpha+1,\alpha}$ и $P_{\alpha+1,\alpha}'$ могут быть описаны выражениями

$$Q_{\alpha+1,\alpha}^{\gamma,\gamma+1} = (\alpha + 1)(\gamma + 1) Q_{10}^0 e^{-\delta_{VV}|\alpha-\gamma|} \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} e^{-\delta_{VT}|\alpha-\gamma|} \right)$$

$$Q_{\alpha,\alpha+1}^{\gamma+1,\gamma} = Q_{\alpha+1,\alpha}^{\gamma,\gamma+1} e^{-(\Delta \varepsilon_{\alpha+1} - \Delta \varepsilon_{\gamma+1})}$$

$$P_{\alpha+1,\alpha} = (\alpha + 1) P_{10} e^{\delta_{VT}\alpha}, \quad P_{\alpha,\alpha+1} = P_{\alpha+1,\alpha} e^{-\Delta \varepsilon_{\alpha+1}}$$

$$P_{\alpha+1,\alpha}' = (\alpha + 1) P_{10}' e^{\delta_{VT}'\alpha}, \quad P_{\alpha,\alpha+1}' = P_{\alpha+1,\alpha}' e^{-\Delta \varepsilon_{\alpha+1}}$$

$$\Delta \varepsilon_{\alpha+1} = \varepsilon_{\alpha+1} - \varepsilon_\alpha, \quad \varepsilon_\alpha = E_\alpha/kT$$

Здесь Q_{10}^0 , P_{10} , P_{10}' — вероятности перехода 1—0, 0—1 при VV-обмене, перехода 1—0 для VT- и VT'-обменов соответственно. Для рассматриваемого далее азота можно принять

$$E_1/k = 3352,2817 \text{ K}, \quad \Delta E/k = 25,176961 \text{ K}, \quad Q/k = 113248,9 \text{ K}$$

$$\delta_{VT} = \delta_{VV} = 7,007060 T^{-1/2}, \quad \delta_{VT}' = 5,72194 T^{-1/2},$$

$$Q_{10}^0 = 1,481769 \cdot 10^{-5} T, \quad P_{10} = 33872,359 T^{-2/3} \exp(-270,2144 T^{-1/3})$$

$$P_{10}' = 14070,19 T^{-2/3} \exp(-235,6512 T^{-1/3})$$

Изменение заселенности α -го уровня в рамках данной модели описывается уравнениями поуровневой кинетики

$$\begin{aligned} \frac{dN_\alpha}{dt} \equiv \frac{\partial N_\alpha}{\partial t} + \nabla(N_\alpha v + j_\alpha) = Z(P_{\alpha+1,\alpha} N_{\alpha+1} - P_{\alpha,\alpha+1} N_\alpha - P_{\alpha,\alpha-1} N_\alpha + P_{\alpha-1,\alpha} N_{\alpha-1}) + \\ + Z'(P_{\alpha+1,\alpha}' N_{\alpha+1} - P_{\alpha,\alpha+1}' N_\alpha - P_{\alpha,\alpha-1}' N_\alpha + P_{\alpha-1,\alpha}' N_{\alpha-1}) + \frac{Z}{N} \sum (Q_{\alpha+1,\alpha}^{\gamma,\gamma+1} N_\gamma N_{\alpha+1} - \\ - Q_{\alpha,\alpha+1}^{\gamma+1,\gamma} N_{\gamma+1} N_\alpha + Q_{\alpha-1,\alpha}^{\gamma,\gamma+1} N_{\gamma+1} N_{\alpha-1} - Q_{\alpha,\alpha-1}^{\gamma+1,\gamma} N_\gamma N_\alpha), \quad 1 < \alpha < \beta \end{aligned} \quad (1.2)$$

$$\frac{dN_0}{dt} = Z(P_{10} N_1 - P_{01} N_0) + Z'(P_{10}' N_1 - P_{01}' N_0) + \frac{Z}{N} \sum (Q_{1,0}^{\gamma,\gamma+1} N_\gamma N_1 - Q_{0,1}^{\gamma+1,\gamma} N_{\gamma+1} N_0) \quad (1.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_\beta}{dt} = Z(P_{\beta-1,\beta} N_{\beta-1} - P_{\beta,\beta-1} N_\beta) + Z'(P_{\beta-1,\beta}' N_{\beta-1} - P_{\beta,\beta-1}' N_\beta) - K_- N_\beta + K_+ N'^2 + \\ + \frac{Z}{N} \sum (Q_{\beta-1,\beta}^{\gamma,\gamma+1} N_{\gamma+1} N_{\beta-1} - Q_{\beta,\beta-1}^{\gamma+1,\gamma} N_\gamma N_\beta) \end{aligned} \quad (1.4)$$

Здесь N_α — заселенность α -го уровня; N' , $N = \sum N_\alpha$ — концентрация атомов и молекул соответственно; Z , Z' — частоты столкновений молекулы с молекулой и с атомом соответственно; $z = Z'/Z = 0,566 N'/N$ — отношение частот столкновений для азота с использованием модели твердых сфер; $K_- = (ZK_d + Z'K'_d)$ — «микроскопическая» константа скорости диссоциации (K_d , K'_d — вероятности диссоциации с верхнего уровня), K_+ — «микроскопическая» константа скорости рекомбинации, определяемая тройными столкновениями; v — среднемассовая скорость смеси. В состоянии равновесия $K_- N_{\beta_{\text{eq}}} = K_+ N_{\text{eq}}'^2$

Диффузионный поток j_α дается соотношением [6]

$$j_\alpha = Y_\alpha j - ND_0 \nabla Y_\alpha$$

$$j = -N_0 D' \nabla \frac{N}{N_0}, \quad D_0 = \left(\frac{N}{N_0 D} + \frac{N'}{N_0 D'} \right)^{-1}, \quad Y_\alpha = \frac{N_\alpha}{N}, \quad N_0 = N + N'$$

где D, D' — коэффициенты самодиффузии молекул азота и бинарной диффузии соответственно, N_0 — суммарная концентрация, j — диффузионный поток молекул.

Относительные населенности Y_α в силу определения удовлетворяют условиям нормировки

$$\sum_{\alpha=0}^{\beta} Y_\alpha = 1 \quad (1.5)$$

Будем искать решение системы (1.2)—(1.4) в виде

$$Y_\alpha = F_\alpha Y_\alpha^*, \quad \sum Y_\alpha^* = 1$$

где Y_α^* — равновесное больцмановское распределение.

Суммирование (1.2)—(1.4) с учетом (1.5) дает уравнение для изменения числа молекул

$$W \equiv \frac{1}{N} \frac{dN}{dt} \equiv \frac{1}{N} \left(\frac{\partial N}{\partial t} + \nabla (Nv + j) \right) = (ZK_d + Z'K_d') Y_\beta^* (H_d - F_\beta) \quad (1.6)$$

$$H_d = \frac{N'^2}{N} \left(\frac{N}{N'^2} \right)_{eq}$$

Здесь $(N/N'^2)_{eq}$ — отношение равновесных концентраций, определяемое константой равновесия. Параметр H_d характеризует отклонение концентрации атомов от равновесной. Используя для определения константы равновесия K_c модель идеально диссоциирующего газа [7], согласно которой $K_c = (\rho_d/\rho) \exp(-Q/kT)$, $\rho_d = 130$ г/см³, для определения N' получим

$$\frac{N'}{N} = f + (f^2 + 4f)^{1/2}, \quad f \equiv H_d K_c \quad (1.7)$$

Упростим левую часть (1.2)—(1.4), предположив, что наряду с (1.1) справедливы соотношения

$$|\nabla \ln F_\alpha|, |\nabla (N/N_0)| \ll |\nabla \ln Y_\alpha^*| \quad (1.8)$$

В этом случае основной вклад при $\varepsilon_\alpha \gg 1$ дает член $\nabla^2 Y_\alpha^*$, так что для течения в пограничном слое имеем

$$\frac{dN_\alpha}{dt} \approx N Y_\alpha^* F_\alpha \left[W - D_0 \left(\frac{\partial \ln T}{\partial y} \right)^2 (\varepsilon_\alpha^2 - \langle \varepsilon^2 \rangle) \right] \quad (1.9)$$

$$\langle \varepsilon^2 \rangle = \sum Y_\alpha^* F_\alpha \varepsilon_\alpha^2$$

Отметим, что в отличие от [2—4] уравнение скорости реакции (1.6) остается справедливым и для упрощенной системы. С методологической точки зрения настоящий подход представляется более оправданным.

В результате упрощений система уравнений для определения неизвестных функций F_α и W примет вид

$$F_\alpha [(W\tau - \Delta^2 (\varepsilon_\alpha^2 - \langle \varepsilon^2 \rangle))] = ZP_{10}\tau [F_{\alpha-1}\alpha e^{\delta_{VT}(\alpha-1)} - F_\alpha (\alpha + (\alpha + 1) e^{\delta_{VT}} e^{-\Delta\varepsilon_{\alpha+1}}) \times \quad (1.10)$$

$$\times e^{\delta_{VT}(\alpha-1)} + F_{\alpha+1}(\alpha + 1) e^{\delta_{VT}\alpha} e^{-\Delta\varepsilon_{\alpha+1}}] + Z'P_{10}'\tau [F_{\alpha-1}\alpha e^{\delta_{VT}'(\alpha-1)} - F_\alpha (\alpha + (\alpha + 1) \times$$

$$\begin{aligned}
& \times e^{\delta_{VT}} e^{-\Delta \epsilon_{\alpha+1}} e^{\delta_{VT}(\alpha-1)} + F_{\alpha+1} (\alpha + 1) e^{\delta_{VT} \alpha} e^{-\Delta \epsilon_{\alpha+1}} + \\
& + Z Q_{10}^0 \tau [F_{\alpha-1} \alpha \Sigma B_{\alpha, \gamma}^1 F_{\gamma+1} Y_{\gamma}^{\circ} - F_{\alpha} \alpha \Sigma B_{\alpha, \gamma}^2 F_{\gamma} Y_{\gamma}^{\circ} - F_{\alpha} (\alpha + 1) e^{-\Delta \epsilon_{\alpha+1}} \Sigma B_{\alpha, \gamma}^2 F_{\gamma+1} Y_{\gamma}^{\circ} + \\
& + F_{\alpha+1} (\alpha + 1) e^{-\Delta \epsilon_{\alpha+1}} \Sigma B_{\alpha, \gamma}^1 F_{\gamma} Y_{\gamma}^{\circ}], \quad \alpha = 1, 2, \dots, \beta - 1 \\
F_{\beta} [(W \tau - \Delta^2 (\epsilon_{\beta}^2 - \langle \epsilon^2 \rangle))] &= Z P_{10} \tau (F_{\beta-1} - F_{\beta}) \beta e^{\delta_{VT}(\beta-1)} + Z' P_{10}' \tau (F_{\beta-1} - \\
& - F_{\beta}) \beta e^{\delta_{VT}(\beta-1)} + \kappa [H_d - F_{\beta}] + Z Q_{10}^0 \tau \beta [F_{\beta-1} \Sigma B_{\beta, \gamma}^1 F_{\gamma+1} Y_{\gamma}^{\circ} - F_{\beta} \Sigma B_{\beta, \gamma}^2 F_{\gamma} Y_{\gamma}^{\circ}]
\end{aligned} \tag{1.11}$$

$$W \tau = \kappa Y_{\beta}^{\circ} (H_d - F_{\beta}) \tag{1.12}$$

$$\Delta^2 = D_0 \left(\frac{\partial \ln T}{\partial y} \right)^2 \tau, \quad \kappa = (Z K_d + Z' K_d') \tau$$

$$\tau = [(1 - e^{-\epsilon_i})(Z P_{10} + Z' P_{10}')^{-1}]$$

$$B_{\alpha, \gamma}^1 = (\gamma + 1) e^{-\delta_{VV} |\alpha - \gamma - 1|} \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} e^{-\delta_{VV} |\alpha - \gamma - 1|} \right)$$

$$B_{\alpha, \gamma}^2 = (\gamma + 1) e^{-\delta_{VV} |\alpha - \gamma|} \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} e^{-\delta_{VV} |\alpha - \gamma|} \right)$$

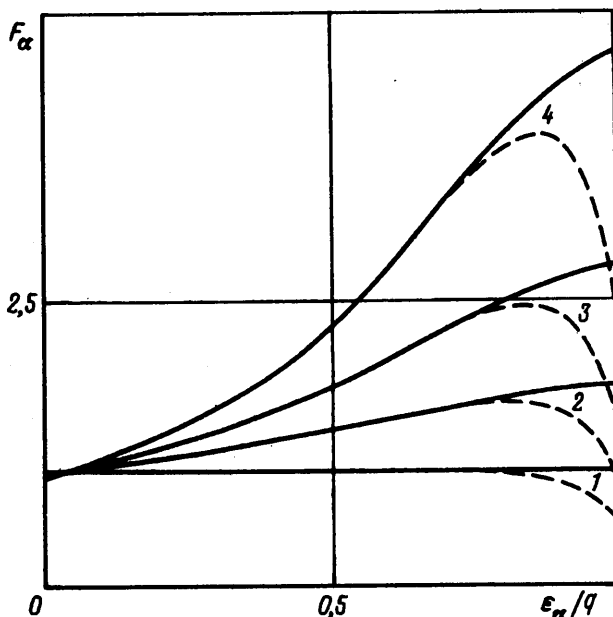
Вместо уравнения баланса населенности нулевого уровня (1.3) здесь используется уравнение скорости реакции (1.12) — безразмерный аналог соотношения (1.6), являющегося следствием системы (1.2)—(1.4) при выполнении условия (1.5). Параметр Δ^2 , отличающийся от введенного в [4] множителем, по порядку величины равен отношению времени релаксации колебательной энергии за счет VT- и VT'-процессов к газодинамическому времени. Целесообразность именно такого выбора подтверждается результатами расчетов.

2. Нелинейная система (1.10)—(1.12) решалась численно. Как параметры задавались значения H_d (или W), а также T, K_d, K_d', Δ .

Решение проводилось для $T = 3000, 5000$ и 10000 К, $K_d = K_d' = 1$ при различных значениях Δ, H_d, W и плотности газа (от 10^{-3} до 10^{-5} г/см³). Типичные результаты (зависимость F_{α} от ϵ_{α}/q) приведены на фиг. 1. Здесь сплошные кривые относятся к $W = 0$, штриховые кривые — к $H_d = 0$, кривые 1 соответствуют $\Delta^2 q^2 = 0, 2 - \Delta^2 q^2 = 4, 3 - \Delta^2 q^2 = 7, 4 - \Delta^2 q^2 = 10$. Температура газа равна 5000 К, $N' = 0$. При $W \neq 0$ отчетливо проявляются две области: при энергиях $kT \ll E_{\alpha} \ll Q, (Q - E_{\alpha}) \gg kT$ с увеличением энергии относительная населенность плавно возрастает, причем тем сильнее, чем больше значение Δ , затем, в области энергий $(E_{\alpha} - Q) \leq kT$, резко уменьшается при $W \neq 0$. Такой ход зависимости аналогичен изменению F_{α} в случае VT'-обмена, детально рассмотренного в [2—4], и вызывается теми же причинами.

Равновесная функция распределения нарушается как за счет диффузии возбужденных молекул поперек пограничного слоя, так и вследствие «диффузии» по спектру, вызванной стоком молекул вследствие диссоциации молекул с верхнего уровня. Первый фактор приводит к сравнительно медленному увеличению относительной населенности с ростом номера уровня, в то время как второй значительно нарушает равновесную функцию распределения в области энергий, на kT отличающихся от энергии диссоциации Q . Здесь несправедливо условие $|\nabla \ln F_{\alpha}| \ll |\nabla \ln Y_{\alpha}^{\circ}|$, однако при $Q \gg kT$ это слабо сказывается на поправке к скорости реакции за счет градиента температуры (см. [4] и ниже).

В пределе диффузионного приближения возможно приближенное аналитическое решение дифференциального аналога системы (1.10)—(1.12). Асимптотический анализ позволяет выделить отмеченные выше области и получить решение в каждой из них. При этом населенность верхнего уровня для гармонического осциллятора пропорциональна $\exp(\Delta^2 q^2)$, для ангармонического осциллятора

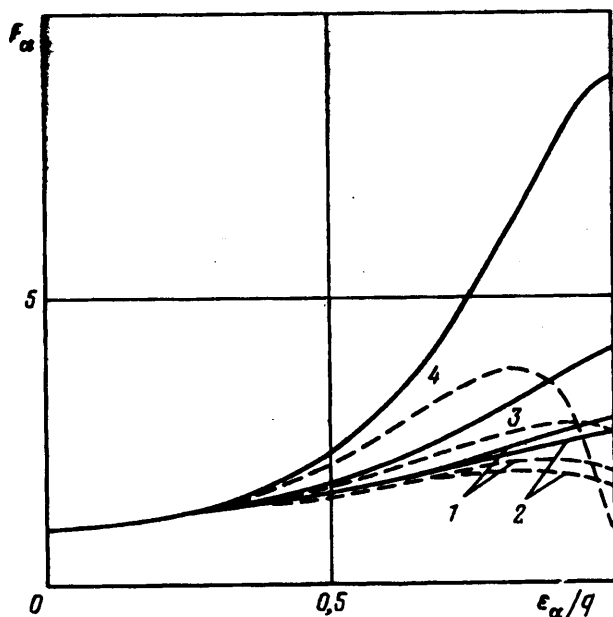


Фиг. 1

$F_\beta \approx \exp(\Delta^2 q^2 / \gamma_0^2)$ [2—4]. Проведение аналогичных выкладок для рассматриваемого случая не представляет принципиальных затруднений, однако, как отмечалось в [4], аналитическое решение дает плохое количественное соответствие с результатами численного расчета. Анализ показывает, что попытка повышения точности аналитического решения приводит к громоздким выражениям и не дает гарантии отсутствия как количественных, так, вообще говоря, и качественных ошибок. Аналитические выражения могут быть использованы при интерполяции результатов численных расчетов.

Для выяснения относительной роли операторов VV-, VT- и VT'-обмена проведены расчеты с отдельными членами в правой части (1.10)—(1.12), отвечающими за соответствующие процессы. Результаты таких расчетов представлены на фиг. 2. Здесь кривые 1 соответствуют ангармоническому осциллятору с VV- и VT-обменом, кривые 2 — ангармоническому VT-обмену, кривые 3 — ангармоническому VT'-обмену, кривые 4 — гармоническому VT-обмену. Сплошные кривые соответствуют $W=0$, штриховые — $H_d=0$; $T=10000$ K, $\Delta^2 q^2=3$. Из представленных данных видно, что несмотря на качественно сходный характер зависимостей, модель гармонического осциллятора дает сильно завышенные количественные значения по сравнению с ангармоническим. Заметно различаются также данные для VT- и VT'-обмена. В то же время из сравнения кривых 1 и 2 видно, что роль VV-обмена относительно невелика. Это объясняется влиянием ангармонизма на верхних уровнях: даже при $Q_{10}^{01} \gg P_{10}$ соотношение вероятностей на верхних уровнях обратное [1]. Вследствие этого влияние VV-обмена сказывается при $E_\alpha \ll Q$, относительно слабо изменяя значение F_α при $\alpha \leq \beta$. Этот же эффект имеет место при других, даже значительно меньших температурах.

Для практического использования удобно иметь связь скорости реакции с макропараметрами, что возможно при выполнении условия (1.8). Скорость реакции определяется разностью числа молекул, диссоциирующих с верхнего уровня, пропорционального F_β , и притока молекул за счет обратной реакции, пропорционального H_d . Значение F_β определяется из решения задачи (1.10)—(1.12), являясь функцией температуры, давления и сорта газа, а также параметров



Фиг. 2

Δ и H_d . Для точного определения скорости реакции необходимо решение уравнений поуровневой кинетики с текущими значениями параметров в каждой точке пограничного слоя. Однако в ряде случаев возможны упрощения.

Простейшая модель, пренебрегающая особенностями кинетики колебательного обмена, основана на невозмущенной бальмановской функции распределения. При этом $F_p = 1$ и для скорости реакции получается «классическое» выражение

$$w = 1 - H_d, \quad w = -W\tau (\kappa Y_p^\circ)^{-1} \quad (2.1)$$

Учет влияния потока по спектру, вызываемого реакцией, приводит к появлению возмущения функции распределения, пропорционального скорости реакции, и поправка за счет этого члена пропорциональна w . Вследствие этого в линейной задаче (VT- и VT'-обмены) поправка к скорости реакции также пропорциональна w и результат можно представить в виде [1]

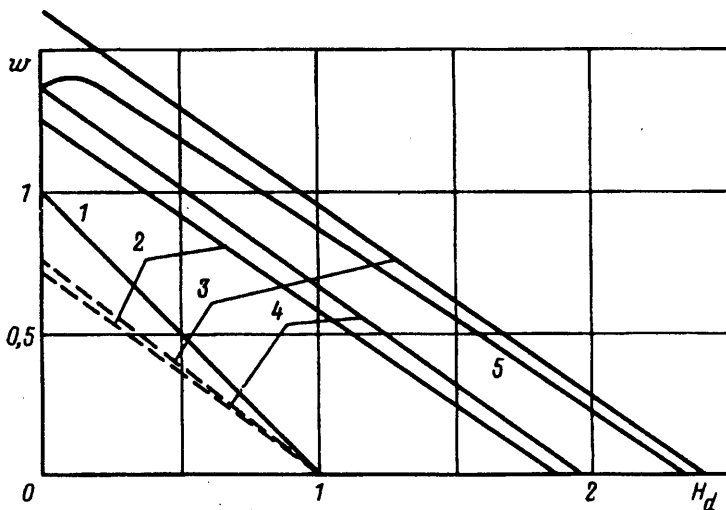
$$w \equiv F_p - H_d = k_1 (T)(1 - H_d) \quad (2.2)$$

Значение коэффициента k_1 определяется температурой и видом оператора в правой части (1.10)–(1.12).

Возмущение функции распределения за счет градиента температуры приводит к относительно медленному (см. (1.8)) изменению функции распределения, что в случае линейной задачи при $q \gg 1$ позволяет с учетом возмущения, вызванного скоростью реакции, представить решение в виде

$$w = k_1 (T)(k_2 (T, \Delta) - H_d) \quad (2.3)$$

Как отмечалось выше, VV-обмен вследствие влияния ангармонизма оказывает относительно слабое влияние на решение. Вследствие этого естественно ожидать, что линейная зависимость (2.3) сохранится и в случае VV-обмена. Это подтверждают результаты расчетов w , представленные на фиг. 3. Кривая 1 соответствует формуле (2.1), кривые 2 — ангармоническому осциллятору VT-обмена, кривые 3 — ангармоническому VT'-обмену, кривые 4 — ангармоническому VV- и VT-обмену, кривая 5 — VV-, VT- и VT'-обмену, где плотность атомов определяется



Фиг. 3

согласно (1.7). Сплошные кривые соответствуют $\Delta^2 q^2 = 2$, штриховые — $\Delta^2 q^2 = 0$. Температура газа равна 10000 К, плотность 10^{-3} г/см³.

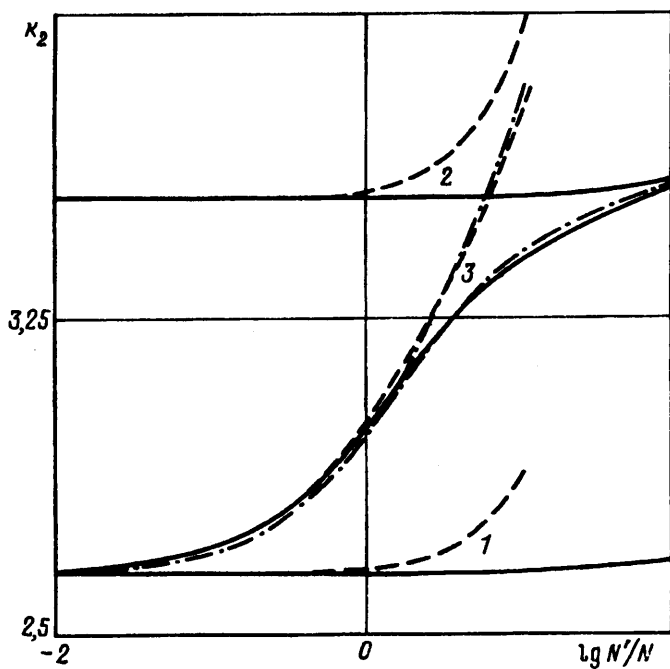
Из представленных данных видно, что учет влияния скорости реакции сохраняет линейный характер зависимости $w(H_d)$ как для VT- и VT'-обменов, так и для VV-обмена. Изменение угла наклона зависимости несколько зависит от вида оператора в правой части (1.10)—(1.12) и не зависит от параметра Δ , определяемого градиентом температуры в пограничном слое. Линейность нарушается за счет изменения состава газа (см. (1.7)), приводящего к изменению относительной роли VT'-обмена. Из сравнения кривых 2 и 4 видно, что роль оператора VV-обмена невелика.

Учет влияния диффузии поперек пограничного слоя, вызванного градиентом температуры, не изменяет угла наклона зависимости $w(H_d)$, однако влияет на скорость реакции путем смещения положения равновесия. Это смещение объясняется тем, что в отличие от возмущения функции распределения за счет скорости реакции, пропорционального разности $F_\beta - H_d$, возмущение за счет градиента температуры увеличивает населенность верхних уровней, изменяя значение F_β при неизменном H_d . Скорость реакции при этом заметно возрастает. Учет VV-обмена относительно слабо влияет на значение коэффициента k_2 .

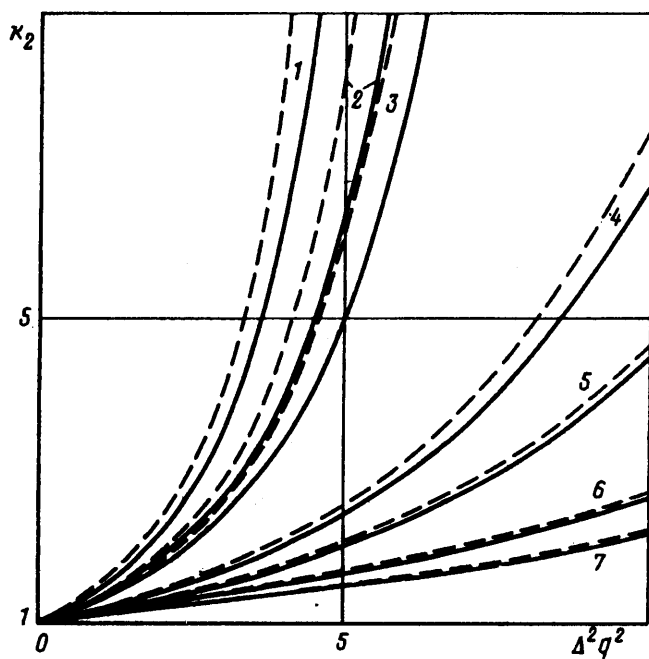
Значение коэффициента k_2 при наличии атомов может быть аппроксимировано следующим образом:

$$k_2 = \frac{k_2^0 + zk_2'}{1 + z}, \quad z = \frac{Z'}{Z} \quad (2.4)$$

где k_2^0 — значение коэффициента без VT'-обмена, k_2' — коэффициент, вычисленный только по VT'-обмену, концентрация атомов определяется согласно (1.7). Такая аппроксимация дает точные значения в предельных случаях $N'/N = 0$ и $N'/N \rightarrow \infty$, а также для модели гармонического осциллятора в линейной задаче VT- и VT'-обменов и вполне удовлетворительное соответствие для ангармонического осциллятора с VV-, VT- и VT'-обменами (фиг. 4). Здесь кривые 1 относятся к VV- и VT-обмену, кривые 2 — к VT'-обмену, кривые 3 — к полному оператору, включающему VV-, VT- и VT'-обмены. Сплошные кривые соответствуют плотности газа 10^{-5} г/см³, штриховые — 10^{-3} г/см³, аппроксимация согласно (2.4) представлена штрихпунктиром, $T = 10000$ К, $\Delta^2 q^2 = 3$. Отклонение кривых 1



Фиг. 4



Фиг. 5

и 2 от постоянных значений — следствие конечности параметра q , приводящей к слабому отклонению от линейной зависимости $w(H_d)$ при $H_d > 1$.

Таким образом, задача определения скорости реакции в рассматриваемом случае сводится к вычислению коэффициентов $k_1(T)$ и $k_2(\Delta, T)$. Вследствие ограниченности используемой модели (диссоциация только с верхнего уровня, неучет

температурной зависимости вероятности диссоциации, плохая применимость системы (1.10—1.12) в области энергий $E_a - Q = O(kT)$ рассчитанное значение k_1 может рассматриваться только как оценочное. Более точное значение может быть получено из усовершенствованной модели или экспериментально. Однако вычисленное значение k_2 дает поправку на учет неравновесности за счет градиента температуры, слабо зависящую от этих недостатков модели (не зависящую вовсе при линейной задаче в асимптотическом пределе $q \rightarrow \infty$ [2—4]). Поэтому эти значения k_2 могут быть использованы и при других, например определенных экспериментально, значениях k_1 .

Зависимость коэффициента k_2 , определяющего скорость прямой реакции, от параметра $\Delta^2 q^2$ при различных температурах и правых частях (1.10)—(1.12) приведена на фиг. 5 (кривые 1—3 соответствуют $T = 10000$ К, 4, 5 — 5000 К, 6, 7 — 3000 К; сплошные кривые — $H_d = 0$, штриховые — $w = 0$). Кривые 1, 4, 6 соответствуют VT'-обмену, кривые 2, 5, 7 — VV- и VT-обменам, кривая 3 — VT-обмену.

Скорость прямой реакции возрастает с ростом параметра $\Delta^2 q^2$, причем тем сильнее, чем выше температура. Наиболее значительно увеличение скорости при преобладании VT'-обмена (кривые 1, 4, 6), из сравнения кривых 2 и 3 видно, что роль VV-обмена относительно невелика. Качественно такая зависимость совпадает с аналитическим решением, что позволяет интерполировать результаты в виде функции $\exp(\Delta^2 q^2 f(T))$.

Слабое различие сплошных и штриховых кривых подтверждает выводы о слабой зависимости неравновесной поправки вследствие градиента температуры от особенностей решения в области энергий $E_a - Q = O(kT)$ и учета оператора VV-обмена, особенно в области низких температур, при большом q .

Таким образом, из изложенного следует, что VV-обмен при учете ангармонизма колебательных уровней слабо влияет на поправку к скорости реакции. В то же время существенное влияние оказывает VT'-обмен с образующимися при диссоциации атомами, так что задача чистого VT-обмена может быть поставлена только при низких температурах и высоких давлениях, когда степень диссоциации мала.

Скорость реакции может быть представлена в виде линейной зависимости от параметра H_d , сводимой к уравнениям макрокинетики, но со смещенным положением равновесия. При учете связи концентрации атомов с температурой и давлением зависимость становится нелинейной, но может быть аппроксимирована через линейные зависимости для VV-, VT- и VT'-обменов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
2. Макашев Н. К. О влиянии движения газа на кинетику реакций колебательно-возбужденных молекул // Изв. АН СССР. МЖГ. 1984. № 6. С. 100—105.
3. Макашев Н. К. Неравновесная диссоциация двухатомных молекул в течениях с конвективным и диффузионным переносом частиц // Изв. АН СССР. МЖГ. 1985. № 6. С. 147—153.
4. Макашев Н. К., Страхов Л. Б. Термическая диссоциация ангармонических осцилляторов в пограничном слое // Изв. АН СССР. МЖГ. 1987. № 5. С. 130—136.
5. Макашев Н. К., Провоторов В. П. Неравновесная диссоциация двухатомных молекул в пограничном слое // Изв. АН СССР. МЖГ. 1985. № 1. С. 161—170.
6. Галкин В. С., Макашев Н. К. Вычисление переносных свойств многоатомных газов при произвольной неравновесности течения // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1989. Т. 29. № 6. С. 867.
7. Кларк Дж., Макчесни М. Динамика реальных газов. М.: Мир, 1967. 566 с.