

УДК 533.6.011.8

© 1995 г. В. И. НОСИК, Е. А. РАСТИГЕЕВ

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОМ ПОГРАНИЧНОМ СЛОЕ ПРИ НАЛИЧИИ РЕАКЦИИ ОБМЕНА

Рассмотрено влияние неоднородного поля температуры в пограничном слое на кинетику диссоциации двухатомных молекул, моделируемых обрезанными гармоническими осцилляторами, в многокомпонентной смеси в присутствии реакций обмена, идущих на более низких, чем диссоциация, колебательных уровнях.

Константы скоростей химических реакций часто находят и используют в предположении отсутствия явного влияния пространственной неоднородности течения на химическую кинетику. Однако в неоднородных течениях газа функции распределения молекул по скоростям и внутренним степеням свободы могут существенно отличаться от равновесных, причем характер их возмущения определяется типом и параметрами течения. Это может приводить к значительным отклонениям констант реакций, механизм которых включает в себя взаимодействие с внутренними степенями свободы (например, идущая по лестничному механизму диссоциация), от констант, определенных в пространственно однородных условиях. Существование линейной зависимости скорости реакции от градиентов макропараметров следует как из практики применения метода Чепмена — Энскога [1], так и моментного метода Греда [2]. Более подробный анализ показывает, что в случае большой величины порога реакции градиентные члены могут быть того же порядка, что и обычно учитываемые [3]. Однако полученные в [1—3] конкретные формулы применимы в том случае, когда поправки за счет градиентов малы по сравнению с основным членом [4].

Для высокопороговых реакций, примером которых служит термическая диссоциация, зависимость констант от градиента температуры может проявляться даже при малых временах колебательной релаксации [5—8]. Возмущенные неоднородным полем температуры в неизотермическом пограничном слое функции распределения и локальные нелинейные поправки к скорости диссоциации были определены для модели гармонического осциллятора в диффузионном приближении для малой примеси диссоциирующего газа в инертном газе [5] и для бинарной смеси атомов и диссоциирующих молекул [6]. Учет ангармонизма для этих случаев [7—8] показал, что модель гармонического осциллятора, искажая количественные данные, дает в целом правильные качественные результаты.

1. Рассмотрим смесь атомов и двухатомных молекул, в которой идут реакции обмена и диссоциации молекул. Общее число компонентов смеси L , M из них имеют внутренние степени свободы. Предполагается выполнение условий $Q \gg kT$, $\tau_0 \ll \theta \approx \tau_d$ (Q — энергия верхнего уровня, k — постоянная Больцмана, T — температура газа, τ_0 — характерное время колебательной релаксации, θ — характерное газодинамическое время, τ_d — характерное время диссоциации).

Считаем, что реакции обмена происходят только при столкновении молекулы с атомом, так что молекулы i -той компоненты участвуют в K_i реакций обмена

вида $X_{\alpha}^i + X^k = X_{\gamma}^{k_1} + X^{k_2}$ (верхний индекс идентифицирует сорт, нижний — внутреннее состояние). Обобщение на случай реакции двух молекул не представляет принципиальных затруднений, приводя к значительно более громоздким выражениям для соответствующих коэффициентов, и не изменяет структуру получаемых далее выражений. Поступательные и вращательные степени свободы считаются равновесными, колебательные описываются в рамках модели обрезанного гармонического осциллятора.

Изменение числовой плотности молекул сорта i на α -том колебательном уровне N_{α} (здесь и далее индекс i для рассматриваемой компоненты опускается) для $\alpha = 1, 2, \dots, \beta - 1$ описывается уравнениями поуровневой колебательной кинетики

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\alpha}}{dt} = & \sum_{j=1}^L z^j (P'_{\alpha+1, \alpha} N_{\alpha+1} - P'_{\alpha, \alpha+1} N_{\alpha} - P'_{\alpha, \alpha-1} N_{\alpha} + P'_{\alpha-1, \alpha} N_{\alpha-1}) + \\ & + \sum_{m=1}^M \frac{z^m}{N^m} \sum_{\gamma=0}^{\beta_m-1} (Q_{\alpha+1, \alpha}^{\gamma, \gamma+1}(m) N_{\gamma}^m N_{\alpha+1} - Q_{\alpha, \alpha+1}^{\gamma+1, \gamma}(m) N_{\gamma+1}^m N_{\alpha} + \\ & + Q_{\alpha-1, \alpha}^{\gamma+1, \gamma}(m) N_{\gamma+1}^m N_{\alpha-1} - Q_{\alpha, \alpha-1}^{\gamma, \gamma+1}(m) N_{\gamma}^m N_{\alpha}) + \\ & + \sum_{k=1}^K \sum_{\gamma=0}^{\beta_k} (R_{\gamma, \alpha}^k z^{k_2} N_{\gamma}^{k_1} - R_{\alpha, \gamma}^k z^k N_{\alpha}) \end{aligned} \quad (1.1)$$

Здесь z^j — частота столкновений молекул рассматриваемой компоненты с молекулами j -той компонентой смеси; $N^j = \sum N_j^i$ — числовая плотность j -той компоненты; β_j — номер верхнего уровня j -той компоненты с энергией Q_j ; $R_{\alpha, \gamma}^k$, $R_{\gamma, \alpha}^k$ — вероятности прямой и обратной реакции обмена; $P'_{\alpha+1, \alpha}$, $Q_{\alpha+1, \alpha}^{\gamma, \gamma+1}(j)$ — вероятности одноквантовых VT- и VV-обменов при столкновении молекулы сорта i с молекулой j -той компоненты смеси, обладающие свойствами [9]

$$P'_{\alpha+1, \alpha} = (\alpha + 1) P'_{10}, \quad P'_{\alpha, \alpha+1} = P'_{\alpha+1, \alpha} \exp\left(-\frac{E_1^i}{kT}\right)$$

$$Q_{\alpha+1, \alpha}^{\gamma, \gamma+1}(m) = (\alpha + 1)(\gamma + 1) Q_{10}^{01}(m), \quad Q_{\alpha, \alpha+1}^{\gamma+1, \gamma}(m) = Q_{\alpha+1, \alpha}^{\gamma, \gamma+1}(m) \exp\left(\frac{E_1^m - E_1}{kT}\right)$$

где P'_{10} и $Q_{10}^{01}(m)$ — соответствующие вероятности перехода с первого на нижний (нулевой) уровень, E_1^i — разность энергий первого и нулевого уровней j -той компоненты.

Предполагается, что диссоциация молекулы происходит с верхнего уровня β при столкновении с атомом или молекулой сорта l с вероятностью K'_d , так что для скорости диссоциации W_d можно записать

$$W_d = R_d (H_d N B_{\beta} - N_{\beta})$$

$$H_d = \left(\frac{N}{N^{k_1} N^{k_2}}\right)_{\text{eq}} \left(\frac{N^{k_1} N^{k_2}}{N}\right), \quad R_d = \sum_l K'_d z^l$$

Здесь B_{β} — равновесное больцмановское распределение на уровне β ; N^{k_1} , N^{k_2} — числовые концентрации продуктов реакции; $N = \sum N_{\alpha}$ — числовая концентрация рассматриваемой компоненты, индексом eq здесь и далее отмечены равновесные по составу и по колебательным уровням распределения. Параметр H_d характеризует степень отклонения концентраций от равновесных.

Левая часть (1.1) с использованием обобщенного приближения Эйкена может быть представлена в виде [10]

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = \frac{\partial N_\alpha}{\partial t} + \nabla (N_\alpha v + j_\alpha)$$

$$j_\alpha = j \frac{N_\alpha}{N} + ND \nabla \left(\frac{N_\alpha}{N} \right), \quad (ND)^{-1} = \sum (N^i D^i)^{-1}$$

где v — среднемассовая скорость смеси, j — диффузионный поток без учета внутренних степеней свободы, D^i — бинарные коэффициенты диффузии. В области высоких энергий $E_\alpha \gg kT$ возможны упрощения в левой части (1.1) [5, 6].

При высоких температурах газа $T > E_i/k$ в (1.1) можно перейти к диффузионному приближению. Пусть $N \times Y(E) \times dE$ — число молекул с колебательной энергией E в интервале энергий dE . Тогда, учитывая, что вероятности прямой $R^k(E, E^{k_1})$ и обратной $R^k(E^{k_1}, E)$ реакции обмена связаны соотношением

$$R^k(E^{k_1}, E) E^{k_1} z_{cq}^{k_1} N_{cq}^{k_1} B(E^{k_1}) = R^k(E, E^{k_1}) E_i z_{cq}^k N_{cq} B(E)$$

и оставляя аналогично [6] в левой части (1.1) главный член, запишем

$$-D \nabla^2 Y = \tau_0^{-1} \frac{\partial}{\partial E} \left(E \left(Y + kT_0 \frac{\partial Y}{\partial E} \right) \right) + R_+ B - R_- Y \quad (1.2)$$

$$B(E) = (kT)^{-1} \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \left(1 - \exp \left(-\frac{Q}{kT} \right) \right)^{-1}$$

Здесь $B(E)$ — равновесное бальцмановское распределение; эффективное время релаксации τ_0 , эффективная температура T_0 , скорости прямой R_- и обратной R_+ реакций обмена даются соотношениями

$$\tau_0^{-1} = \frac{E_i}{kT} \sum_i z^i P'_{i0} + \sum_m z^m Q_{i0}^{01}(m) \left(1 + \frac{E_v^m}{kT} \right) \left(\frac{E_i}{E_1^m} - 1 \right)$$

$$T_0 = \frac{\tau_0 E_i}{k} \left(\sum_i z^i P'_{i0} + \sum_m z^m Q_{i0}^{01}(m) \frac{E_v^m}{E_1^m} \right) \quad (1.3)$$

$$E_v^m = \int E^m Y^m dE^m, \quad R_-(E) = \sum_k R_0^k(E) z^k, \quad R_+(E) = \sum_k R_0^k(E) z^k H^k(E)$$

$$H^k(E) = H_0^k \int R^k(E, E^{k_1}) F^{k_1} dE^{k_1} (R_0^k(E))^{-1}, \quad F^{k_1} = \frac{Y^{k_1}}{B^{k_1}}$$

$$H_0^k = \left(\frac{NN^k}{N^{k_1}N^{k_2}} \right)_{cq} \left(\frac{N^{k_1}N^{k_2}}{NN^k} \right), \quad R_0^k = \int R^k(E, E^{k_1}) dE^{k_1}$$

Отметим, что τ_0 и T_0 для каждой компоненты смеси различны и зависят от состава смеси и средней колебательной энергии E_v^m компонент с внутренними степенями свободы. Параметр H^k , характеризующий степень отклонения от равновесия, зависит от распределения колебательной энергии молекул — продуктов реакции.

Уравнение (1.2) должно быть дополнено условием нормировки плотности вероятности Y и условием баланса на правом конце спектра при $E = Q$

$$\int_0^Q Y dE = 1, \quad -\frac{Q}{\tau_0 E_i} \left(Y + kT_0 \frac{\partial Y}{\partial E} \right) + R_+ B - R_- Y = -R_d (B H_d - Y) \quad (1.4)$$

Будем искать решение (1.2) в виде $F(E) = Y(E)/B_0(E)$, где $B_0(E)$ — бальцмановское распределение с температурой T_0 , предположив выполнение условия

$$|\nabla \ln F| \ll |\nabla \ln B_0| \quad (1.5)$$

Вводя безразмерную энергию $\varepsilon = E/kT_0$, запишем

$$-\Delta^2 \varepsilon^2 F = \varepsilon \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon^2} - \frac{\partial F}{\partial \varepsilon} \right) + r_+ \exp(a\varepsilon) - r_- F \quad (1.6)$$

$$\Delta^2 = \tau_0 D (\nabla \ln T_0)^2, \quad r_- = R_- \tau_0, \quad r_+ = \frac{R_+ \tau_0 T_0}{T}, \quad a = \frac{T - T_0}{T}$$

Условия (1.4) при этом примут вид

$$\int_0^q F \exp(-\varepsilon) d\varepsilon = 1 \quad (1.7)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \varepsilon} = r_d \left(\frac{H_d B}{B_0} - F \right) + \frac{E_1}{Q} (r_+ \exp(aq) - r_- F) \quad (1.8)$$

$$q = \frac{Q}{kT_0}, \quad r_d = \frac{R_d \tau_0 E_1}{Q}$$

2. Рассмотрим сначала предельные случаи сильной и относительно слабой реакции обмена, когда аналогично [5, 6] для $\varepsilon \gg 1$, $\Delta^2 q \ll 1$ в (1.6) можно опустить вторую производную (за исключением узких переходных областей вблизи порогов реакций). При таком подходе для относительно слабой реакции обмена при выполнении условий $-\infty < a \ll 1$, $r_- \ll \varepsilon$ композитное решение имеет вид

$$F = F_e(\varepsilon) + C_2 \exp(\varepsilon - q) \quad (2.1)$$

$$F_e(\varepsilon) = \left(C_1 + \int_0^\varepsilon \varphi^{-1} r_+ \exp(a\varepsilon) \varepsilon^{-1} d\varepsilon \right) \varphi, \quad \varphi(\varepsilon) = \exp\left(\frac{1}{2} \Delta^2 \varepsilon^2 - \int_0^\varepsilon \frac{r_-(\varepsilon)}{\varepsilon} d\varepsilon\right)$$

Постоянная C_1 определяется из условия нормировки (1.7) и вследствие экспоненциальной зависимости B_0 от энергии слабо зависит от особенностей решения на правом конце спектра. Отметим, что для высокопороговых реакций обмена при этом r_- может быть не малым. Постоянная C_2 находится из условия (1.8)

$$C_2 = (r_d + 1)^{-1} \left(r_d \left(\frac{H_d T_0}{T} \exp(aq) - F_e(q) \right) - F_e'(q) \right)$$

Влияние градиента температуры, входящего в параметр Δ , на решение существенно в том случае, когда первый член в экспоненте для φ не меньше второго. Эффект тем больше, чем больше параметр Δ , чем больше энергия и чем меньше константа реакции обмена. Так как диссоциация происходит на более высоких уровнях, чем реакции обмена, для нее влияние градиента температуры на скорость реакции сильнее. При $\Lambda \equiv \Delta^2 q^2 \geq 1$ отклонение от распределения в пространственно однородном газе будет не малым.

Если эффективная колебательная температура больше поступательной ($a < 0$), то зависимость F_e от параметра Δ^2 , как и при отсутствии реакций обмена, имеет экспоненциальный характер. Увеличение a вплоть до нуля приводит к возрастанию относительной роли второго члена в круглых скобках правой части выражения для $F_e(\varepsilon)$, в результате чего с ростом a влияние градиента температуры будет уменьшаться.

Изменение числа молекул за счет реакций обмена W_0 и вследствие реакции диссоциации W_d в рассматриваемом случае даются выражениями

$$W_0 = W_0^+ - W_0^- = NR_- kT_0 \int \left(B \sum H^+ - B_0 F_e \right) d\varepsilon \quad (2.2)$$

$$W_d = W_d^+ - W_d^- = R_d N \left(\frac{E_1}{kT} \right) \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) (r_d + 1)^{-1} \left(H_d - \frac{F_e(q) B_0(Q)}{B(Q)} \right) \quad (2.3)$$

Согласно (2.3), скорость рекомбинации W_d^+ , как и в феноменологической

кинетике, определяется значением H_d и не зависит от эффективной температуры и ее градиента. В то же время скорость диссоциации W_d^- определяется отличием эффективной температуры от поступательной и значением $F_e(q)$. Так как последнее, согласно (2.1), не зависит от скорости диссоциации, аналогично [5—8] константа скорости диссоциации может быть представлена как произведение скорости диссоциации без учета диффузии возбужденных молекул на поправку K_Δ , не зависящую от H_d .

Более подробный анализ требует конкретизации вида зависимости вероятностей реакций обмена от колебательной энергии. Ввиду отсутствия надежных данных, ограничимся рассмотрением простейшей модели, согласно которой

$$R^k(E, E^{k1}) = c\delta(E - Q^* - E^{k1} + Q^{k1})\theta(E - Q^*)$$

где δ и θ — функции Дирака и Хэвисайда, $c = \text{const}$, Q^* и Q^{k1} — пороги прямой и обратной k -той реакции обмена. В этом случае, если в газе идет одна реакция обмена, $r_- = 0$ для $\varepsilon < q_1 = Q^1/kT_0$ и $r_- = r = \text{const}$ для $\varepsilon \geq q_1$; $r_+ = Hr$, $H = (T_0/T)H_0^1 F^{11}(E - Q_1)$, $Q_1 = Q^1 - Q^{11}$ — энергия реакции. При этом оценка границы влияния градиента температуры на скорость диссоциации, основанная на проведенном выше анализе (2.1), при одинаковых эффективных температурах принимает вид

$$\Delta^2 q^2 \left(2 \ln \frac{q}{q_1}\right)^{-1} \geq r \quad (2.4)$$

В дальнейшем будем считать, что функция распределения продукта реакции бoльцмановская с температурой T_0^1 . При этом

$$H = H_0 \exp\left(\varepsilon T_0 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0^1}\right)\right), \quad H_0 = H_0^1 \frac{T_0}{T_0^1} \exp\left(-Q_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0^1}\right)\right)$$

Для такой модели ниже порога реакции $\varepsilon < q_1$ (2.1) с точностью до нормировочной константы сводится к выражению, полученному без учета реакций обмена [5, 6]

$$F = C_1 \exp\left(\frac{1}{2} \Delta^2 \varepsilon^2\right) \quad (2.5)$$

При $q \geq \varepsilon \geq q_1$ структурный вид (2.1) не изменяется, а $F_e(\varepsilon)$ дается выражением

$$F_e(\varepsilon) = (q_1 C_1 + L(\varepsilon)) \exp\left(\frac{1}{2} \Delta^2 \varepsilon^2\right) \varepsilon^{-r} \quad (2.6)$$

$$C_1 = \left(1 - \int_{q_1}^q L(\varepsilon) \psi(\varepsilon) \varepsilon^{-r} d\varepsilon\right) \left(\int_0^{q_1} \psi(\varepsilon) d\varepsilon + q_1^{-1} \int_{q_1}^q \psi(\varepsilon) \varepsilon^{-r} d\varepsilon\right)^{-1}$$

$$L(\varepsilon) = H_0 r \int_{q_1}^{\varepsilon} \exp\left(-\frac{1}{2} \Delta^2 \varepsilon'^2 + a_0 \varepsilon'\right) \varepsilon'^{-1} d\varepsilon'$$

$$\psi(\varepsilon) = \exp\left(\frac{1}{2} \Delta^2 \varepsilon^2 - \varepsilon\right), \quad a_0 = \frac{T_0^1 - T_0}{T_0^1}$$

Скорости W_0 и W_d получаются подстановкой этих выражений в (2.2) и (2.3) соответственно. В элементарных функциях они выражаются, когда можно пренебречь обратной реакцией обмена ($H_0 \ll 1$ или $a_0 \leq -1$), при этом

$$W_d = -R_d N \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \left(\frac{E_1}{kT}\right) (1 + r_d)^{-1} \times \\ \times \left(H_d - \exp\left(\frac{1}{2} \Delta^2 q^2\right) \left(\frac{q_1}{q}\right)^r \left(\frac{T}{T_0}\right) \exp(-aq)\right)$$

$$W_0 = R_N \exp(-q_1) \exp\left(\frac{1}{2} \Delta^2 q_1^2\right)$$

В другом предельном случае, когда для сильной реакции обмена $r \gg \max(q_1, a_0 q, \Delta)$, $q_1 \gg 1$, $H_0 \leq 1$, для описанной выше модели функция F_ε в случае $\varepsilon < q_1$ дается выражением (2.5). Скорости W_d , W_0 и F_ε для $\varepsilon > q_1$ можно представить в виде

$$F_\varepsilon = C_3 \exp(-\lambda(q_1)(\varepsilon - q_1)) + \exp(a_0 \varepsilon) H_0 \left(1 + \frac{\Delta^2 \varepsilon^2}{r} + \frac{(a_0^2 - a_0) \varepsilon}{r}\right)$$

$$C_1 = \left(1 - \frac{H_0 \exp(-(1 - a_0) q_1)}{1 - a_0}\right) (1 - \exp(-q_1))^{-1}$$

$$C_3 = C_1 \exp\left(\frac{1}{2} \Delta^2 q_1^2\right) - H_0 \exp(a_0 q_1)$$

$$W_0 = R \lambda^{-1}(q_1) N \exp(-q_1) (1 - \exp(-q_1))^{-1} \times$$

$$\times (\exp(a_0 q_1) (1 - a_0 (a_0 - 1)^{-1} \exp(-q_1)) H_0 - \exp\left(\frac{1}{2} \Delta^2 q_1^2\right))$$

$$W_d = R_d N \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \left(\frac{E_1}{kT}\right) (\lambda(q) + r_d + r_0)^{-1} (H_d (\lambda(q) + r_0) -$$

$$- \frac{T}{T_0} H_0 \exp(q(a_0 - a)) (r_0 + \lambda(q) \left(1 + \frac{\Delta^2 q^2}{r} + \frac{(a_0^2 - a_0) q}{r}\right)))$$

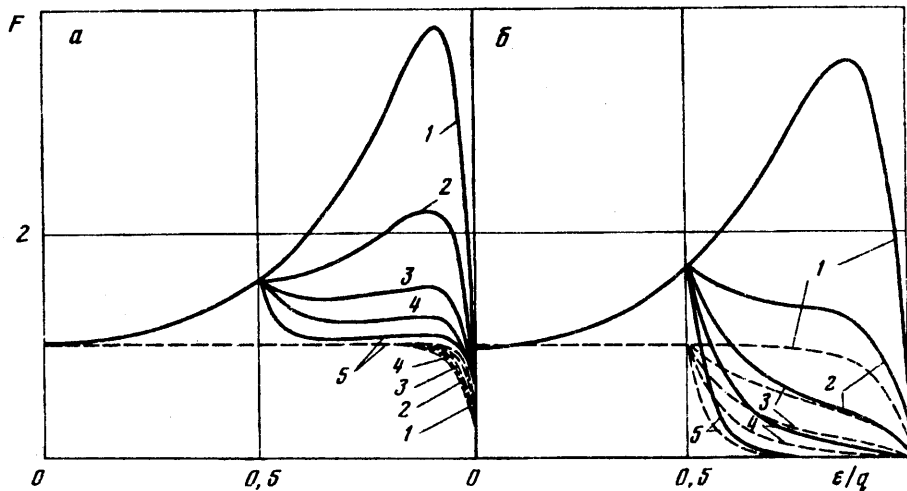
$$r_0 = \frac{r E_1}{Q}, \quad \lambda(\varepsilon) = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{r}{\varepsilon}}$$

Из приведенных выражений следует, что градиент температуры не влияет на скорости обратных реакций как обмена, так и диссоциации. Влияние градиента температуры на прямую реакцию обмена аналогично известному для диссоциации без промежуточной реакции с заменой q на q_1 и, следовательно, слабее. В случае слабой реакции обмена (или при слабой обратной реакции) поправки K_Δ к скорости диссоциации W_0^- аналогичны известным. С ростом скорости реакции обмена поправки уменьшаются. Для сильной реакции обмена влияние градиента температуры на скорость диссоциации мало.

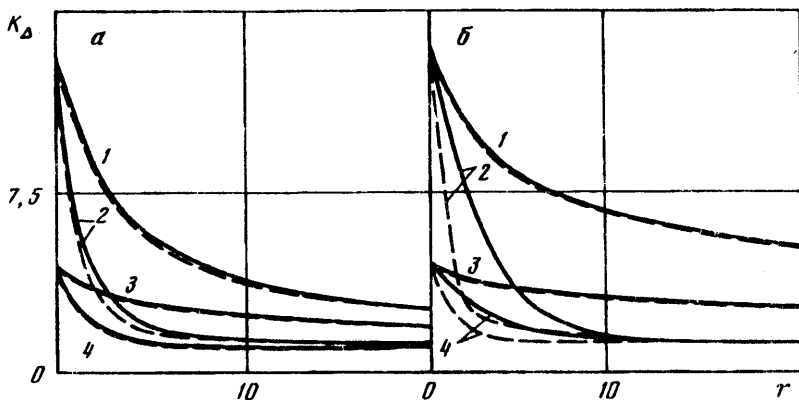
3. В случае произвольных скоростей реакций обмена функция распределения находилась численным интегрированием (1.6) для описанной выше модели одной реакции обмена с порогом q_1 .

Определенные при различных значениях параметра r функции $F(\varepsilon)$ приведены на фиг. 1, а для $a = 0$ и фиг. 1, б для $a = -1$. Здесь $q = 30$, $q_1 = 0,5 q$, $H_d = 0$, $H_0 = 1$. Сплошные кривые соответствуют $\Lambda \equiv \Delta^2 q^2 = 3$, штриховые — $\Lambda = 0$. Кривые 1 — $r = 0$, 2 — $r = 2$, 3 — $r = 5$, 4 — $r = 10$, 5 — $r = 30$. Левее порога реакции обмена F постоянна при $\Lambda = 0$ и монотонно возрастает в противном случае. При $\varepsilon = q_1$ происходит излом. На правом конце — узкая переходная область размером $\lambda^{-1}(q)$.

По мере роста константы реакции обмена влияние неоднородного поля температуры уменьшается и функция распределения приближается к больцмановской с эффективной колебательной температурой продукта реакции T_0' . Так как F отнесена к больцмановскому распределению с температурой T_0 , при $a_0 < 0$ функция $F \ll 1$. Для сильной реакции обмена переход происходит в узкой области размером $\lambda(q_1)^{-1}$. В переходных областях нарушаются условия (1.5), однако ввиду малого размера этих областей это слабо сказывается на решении в целом.



Фиг. 1



Фиг. 2

Поправки к скорости диссоциации за счет неоднородного поля температуры K_{Δ} (отношение константы скорости диссоциации, вычисленной с учетом влияния градиента температуры, к константе в однородном газе) в зависимости от скорости реакции обмена r приведены на фиг. 2, *a* для высокопороговой реакции обмена ($q_1 = 0,5q$) и фиг. 2, *б* для низкопороговой ($q_1 = 0,05q$). Здесь $q = 30$, сплошные кривые относятся к $H_0 = 0,2$, штриховые — $H_0 = 5$. Кривые 1, 2 — $\Lambda = 5$, 3, 4 — $\Lambda = 3$, 2, 4 — $a_0 = 0$, 1, 3 — $a_0 = -1$.

Из представленных данных видно, что качественная оценка (2.4), данная выше на основе анализа решения при умеренных скоростях промежуточной реакции, справедлива и в рассматриваемом случае. Действительно, чем больше Λ , тем значительнее отклонение K_{Δ} от единицы, причем для большого порога промежуточной реакции отклонение K_{Δ} больше, чем для малого. Как и для умеренно слабой реакции, поправки больше при $a < 0$. Значение r , при котором происходит резкое уменьшение влияния градиента температуры, соответствует (2.4).

Качественное совпадение результатов для слабых и умеренных скоростей промежуточных реакций объясняется следующим образом. Как следует из (2.1), при фиксированных Δ и r влияние градиента температуры на функцию распределения сильнее для больших ε . Поэтому отношения функций распределения

T, K	(4.4) _r		(4.5) _r		(4.4) _f		(4.5) _f	
	r	q ₁	r	q ₁	r	q ₁	r	q ₁
4000	76,3	9,4	0,036	0,9	3,3	4,94	0,03	0
6000	52,5	6,24	3,7	0,6	4,8	3,3	3,7	0
8000	15,3	4,7	5,6	0,45	3,7	2,47	7,9	0

и скорости реакции, вычисленных с учетом влияния градиента температуры, к F и W_d при $\Delta = 0$ слабее зависят от r , чем сами функции распределения и скорости реакций.

Реальный вид распределения вероятностей реакций обмена по спектру может отличаться от модельного, кроме того, распределение продуктов реакции, вообще говоря, не бальцмановское. Чувствительность решения к этим факторам можно оценить из сопоставления данных для больших и малых значений H_0 . При малом пороге промежуточной реакции H_0 слабо влияет на решение (фиг. 2, а). Если порог промежуточной реакции сравним с порогом диссоциации, влияние H_0 сильнее (фиг. 2, б). Однако и в этом случае качественные выводы, сделанные выше, справедливы.

4. Оценим влияние неоднородного поля температуры на скорость диссоциации компонентов воздуха. Рассмотрим часто используемую модель пяти реакций [11]



Молекулы O_2 и N_2 участвуют в одной реакции обмена каждая, причем пороги этих реакций составляют 0,3 и 3,3 эВ соответственно; молекулы NO — в двух реакциях, порог обратной реакции (4.5) — 1,7 эВ, другая имеет нулевой порог.

Учитывались 24 реакции VV- и VT-обменов, данные о скоростях которых заимствованы из [11—14]; константы скоростей прямых k_f и обратных k_r реакций обмена брались в виде

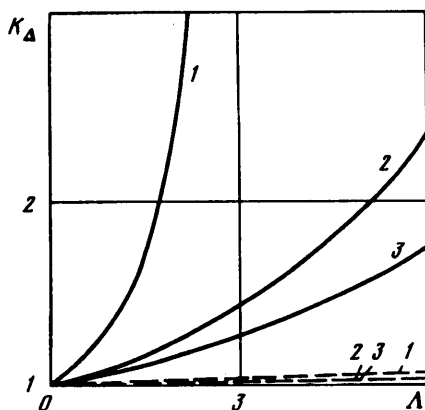
$$(4.4): k_f = 1,12 \cdot 10^{-16} \exp\left(\frac{-37\,500}{T}\right), \quad k_r = 2,49 \cdot 10^{-17}$$

$$(4.5): k_f = 1,598 \cdot 10^{-18} T^{1/2} \exp\left(\frac{-3600}{T}\right)$$

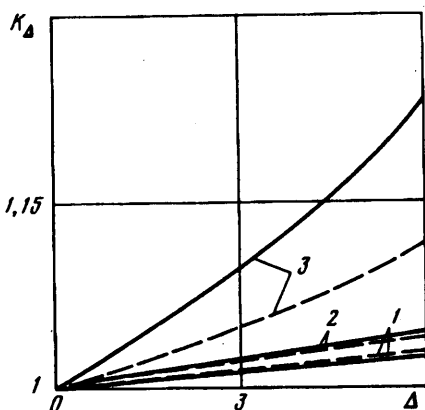
$$k_r = 5,279 \cdot 10^{-21} T \exp\left(\frac{-19\,700}{T}\right)$$

Применялась описанная выше модель равномерного распределения вероятности реакций обмена по спектру, входящие в нее константы определялись из экспериментальных данных с использованием равновесного распределения по колебательным степеням свободы. Как и ранее, при рассмотрении каждой компоненты колебательные распределения остальных компонент считались бальцмановскими с соответствующими колебательными температурами. Рассчитанные по равновесным концентрациям безразмерные скорости и пороги реакций обмена для $a_0 = 0$ приведены в таблице.

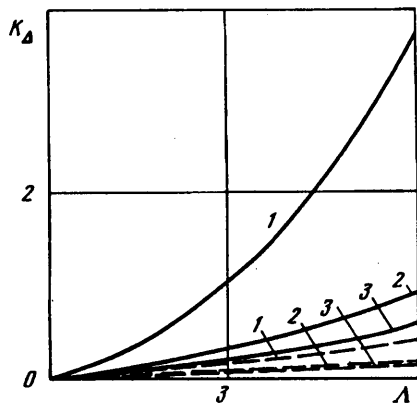
Функции распределения определялись численным интегрированием (1.6), после чего находились поправки к скоростям диссоциации и обменных реакций для воздуха равновесного состава при различных температурах и давлении, равном 10^5 Н/м^2 .



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

Результаты расчетов поправок к скоростям диссоциации K_d и реакций обмена как функции параметра Λ при $a_0 = 0$ представлены на фиг. 3—5 для O_2 , N_2 и NO соответственно. Здесь сплошные кривые соответствуют поправкам к скорости диссоциации, штриховые — к реакциям обмена. Кривые 1 — $T = 4000$ К, 2 — $T = 6000$ К, 3 — $T = 8000$ К. Как отмечалось выше, поправки к реакциям обмена, как правило, значительно меньше поправок к скоростям диссоциации.

Ход кривых аналогичен поведению поправок K_d при отсутствии реакций обмена. Однако возмущения, вызванные промежуточной реакцией, ослабляют влияние градиента температуры на константу скорости диссоциации, причем существенное влияние оказывает температура газа. Ход температурных зависимостей различен для различных компонент и объясняется различным характером температурных зависимостей констант реакций обмена.

Для N_2 реакция обмена сильная, следовательно, влияние градиента температуры на константу диссоциации относительно слабое и возрастает с увеличением температуры по мере уменьшения γ . Для O_2 и NO обменная реакция слабая при низких температурах и умеренно слабая при высоких, при этом роль градиента температуры сильнее и уменьшается с ростом температуры.

Для рассматриваемых температур изменение средней колебательной энергии E_v на свою величину приводит к незначительному изменению параметра a_0 и, следовательно, несущественному изменению скоростей реакций.

Отметим, что для азота безразмерная скорость обратной реакции обмена значительно меньше безразмерной скорости прямой реакции. Вследствие этого

возможно возмущение функции распределения и скорости диссоциации азота за счет возмущенной не Больцмановской функции распределения NO (см. определение H^* и r^*), т. е. влияние градиента температуры на скорость диссоциации азота может быть сильнее, чем представленные выше данные. Детальное исследование этого эффекта выходит за рамки настоящей работы.

Таким образом, градиент температуры в пограничном слое не влияет на скорости рекомбинации и обратных реакций обмена и слабо влияет на скорости прямых реакций обмена. В то же время вклад локальной неравновесности в константу скорости диссоциации для относительно слабых реакций обмена может быть существенным. Модель гармонического осциллятора позволяет дать оценку такого эффекта.

Промежуточная реакция обмена ослабляет влияние неоднородного поля температуры на скорость диссоциации молекулы. Для сильной реакции обмена такое влияние исчезающе мало. Для компонентов воздуха наблюдается промежуточный случай с немонотонным изменением локальных поправок к скорости диссоциации с изменением температуры газа.

Авторы выражают благодарность Н. К. Макашеву за внимание к работе и полезные обсуждения и С. А. Лосеву за консультации по константам скоростей реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-013-16407).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Людвиг Г., Хейль М. Теория пограничного слоя с диссоциацией и ионизацией//Проблемы механики. Вып. IV/Под ред. Драйдена Х., Кармана Т. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 39—99.
2. Жданов В. М., Скачков П. П. Уравнения переноса в химически реагирующих неоднородных газах. Учет внутренних степеней свободы//Изв. АН СССР. МЖГ. 1974. № 4. С. 125—132.
3. Колесниченко Е. Г., Лосев С. А. Кинетика релаксационных процессов в движущихся средах//Химия плазмы. М.: Атомиздат, 1979. Вып. 6. С. 209—230.
4. Макашев Н. К. О влиянии движения газа на кинетику реакций колебательно-возбужденных молекул//Изв. АН СССР. МЖГ. 1984. № 6. С. 100—105.
5. Макашев Н. К., Провоторов В. П. Неравновесная диссоциация двухатомных молекул в пограничном слое//Изв. АН СССР. МЖГ. 1985. № 1. С. 161—170.
6. Макашев Н. К. Неравновесная диссоциация двухатомных молекул в течениях с конвективным и диффузионным переносом частиц//Изв. АН СССР. МЖГ. 1985. № 6. С. 147—153.
7. Макашев Н. К., Страхов Л. С. Термическая диссоциация ангармонических осцилляторов в пограничном слое//Изв. АН СССР. МЖГ. 1987. № 5. С. 130—136.
8. Носик В. И. Неравновесная термическая диссоциация двухатомных молекул с учетом VV -, VT - и VT' -обменов//Изв. РАН. МЖГ. 1994. № 1. С. 171—179.
9. Гордиец Б. Ф., Осипов В. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
10. 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—877.
11. Агафонов В. П., Вертушкин В. К., Гладков А. А., Полянский О. Ю. и др. Неравновесные физико-химические процессы в аэродинамике. М.: Машиностроение, 1972. 344 с.
12. Дорошенко В. М., Кудрявцев Н. Н., Сметанин В. В. Равновесность внутренних степеней свободы молекул и атомов при гиперзвуковых полетах в верхней атмосфере//Теплофизика высоких температур. 1991. Т. 29. № 5. С. 1013—1027.
13. Moss J. N., Bird G. A., Dogra V. K. Nonequilibrium thermal radiation for an aeroassist flight experiment vehicle//AIAA Pap., 88—0081. 1988.
14. Кузнецов Н. М. Кинетика мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1982. 221 с.