

УДК 533.6.011.8

© 1995 г. В. И. НОСИК

О ВЛИЯНИИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ДИССОЦИАЦИИ НА ТЕЧЕНИЕ В ПОГРАНИЧНОМ СЛОЕ

На примере течения бинарной смеси молекул и атомов азота в окрестности критической точки затупленного тела рассмотрено влияние неравновесной аррениусовской кинетики диссоциации, несводимой к двухтемпературной, на распределение макропараметров в пограничном слое и, в частности, на тепловой поток к поверхности тела.

Макроскопическая константа скорости диссоциации получается суммированием соответствующих «микроконстант» по функциям распределения. В неоднородных течениях газа функции распределения молекул по внутренним степеням свободы могут существенно отличаться от равновесных или квазиравновесных, причем характер их возмущений определяется типом и параметрами течения. Это может приводить к значительным отклонениям констант реакций, механизм которых включает в себя взаимодействие с внутренними степенями свободы, от констант, определенных в других условиях. Поэтому не удивительно, что расхождение между теорией и экспериментом, а также разными экспериментальными данными лежит в пределах порядка величины и в некоторых случаях достигает трех порядков.

При определении константы скорости диссоциации при достаточно малых временах колебательной релаксации используют поправки, учитывающие нарушения функции распределения за счет самой реакции [1]. Это сказывается на температурной зависимости предэкспоненциального множителя в аррениусовской зависимости. При сильном отклонении от равновесия вследствие различия колебательных и поступательных температур применяют двухтемпературные модели (Мэррон и Тринор, Кузнецов, Гордиец, Лосев, Парк и др.). Ряд моделей приводит к сильной экспоненциальной зависимости от колебательной температуры [1].

Распространенные модели диссоциации описывают неравновесную диссоциацию в тех случаях, когда несущественны конвективные и диффузионные члены в левых частях уравнений поуровневой кинетики. Такая ситуация имеет место в неподвижном газе и в течении за ударной волной. В пограничном (или вязком ударном) слое влияние указанных членов может быть значительным. Их учет приводит к появлению зависимости скорости диссоциации от градиентов макропараметров. Для высокопороговых реакций диффузионный перенос сильно возбужденных молекул может существенно изменить константу скорости диссоциации даже при малых временах колебательной релаксации.

Если описывать термическую диссоциацию в рамках лестничного механизма, то молекулы диссоциируют с верхних колебательных уровней, энергия которых сравнима с энергией диссоциации Q . При достаточно малом времени VT-обмена τ_{VT} по сравнению с характерным газодинамическим временем τ_g и временем диссоциации τ_d устанавливается больцмановское распределение по колебательному спектру, исключая небольшую область колебательных энергий E_i вблизи порога реакции $Q - E_i \leq kT$ [1]. В этом случае получают классическую аррениусовскую скорость диссоциации.

Диффузия поперек пограничного слоя молекул с различными колебательными состояниями при $Q \gg kT$ может существенно изменить функцию распределения молекул с энергией порядка энергии диссоциации, а следовательно, и скорость диссоциации даже при $\tau_{VT} \ll \tau_c \approx \tau_d$ [2]. При условии хотя и конечного, но ограниченного сверху отклонения функции распределения от описанной выше решение остается локальным, а скорость диссоциации явно зависит от градиента температуры. Функция распределения и скорость диссоциации для двухатомных молекул — ангармонических осцилляторов определены для малой примеси диссоциирующего газа в инертном [3] и для диссоциации в бинарной смеси молекул и атомов азота [4]. Отметим, что полученные функции распределения не сводятся к больцмановской или триноровской с отличной от поступательной колебательной температурой и неаррениусовой скоростью диссоциации принципиально отличается от известных моделей CVD, CVDV и других двухтемпературных моделей [1, 5].

В [6] рассчитаны локальные поправки к скорости реакции и диффузионная составляющая теплового потока для течения в окрестности критической точки затупленного тела при диссоциации малой примеси азота в аргоне. Остается открытым вопрос о влиянии модифицированной кинетики на течение в пограничном слое в случае, когда параметры течения определяются с учетом диссоциации.

1. Будем считать течение вне пограничного слоя химически равновесным. Используя преобразование Дородницина — Лиза, введем тангенциальную ξ и нормальную к поверхности η координаты и безразмерную функцию тока f [5, 7]

$$\xi = \int_0^x \rho_\delta \mu_\delta u_\delta r^2 dx, \quad \eta = r' u_\delta (2\xi)^{-1/2} \int_0^y \rho dy, \quad \frac{\partial f}{\partial \eta} = \frac{u}{u_\delta}$$

Здесь x и y — тангенциальная и нормальная координаты, r — расстояние от оси симметрии, u , ρ , μ — тангенциальная компонента скорости, плотность и вязкость газа соответственно.

Все величины отнесены к их характерным в пограничном слое значениям, индекс δ относится к внешней границе пограничного слоя, $j=0$ для плоского и $j=1$ для осесимметричного течения. Положив $\theta = T/T_\delta$, $z = \alpha/\alpha_\delta$ (T — температура, α — степень диссоциации), запишем уравнения пограничного слоя на оси симметрии с соответствующими граничными условиями в виде

$$(lf')' + ff'' + \frac{1}{1+j} \left(\frac{\rho_\delta}{\rho} - f'^2 \right) = 0 \quad (1.1)$$

$$(l_z z')' + fz' - \frac{\zeta R}{\alpha_\delta} = 0 \quad (1.2)$$

$$(l_T \theta')' + f\theta' \frac{c_p}{c_{p\delta}} + \frac{Q}{c_{p\delta} T_\delta} \zeta R + \quad (1.3)$$

$$+ l_z \alpha_\delta \frac{c_{p2} - c_{p1}}{c_{p\delta}} \theta' z' = 0$$

$$\eta = 0: f = f' = 0, \quad \theta = \theta_w \quad (1.4)$$

$$\eta \rightarrow \infty: f' = z = \theta = 1 \quad (1.5)$$

Для идеально каталитической поверхности при $\eta = 0$ величина $z = 0$, для некаталитической $z' = 0$.

Здесь и далее штрихом обозначено дифференцирование по η , индекс l относится

к молекулам, индекс 2 — к атомам. Коэффициенты l , l_2 , l_T определены следующим образом:

$$l = \frac{\rho\mu}{\rho_\delta\mu_\delta}, \quad l_2 = \frac{l}{Sc} = \frac{\rho^2 D_{12}}{\rho_\delta\mu_\delta}, \quad l_T = \frac{c_p l}{c_{p\delta} Pr} = \frac{\rho\lambda}{c_{p\delta}\rho_\delta\mu_\delta}$$

Безразмерный тепловой поток q дается соотношением

$$q = q_T + q_{CH} = \theta' l_T + \frac{z' \alpha_\delta l_2}{c_{p\delta}} \left[\theta (c_{p2} - c_{p1}) + \frac{Q}{T_\delta} \right] \quad (1.6)$$

где q_T и q_{CH} — его теплопроводностная и диффузионная составляющие.

Числа Прандтля Pr и Шмидта Sc не предполагаются постоянными, коэффициенты переноса вычисляются по формулам кинетической теории газов. Формула Уилки для коэффициента вязкости в случае бинарной смеси атомов и диссоциирующих молекул принимает вид

$$\mu = \frac{\mu_1 (1 - \alpha)}{(1 - \alpha) + 2G_{12}\alpha} + \frac{\mu_2 \alpha}{\alpha + (\mu_2/\mu_1) G_{12} (1 - \alpha)}$$

$$G_{12} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left[1 + \left(\frac{\mu_2}{\mu_1} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{2} \right)^{1/4} \right]^2$$

Для коэффициента теплопроводности используется формула Мейсона — Саксены

$$\lambda = \frac{\lambda_1 (1 - \alpha)}{(1 - \alpha) + 2aG_{12}\alpha} + \frac{\lambda_2 \alpha}{\alpha + a (\mu_2/\mu_1) G_{12} (1 - \alpha)}$$

$$\lambda_i = \lambda_i^\circ + \rho D_{12} c_{v,i}, \quad i = 1, 2$$

где $a = 1,065$, λ_i° — парциальный коэффициент теплопроводности i -го компонента смеси без учета внутренних степеней свободы, $c_{v,i}$ — коэффициент теплоемкости внутренних степеней свободы, при вычислении $c_{v,i}$ предполагаемых равновесными.

Парциальные коэффициенты вязкости μ_i , теплопроводности λ_i° , коэффициенты бинарной диффузии D_{12} выражаются через приведенные Ω -интегралы методами кинетической теории газов [8]. В работе использованы данные по сечениям взаимодействия и аппроксимации Ω -интегралов, полученные в [9].

Удельная теплоемкость смеси

$$c_p = \alpha c_{p2} + (1 - \alpha) c_{p1}$$

$$c_{p1} = \frac{k}{2m} \left(\frac{7}{2} + \exp \left(- \frac{E_1}{kT} \right) \right), \quad c_{p2} = \frac{5k}{2m}$$

где k — постоянная Больцмана, m — масса атома, E_1 — колебательный квант первого уровня. Для азота примем $E_1/k = 3352$ К, $Q/k = 113249$ К.

Число Дамкелера газовой фазы ζ для гиперзвукового обтекания затупленного тела определим как

$$\zeta = \left[k_{p1}^\circ + \frac{2\alpha}{(1 + \alpha)} (k_{p2}^\circ - k_{p1}^\circ) \right] \frac{4}{(1 + j) \beta T_\delta^{\omega+2}} \left(\frac{p_\delta}{k} \right)^2 \quad (1.7)$$

$$\beta = \left(\frac{du_\delta}{dx} \right)_{x=0} = \frac{1}{R_\delta} \left[2 \frac{(p_\delta - p_\infty)}{\rho_\delta} \right]^{1/2}$$

Здесь R_δ — радиус кривизны тела в критической точке, p_∞ — давление перед

скачком уплотнения, k_{r1}^0, k_{r2}^0 — постоянные в зависимости константы скорости рекомбинации от температуры ($k_{r1} = k_{r1}^0/T^\omega$) для рекомбинации при столкновении двух атомов с молекулой и атомом соответственно. Для азота согласно [5] примем $\omega = 1, k_{r1}^0 = 3 \cdot 10^{-42}$ м⁶/с, $k_{r2}^0 = 2 \cdot 10^{-41}$ м⁶/с.

Скорость реакции R запишем в виде

$$R = \theta^{-(\omega+2)} \left[\frac{\alpha_0^2 z^2}{1 + \alpha_0 z} - K_c K_\Delta (1 - \alpha_0 z) \right] \quad (1.8)$$

$$K_c \equiv \frac{\alpha_c^2}{1 - \alpha_c^2} = \rho_d \frac{k}{2m} \frac{T}{\rho_b} \exp \left(-\frac{Q}{kT} \right), \quad \rho_d = 130 \text{ г/см}^3$$

$$K_\Delta = \frac{K_{\Delta 1} + K_{\Delta 2} Z}{1 + Z}, \quad Z = \frac{z_1}{z_2} \quad (1.9)$$

Здесь K_Δ — локальная поправка к скорости диссоциации за счет диффузии высокоэнергетических молекул в пространственно неоднородном поле температур, полученная путем решения уравнений поуровневой кинетики с упрощенной левой частью, z_1, z_2 — частоты столкновений молекулы с молекулой и с атомом соответственно, $K_{\Delta 1}, K_{\Delta 2}$ — соответствующие поправки к скорости диссоциации.

Вычисленные в [4] поправки для диссоциирующего азота могут быть аппроксимированы следующим образом (T измеряется в К):

$$K_{\Delta i} = \exp [\Delta (A_i T + B_i T^2)] \quad (1.10)$$

$$A_1 = 1,963 \cdot 10^{-5}, B_1 = 2,09 \cdot 10^{-9}, A_2 = 2,387 \cdot 10^{-5}, B_2 = 2,87 \cdot 10^{-9}$$

Безразмерный параметр Δ ($\Delta^2 q^2$ в обозначениях [4]) в переменных данной работы принимает вид

$$\begin{aligned} \Delta &= \left(\frac{Q}{kT_0} \right)^2 \left(\frac{\theta'}{\theta^2} \right)^2 (1 + j) \beta \tau_{VT} \frac{1 + \alpha}{2\alpha + (1 - \alpha) D_{12}/D} = \\ &= O \left[\left(\frac{Q}{kT_0} \right)^2 \frac{\tau_{VT}}{\tau_r} \right] \end{aligned} \quad (1.11)$$

$$\tau_{VT} = \left[\left(1 - \exp \left(-\frac{E_1}{kT} \right) \right) (z_1 P_{01}^1 + z_2 P_{01}^2) \right]^{-1}$$

где P_{01}^1, P_{01}^2 — вероятности VT-обмена на нижнем уровне при столкновении с молекулой и атомом соответственно. Принято, что коэффициенты бинарной диффузии D_{12} и самодиффузии D не зависят от колебательного состояния молекул.

Температурная зависимость скорости диссоциации определяется главным образом экспоненциальными множителями, т. е. величиной

$$K = K_\Delta \exp \left(-\frac{Q}{kT} \right) \quad (1.12)$$

При $\Delta \geq 1$ скорость диссоциации отлична от аррениусовой. Так как скорость рекомбинации не зависит от градиента температуры, при этом смещается положение равновесия [3, 4]. Отметим, что поправки к скорости диссоциации (1.9)—(1.11) принципиально отличны от выражений, даваемых двухтемпературными моделями, так как они вызваны нарушением функции распределения преимущественно на верхних колебательных уровнях и могут быть значительными и при совпадении колебательной и поступательной температур [2—4].

Поправки к константе скорости диссоциации в виде (1.9)—(1.11) получены в предположении, что в левых частях уравнений поуровневой колебательной

кинетики оставлены асимптотически выделенные при $Q \gg kT$ главные члены диффузионных слагаемых, а решение для относительной населенности Y_i ищется в виде $Y_i = Y_i^* F_i$, где Y_i^* — равновесное распределение, F_i — приведенная функция распределения, при условии, что пространственное изменение F_i существенно меньше, чем изменение Y_i^* [2—4]. Последнее условие принимает вид

$$|\nabla \ln K_{\Delta}| \ll |\nabla \frac{Q}{kT}| \quad (1.13)$$

Для такой постановки в случае гармонического осциллятора удастся получить аналитическое решение, в котором F_i и поправки к скорости диссоциации экспоненциально зависят от параметра Δ (1.11) [2, 6]. Результаты численного решения для ангармонического осциллятора [3—4] могут быть аппроксимированы аналогичными экспоненциальными зависимостями.

Нарушение (1.13) ведет к невозможности получения локального решения для функции распределения молекул по колебательным энергиям и, следовательно, невозможности использования локальной скорости диссоциации.

2. Система (1.1)—(1.5) для осесимметричного случая ($j = 1$) решалась численно методом установления при $R_s = 1\text{ м}$, $T_s = 7000\text{ К}$, $\theta_w = 0,25$, $p_s = 10^5\text{ Н/м}^2$, $\alpha_s = 0,450$, что соответствует условиям полета на высоте 45 км со скоростью 7 км/с (число Маха $M \approx 20$). Для таких условий $\tau_{VT}/\tau_s \approx 10^{-2}$, число Дамкелера на внешней границе пограничного слоя $\zeta_s = 1,69$.

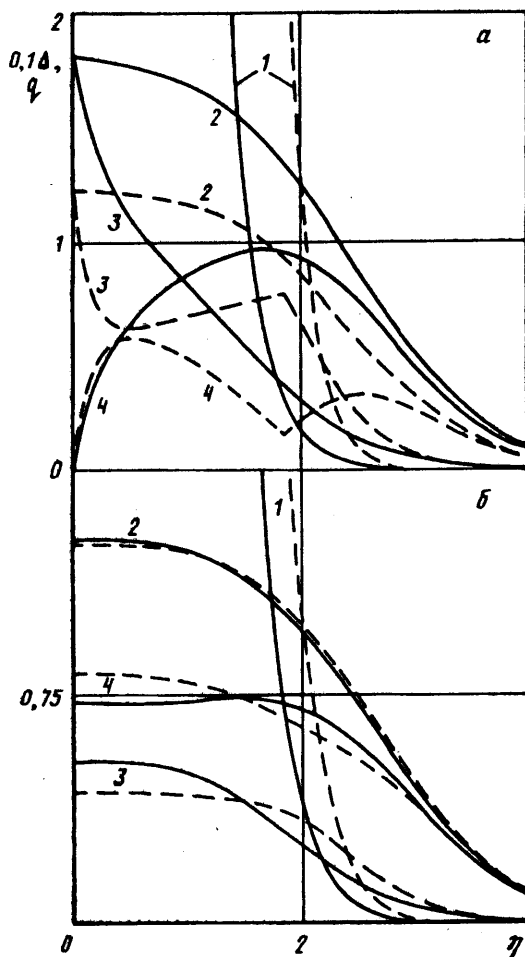
Попытки расчетов с поправкой к скорости диссоциации согласно (1.8)—(1.11) во всем поле течения не привели к получению стационарного решения вследствие чрезмерного роста скорости диссоциации вблизи поверхности ($K_{\Delta} \approx 10^{200}$ и более). Такие значения скорости реакции нефизичны и объясняются нарушением условия применимости локальных поправок (1.13). Поэтому использовались различные модели, ограничивающие рост скорости диссоциации, о которых подробнее говорится ниже.

Типичные результаты расчетов представлены на фиг. 1 для некаталитической поверхности (а) и для каталитической (б). Сплошные кривые соответствуют распределению параметров поперек пограничного слоя с аррениусовой кинетикой, штриховые — с модифицированной кинетикой в рамках приближенных моделей. Кривые 1 — 0,1 Δ , кривые 2 — суммарный безразмерный тепловой поток q , кривые 3 и 4 — его теплопроводная q_T и диффузионная q_{CH} составляющие.

Из представленных данных видно, что существенная часть пограничного слоя не описывается аррениусовой кинетикой, так как параметр $\Delta \geq 1$ уже при $\eta \leq 2$. Более того, вблизи поверхности $\Delta \gg Q/kT \gg 1$, так что несправедливо условие (1.13) и отброшенные при выводе (1.8)—(1.10) члены в левой части уравнений поуровневой кинетики становятся порядка учитываемых. Вследствие этого функция распределения по колебательным уровням и скорость диссоциации становятся нелокальными функционалами решения в пограничном слое и для их определения, вообще говоря, необходимо решение уравнений поуровневой кинетики в каждой точке пограничного слоя.

Тепловой поток к каталитической поверхности слабо зависит от особенностей химической кинетики [5, 7, 10]. Сильное возмущение скорости реакции не обязательно приводит к существенному изменению распределения макропараметров и, в частности, теплового потока (см. фиг. 1, б). Для оценки степени влияния модифицированной кинетики на пограничный слой рассмотрим различные модели, ограничивающие рост скорости диссоциации, вычисленной согласно (1.8)—(1.11).

Простейшая модель — ограничение константы K , определяющей скорость диссоциации, ее характерным значением, например, равным константе на внешней границе пограничного слоя, где, согласно решению с аррениусовой кинетикой,



Фиг. 1

она максимальна, поскольку максимальна температура газа. Именно такой вариант представлен на фиг. 1, *a* шриховыми кривыми. Учет отклонения кинетики диссоциации от аррениусовой увеличивает область пограничного слоя, которая не описывается классической кинетикой (ср. кривые 1) и оказывает существенное влияние на характер изменения q_T и q_{CH} по толщине пограничного слоя. Изломы на кривых соответствуют переходу к приближению ограничения скорости диссоциации. Суммарный тепловой поток в обоих случаях монотонно возрастает при приближении к поверхности, причем учет поправок к скорости диссоциации уменьшает его значение.

Вторая модель неаррениусовой кинетики, используемая в данной работе, основана на следующих соображениях. Константа скорости диссоциации определяется населенностью верхних колебательных уровней. Предельный случай замороженных VT- и VV-обменов без учета рекомбинации описывается уравнениями поуровневой кинетики с нулевыми правыми частями. Решение таких уравнений тривиально — относительные населенности i -го уровня α_i постоянны. Другой предельный случай — аррениусовская кинетика, справедливая при равновесном распределении по колебательным степеням свободы (исключая небольшую область колебательных энергий E_i вблизи порога реакции $Q - E_i \leq kT$ [1]), дает монотонно убывающую по мере приближения к стенке

и уменьшения температуры зависимость α_i от η , а следовательно, и убывающую с уменьшением η константу реакции диссоциации. Согласно постановке задачи, при $\eta \rightarrow \infty$ колебания равновесны, а вблизи поверхности заморожены (так как $\Delta \gg Q/kT \gg 1$). Поэтому во второй модели будем считать константу K , даваемую (1.12), невозрастающей функцией, минимальное значение которой получается при решении задачи.

Третья модель неаррениусовой кинетики основана на том, что рекомбинация увеличивает населенность верхних колебательных уровней, однако низкая скорость VV- и VT-обменов при $\Delta \gg Q/kT \gg 1$ приводит к замедлению передачи колебательной энергии в поступательные степени свободы. При полностью замороженных VV- и VT-обменах вся энергия рекомбинировавших атомов остается на верхних колебательных уровнях образовавшихся молекул, не изменяя поступательную температуру газа, и влияние диссоциации на течение сказывается только через изменение коэффициентов переноса вследствие изменения состава смеси.

Так как температурная зависимость коэффициентов переноса значительно сильнее, чем зависимость от состава, в третьей модели положим в (1.2) и (1.3) $R = 0$ при превышении параметром Δ некоторого критического значения, определяемого из условия неотрицательности суммарной скорости реакции, даваемой (1.8). Результаты расчета по такой модели представлены на фиг. 1, б штриховыми кривыми. Как и для некаталитической поверхности, изменение скорости реакции увеличивает область пограничного слоя, не описываемую аррениусовой кинетикой, однако влияние поправок на компоненты теплового потока для каталитической поверхности слабее, а на суммарный тепловой поток и вовсе незначительно. Это справедливо и для других моделей и вполне согласуется с результатами [10].

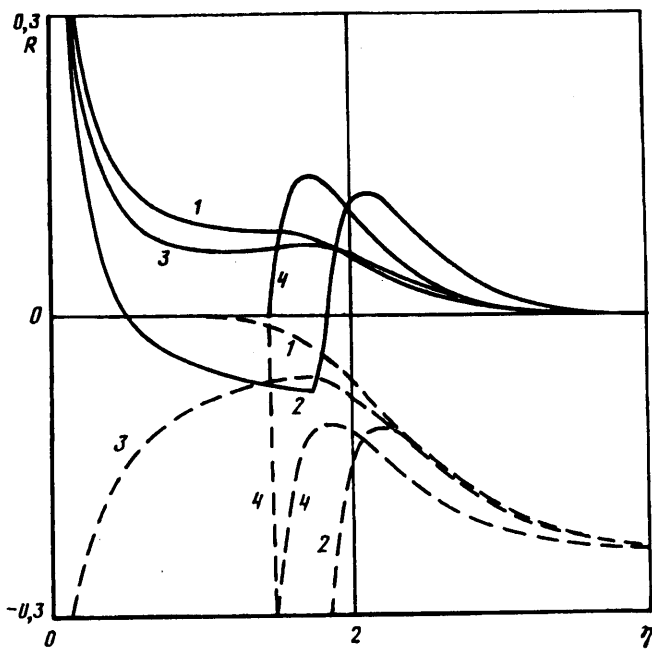
3. Учет диффузии возбужденных молекул поперек пограничного слоя увеличивает скорость диссоциации по сравнению с аррениусовой, тем самым уменьшая суммарную скорость реакции (согласно (1.8), положительную при преобладании рекомбинации) и увеличивая степень диссоциации вблизи поверхности. Получив из (1.6) оценку теплового потока к поверхности q_w

$$q_w \approx (1 - \theta_w) l_T + \frac{(1 - z_w) \alpha_{\delta} l_z}{c_{p\delta}} \left[\theta_w (c_{p2} - c_{p1}) + \frac{Q}{T_{\delta}} \right] \quad (3.1)$$

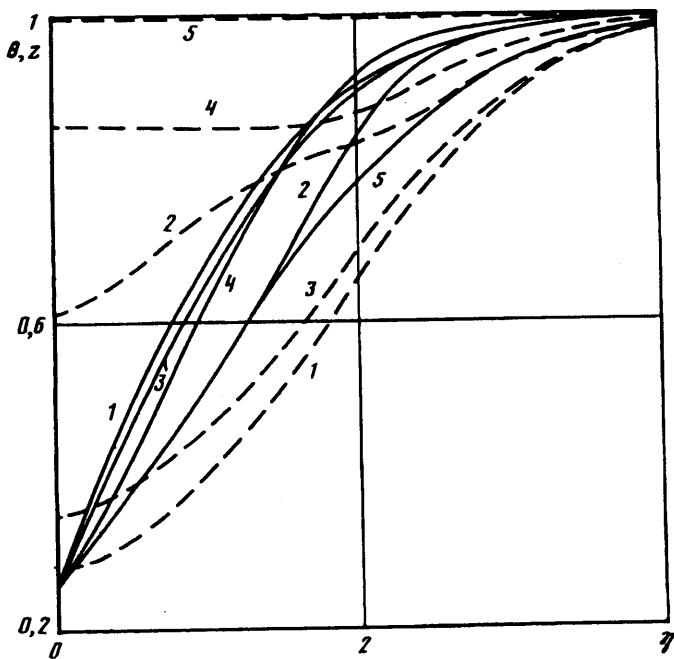
видим, что тепловой поток в критической точке тем больше, чем меньше z_w . Таким образом, неаррениусовая кинетика должна приводить к уменьшению теплового потока на некаталитической поверхности.

Зависимости параметров пограничного слоя от координаты η для введенных выше трех моделей в случае некаталитической поверхности приведены на фиг. 2—4. На фиг. 2 показаны суммарная скорость реакции (сплошные кривые) и скорость диссоциации (штриховые), на фиг. 3 приведено распределение температуры (сплошные кривые) и относительной степени диссоциации (штриховые), на фиг. 4 — тангенциальная скорость (сплошные кривые) и суммарный тепловой поток (штриховые). Кривые 1 соответствуют аррениусовой кинетике, кривые 2, 3, 4 — первой, второй и третьей моделям модифицированной кинетики, кривые 5 — замороженной реакции.

Из представленных на фиг. 2 данных видно, что скорость диссоциации значительно отличается от аррениусовой для всех рассмотренных моделей. Отличие максимально для первой модели (ограничение константы K , даваемой (1.12), ее значением на внешней границе пограничного слоя) и минимально для второй (ограничение роста K при приближении к поверхности ее минимальным значением). Влияние поправок на суммарную скорость реакции R , определяющей, согласно (1.2)—(1.3), тепловыделение и массообмен, значительно меньше. Для второй модели зависимость $R(\eta)$ близка к аррениусовой, для других моделей



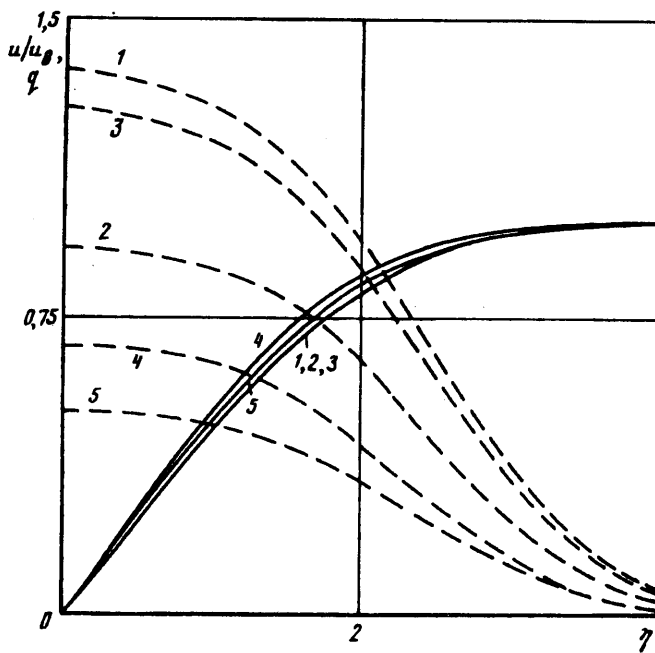
Фиг. 2



Фиг. 3

качественно от нее отличается: вблизи поверхности появляется зона с преобладанием диссоциации или с нулевой скоростью (при запрете на диссоциацию в третьей модели). Рекомбинация вдали от поверхности при этом возрастает (кривые 2, 4).

Использование второй модели, незначительно изменяющей суммарную скорость реакции по сравнению с аррениусовой, приводит к незначительным



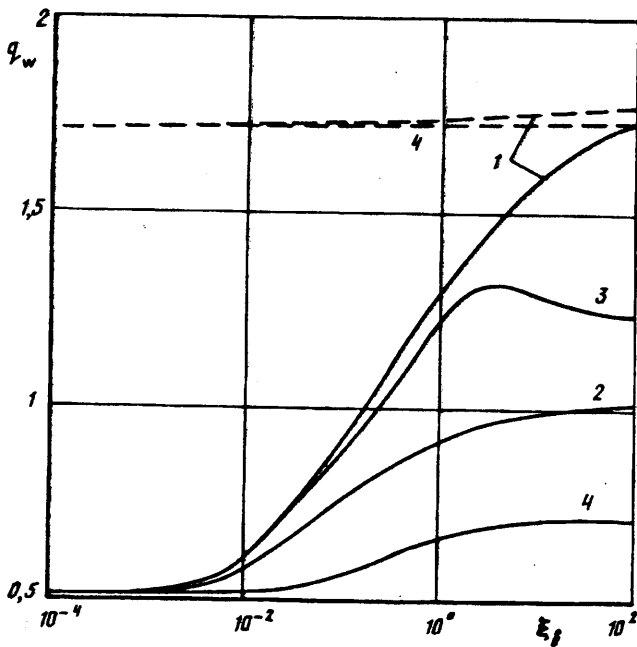
Фиг. 4

изменениям в распределениях температуры и концентрации (кривые 3 на фиг. 3). Третья модель приводит к относительно слабому изменению температуры по сравнению с аррениусовой и сильно изменяет концентрацию (кривые 4). При этом в значительной части пограничного слоя $\alpha = \text{const}$. Более сложный характер изменения R , даваемый решением с использованием первой модели, приводит к сложным, с точками перегиба, зависимостям θ и z , заметно изменяя их значения (кривые 2).

Влияние особенностей химической кинетики на распределение скорости незначительно (сплошные кривые на фиг. 4). В то же время суммарный тепловой поток к некаталитической поверхности, имея для всех моделей качественно сходный характер изменения — монотонный рост при приближении к поверхности, существенно зависит от модели кинетики. Для второй модели z_w минимально, несколько больше для первой и слабо отличается от замороженной для третьей. Поэтому в соответствии с (3.1) тепловой поток q_w (штриховые кривые на фиг. 4) минимален для третьей модели и слабо отличается от аррениусового для второй.

Изменение теплового потока на поверхности тела q_w в зависимости от числа Дамкелера ζ_0 приведено на фиг. 5. Сплошные кривые соответствуют некаталитической поверхности, штриховые — идеально каталитической, кривые 1 — аррениусовской кинетике, кривые 2, 3 и 4 — учету локальных поправок к скорости реакции согласно первой, второй и третьей модели. Для каталитической поверхности аналогично [5, 7, 10] влияние особенностей химической кинетики на тепловой поток незначительно.

В пограничном слое в случае некаталитической поверхности при $\zeta_0 \leq 10^{-3}$ реакцию можно считать замороженной для любой модели химической кинетики. Тепловой поток при этом минимален. С увеличением ζ_0 тепловой поток возрастает, причем его значение определяется моделью химической кинетики. Для аррениусовой кинетики при $\zeta_0 \geq 10^2$ реакция практически равновесна, q_w совпадает с тепловым потоком к каталитической поверхности (в рассматриваемом случае равновесная концентрация на поверхности значительно меньше единицы и вблизи



Фиг. 5

равновесия решения задачи для каталитической и некаталитической поверхности совпадают). Использование неаррениусовых моделей дает меньшие значения q_w , в том числе и при больших ζ , когда имеем состояние со смещенным положением равновесия.

Действительно, при $\zeta \rightarrow \infty$ скорость реакции $R \rightarrow 0$ и (1.8) дает связь между α и T , отличную от классического положения равновесия. В частности, на поверхности $z_w \approx (\alpha_{zw}/\alpha_s) \times (K_{\Delta w})^{1/2}$. Значение $K_{\Delta w}$ определяется моделью химической кинетики и при больших ζ не зависит от числа Дамкелера. Согласно (3.1), q_w при этом также выходит на постоянное значение. Немонотонный характер кривой 3 на фиг. 5 объясняется тем, что минимальное значение K в третьей модели несколько увеличивается с ростом ζ .

Таким образом, для типичных условий полета гиперзвукового аппарата даже при $\tau_{VT} \ll \tau_s \approx \tau_d$ значительная часть пограничного слоя может находиться в условиях, не описываемых аррениусовой кинетикой, что оказывает заметное влияние на распределение макропараметров поперек пограничного слоя. Для некаталитической поверхности учет неравновесности верхних колебательных уровней приводит к росту степени диссоциации и соответствующему уменьшению q_w . При этом уменьшение q_w максимально в квазиравновесных условиях ($\zeta_s \rightarrow \infty$) и может достигать 30—60% в зависимости от используемой модели локальной кинетики. Поскольку эффект вызван существенной неравновесностью населенности верхних колебательных уровней диссоциирующих молекул, он не может быть корректно описан при использовании известных двухтемпературных моделей диссоциации. Полученные результаты демонстрируют возможный масштаб эффекта. Для точного определения теплового потока необходимо решение полных уравнений поуровневой кинетики в пограничном слое совместно с уравнениями импульса и энергии.

Автор выражает благодарность Н. К. Макашеву за внимание к работе и полезные обсуждения.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордиец Б. Ф., Осипов В. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярных лазерах. 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., Страхов Л. Б. Термическая диссоциация ангармонических осцилляторов в пограничном слое//Изв. АН СССР. МЖГ. 1987. № 5. С. 130—136.
4. Носик В. И. Неравновесная термическая диссоциация двухатомных молекул с учетом VV-, VT- и VT'-обменов//Изв. РАН. МЖГ. 1994. № 1. С. 171—179.
5. Гладков А. А., Полянский О. Ю., Агафонов В. П., Вертушкин В. К. Неравновесные физико-химические процессы в аэродинамике. М.: Машиностроение, 1972. 344 с.
6. Макашев Н. К., Провоторов В. П. Неравновесная диссоциация двухатомных молекул в пограничном слое//Изв. АН СССР. МЖГ. 1985. № 1. С. 161—170.
7. Хейз У. Д., Пробстин Р. Ф. Теория гиперзвуковых течений. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 607 с.
8. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976. 554 с.
9. Соколова И. А., Тирский Г. А. Свойства молекулярного переноса диссоциированных и ионизованных смесей газов//ПМТФ. 1988. № 3. С. 14—28.
10. Fay J. A., Riddell F. Theory of stagnation point heat transfer in dissociated air. JAS. 1958. № 2. P. 73—85.

Москва

Поступила в редакцию
22.VI.1993