

УДК 533.6.011.72:533.72

© 1997 г. С.В. КУЛИКОВ

ПОСТУПАТЕЛЬНАЯ НЕРАВНОВЕСНОСТЬ ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО ГАЗА ВО ФРОНТЕ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

Представлены результаты систематических численных исследований поступательной неравновесности во фронте ударной волны. Использовался нестационарный метод статистического моделирования. Были рассмотрены модельные газы с малым молекулярным весом, содержащие две тяжелые примеси. Удалось определить условия, при которых функция распределения по относительным скоростям пар, состоящих одновременно из молекул обеих примесей, превышает во много раз во фронте волны ее равновесные значения за волной (10^4 – 10^{11}). Данный эффект имеет место в области высоких относительных скоростей. Также представлены результаты расчетов для смеси с молекулярными параметрами компонентов как у He, O₂ и Xe, которая удовлетворяет найденным условиям. При числе Маха 5 рассчитанная величина этого эффекта в области относительных скоростей, соответствующей порогу диссоциации O₂, составила $5 \cdot 10^4$. Из всего этого следует ожидать, что данный эффект превышения может заметно сказаться на протекании некоторых пороговых процессов, инициируемых ударными волнами.

Фронтом ударной волны в представленной работе считается зона, отделяющая начальное состояние поступательно равновесного газа от состояния сжатого и нагретого волной газа, в котором установилось новое максвелловское распределение скоростей молекул.

Результаты ранее проведенного детального численного исследования поступательной неравновесности во фронте ударной волны, распространяющейся в газе, приведены в [1–6]. Данные результаты получены при помощи нестационарного метода статистического моделирования. В [4, 5] было показано, что для однокомпонентного газа в ряде случаев функция распределения молекул по относительным скоростям g превышает во фронте ее равновесные значения за волной. Этот эффект имеет место в области тепловых скоростей и его величина не более 1–2%. В [1–3] основное внимание уделялось изучению двухкомпонентного газа. И было найдено, что при наличии тяжелой примеси распределение пар тяжелых и легких частиц по g может как минимум в несколько раз превышать во фронте равновесные значения за волной в области больших g . Такие же величины эффекта при моделировании в трехкомпонентном газе давали приведенные в [3, 6] результаты, которые получены для распределения относительных скоростей пар из части тяжелых примесей, заметно различающихся между собой по массе.

Не исключено, что подобный эффект может повлиять на протекание газофазных пороговых физико-химических процессов в ударных волнах. В [7] были сделаны оценки аналогичного влияния поступательной неравновесности для случая взаимодействия между собой двух очень малых примесей с очень большими молекулярными массами, находящимися в легком газе. При этом пренебрегалось распределением молекул тяжелых примесей по скоростям. Согласно данным оценкам, пороговые физико-химические процессы между молекулами тяжелых примесей могут протекать во фронте гораздо более интенсивно, чем за ударной волной, если молекулярные веса рассматриваемых примесей существенно различаются. Этот эффект может быть

более сильным по сравнению со случаем распространения волны в двухкомпонентном газе. И, возможно, с ним связаны некоторые из экспериментально обнаруженных аномалий протекания ряда химических процессов в ударных волнах, которые не удается объяснить с точки зрения кинетики, пренебрегающей зоной поступательной неравновесности. К данным аномалиям, в частности, относятся короткие периоды индукции воспламенения за фронтом смеси кислорода и водорода без добавок [8], а также разбавленной аргоном или азотом [9, 10].

Все сказанное продолжает поддерживать интерес к изучению поступательной неравновесности во фронте ударной волны, распространяющейся в многокомпонентном газе, в частности в смеси трех компонентов. Настоящая работа является продолжением исследований [7] на уровне функций распределения по скоростям. Были рассмотрены как модельные газовые смеси с целью изучить влияние параметров задачи на рассматриваемый эффект, так и более конкретная смесь с молекулярными параметрами компонентов как у He, O₂ и Xe.

1. Использовался нестационарный метод статистического моделирования с постоянными весовыми множителями. Алгоритм и его апробация на задаче о структуре фронта ударной волны описаны в [1, 3, 6, 11]. Алгоритм основан на синтезе идей расщепления в трактовке [12], моделирования этапа столкновений строго марковскими схемами [13] и применением весовых множителей для многокомпонентных смесей [12, 14].

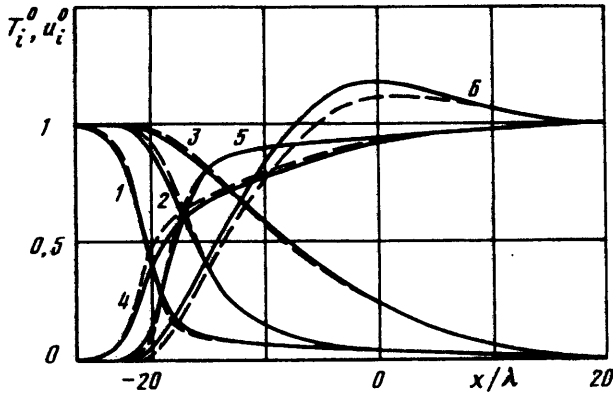
Кратко суть метода состоит в следующем. Моделируемая среда заменяется системой модельных частиц. В первый момент времени в соответствии с начальными условиями данные частицы имеют заданные скорости и распределены по ячейкам, на которые разбито исследуемое пространство координат. Полагается, что столкновения парные и могут происходить с определенной вероятностью только между частицами, находящимися в одной ячейке.

Процесс эволюции рассматриваемой системы за интервал времени Δt расщепляется на два этапа: 1) только перемещение частиц с неизменными скоростями; 2) только изменение скоростей частиц в результате их столкновений. Вводимый весовой множитель частицы показывает число реальных молекул, представляемое данной модельной частицей.

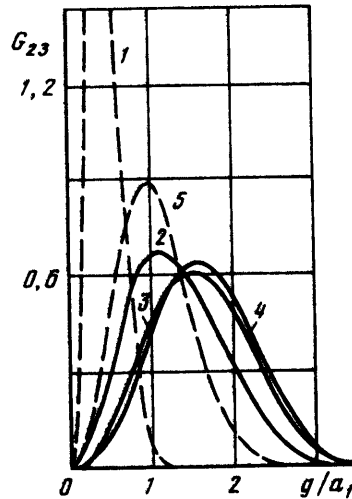
Моделирование плоской стационарной ударной волны проводилось в одномерном пространстве координат и трехмерном – скоростей. Молекулы рассматривались как твердые сферы без внутренних степеней свободы. На этапе столкновений применялась усовершенствованная урновая схема испытаний [3, 11, 15].

2. Результаты, полученные для смеси компонентов 1, 2 и 3 с отношением масс молекул $m_1 : m_2 : m_3 = 1 : 20 : 80$ и с отношением числовых плотностей $n_1 : n_2 : n_3 = 100 : 1 : 1$, показаны на фиг. 1 и 2. В этом случае отношение упругих сечений столкновений молекул $\sigma_1 : \sigma_2 : \sigma_3 = 1 : 2 : 2$ и число Маха волны $M = 4$. Пространственная область моделирования разбивалась на ячейки размером $\Delta x = 0,3$. (Расстояние вдоль по потоку x здесь и ниже нормировано на среднюю длину свободного пробега в смеси перед волной λ .) Среднее число частиц в ячейке перед фронтом $N = 9$. Временной шаг расщепления этапов столкновений и перемещений $\Delta t = 0,2\lambda/v$, где v – наиболее вероятная тепловая скорость молекул самого легкого компонента в смеси перед волной.

Фигура 1 показывает профили относительных скоростей $u_i^0 = (u_b - u_i)/(u_b - u_a)$ и относительных температур $T_i^0 = (T_i - T_a)/(T_b - T_a)$ компонентов 1–3 $i = 1, 2, 3$ (сплошные кривые). Здесь и ниже индексы a и b относятся к параметрам перед и за ударной волной. Аналогичные расчеты были проведены в [16] с использованием уравнений трехжидкостной гидродинамики, которые являются уравнениями макроскопического уровня типа Навье – Стокса. Данные результаты [16] показаны штриховыми кривыми на фиг. 1. Они близки к упомянутым выше.



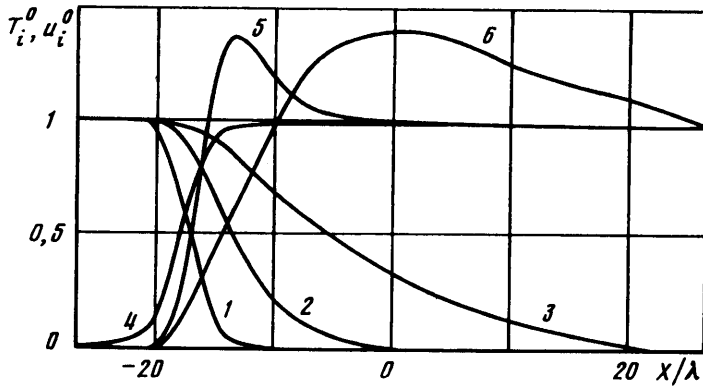
Фиг. 1. Профили во фронте ударной волны относительных скоростей (1-3) и температур (4-6) компонентов (1-3 соответственно) для смеси $n_1 : n_2 : n_3 = 100 : 1 : 1$ (сплошные кривые - данный расчет, штриховые по работе [16])



Фиг. 2. Функции распределения G_{23} пар молекул компонентов 2 и 3 по относительным скоростям для смеси с $n_1 : n_2 : n_3 = 100 : 1 : 1$. Кривые 1 и 5 - равновесные распределения перед и за волной, 2-4 - во фронте волны для $x = -16, -14, -10$

Фигура 2 показывает функции распределения G_{23} пар молекул компонентов 2 и 3 по относительным скоростям g . Относительные скорости пар и абсолютные скорости молекул нормированы на скорость звука в газовой смеси перед волной a_1 , а функции распределения нормированы так, что интегралы от них по скорости равны единице. Распределения 2, 3 и 4 существенно превышают при $g > 1,6$ равновесное распределение 5. Эти превышения около 15 при $g = 2,4$ и около 50 000 при $g = 4,57$ для кривой 4, т.е. эффект увеличивается с ростом g . Последняя величина превышения является максимальной, обнаруженной в данном расчете при анализе информации о G_{23} для всех тех пространственных ячеек, в которых G_{23} определялась. Обозначим ее MG . Она более значительна, чем в случае двухкомпонентного газа.

Среднеквадратичная ошибка определения полученных максимальных значений G_{23} для больших g ($g \approx 4,6$) была около 0,7. Кроме того, распределения по скоростям определялись только в нескольких ячейках модельного пространства (в 10). Поэтому абсолютный максимум может быть определен недостаточно точно и ошибка его определения может доходить до 2.



Фиг. 3. Профили относительных скоростей и температур компонентов во фронте ударной волны для смеси с $n_1 : n_2 : n_3 = 1000 : 1 : 1$. Обозначения те же, что и на фиг. 1

Величины MG растут с увеличением N , так как это позволяет получить информацию о распределениях для областей более высоких относительных скоростей. Так, для рассматриваемого случая двукратное увеличение N до 18 приводит к десятикратному увеличению MG . (Данное увеличение N до 18 практически не изменило профили u_i^0 и T_i^0 , так же как и последовавшее затем уменьшение в 2 раза Δx при $N = 18$ и $\Delta t = 0,097\lambda/v$.)

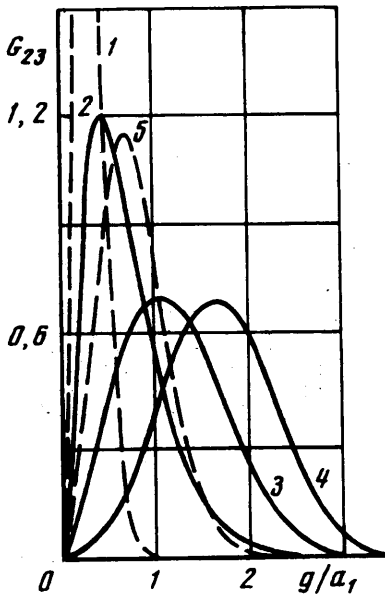
Эффект превышения возникает на передней кромке волны, сохраняется на расстоянии около 30 и имеет максимум при $x = -10$, где разница между скоростями компонентов 2 и 3 также максимальна. В этом случае число столкновений молекулярных пар, движущихся с большими относительными скоростями, будет во фронте на много больше, чем за волной в равновесии.

Распределения относительных скоростей для пар молекул G_{13}, G_{22}, G_{33} также превышают во фронте их равновесные величины за волной, но не более чем в 20 раз.

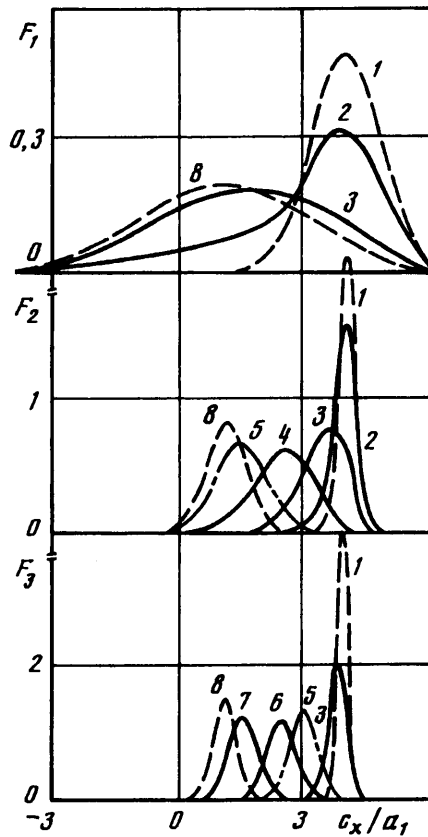
Еще более сильный эффект был рассчитан для аналогичного случая, только при другом отношении числовых плотностей $n_1 : n_2 : n_3 = 1000 : 1 : 1$. Фигуры 3 и 4 показывают u_i^0, T_i^0 и G_{23} . (Обозначения такие же, как и на фиг. 1 и 2.) Полученные превышения – около 1000 при $g = 2,4$ и около 10^7 при $g = 3,9$ для кривой 4.

Фигура 5 показывает функции распределения F_1, F_2, F_3 молекул по продольным скоростям c_x для компонентов 1, 2 и 3 соответственно и объясняет большую величину эффекта. Кривые 1 и 8 – равновесные распределения перед и за волной. Кривые 2, 3, 4, 5, 6 и 7 – распределения во фронте волны на расстоянии $x = -18, -16, -14, -10, -5$ и 7,3 соответственно.

Функция F_2 релаксирует к поступательному равновесию за волной более быстро, чем F_3 . Так, если посмотреть на кривые 5 и 8 на фиг. 5, то видно, что при $x = -10$ функция F_2 почти пришла в равновесие, а функция F_3 при этом еще сильно отличается от равновесной за волной. Обе эти функции в зоне поступательной неравновесности намного уже функции распределения легких молекул F_1 . Причем в отличие от F_2 и F_3 функция F_1 имеет во фронте бимодальную форму, т.е. приблизительно может быть представлена в виде линейной комбинации равновесных функций перед и за волной. В силу нормировки функций распределения бимодальность F_1 проявляется в том, что во всех сечениях фронта F_1 пересекает малую область пространства на фиг. 5 ($c_x \approx 2,7, F_1 \approx 0,15$). Бимодальность всегда приводит к уширению распределения по молекуляр-



Фиг. 4



Фиг. 5

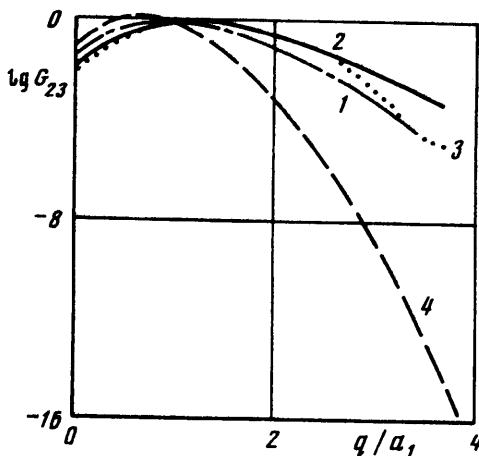
Фиг. 4. Функции распределения G_{23} пар молекул компонентов 2 и 3 по относительным скоростям во фронте ударной волны для смеси с $n_1 : n_2 : n_3 = 1000 : 1 : 1$. Обозначения те же, что и на фиг. 2

Фиг. 5. Функции распределения молекул по продольным скоростям во фронте ударной волны для смеси с $n_1 : n_2 : n_3 = 1000 : 1 : 1$. Кривые 1, 8 равновесные распределения перед и за волной, 2-7 - распределения во фронте волны на расстояниях $x = -18, -16, -14, -10, -5, 7, 3$ соответственно

ным скоростям. А чем уже F_2 и F_3 и чем дальше разнесены их максимумы, тем бóльшие значения будет иметь G_{23} при бóльших относительных скоростях, так как G_{23} является интегральной сверткой F_2 и F_3 . Из этого рассуждения также понятно, что эффект превышения для распределений относительных скоростей пар, G_{12}, G_{13} , состоящих из одной молекулы легкого газа и другой молекулы тяжелой примеси, должен быть меньше, чем для G_{23} , в силу большой ширины F_1 .

Расчеты, проведенные для различных концентраций примесей ($n_1 : n_2 : n_3 = y : 1 : 1$), показывают, что большая величина MG имеет место вплоть до отношения $n_1 : n_2 : n_3 = 200 : 1 : 1$. Так, для последнего случая максимальное превышение для G_{23} около 300 при $g = 2,4$, около 10^6 при $g = 3,9$ и около $2 \cdot 10^7$ при $g = 4,6$. Ниже приведены MG , полученные для различных y :

y	100	200	303	500	1000
MG	$5 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^9$	10^9



Фиг. 6. Функции распределения G_{23} пар молекул компонентов 2 и 3 по относительным скоростям во фронте ударной волны для смеси с $n_1 : n_2 : n_3 = 1000 : 1 : 1$ и $m_1 : m_2 : m_3 = 1 : 30 : 80$. Кривые 1–3 – соответствуют $x = -18,5; -15,5; -9,05$ ($u'_i = 0,5$). Кривая 4 – равновесное распределение за волной

Распределения G_{13}, G_{22}, G_{33} , как и в первом случае, превышают во фронте их равновесные величины за волной, и так же не более чем в 20 раз. Аналогичный эффект обнаруживается для G_{12} . Но его обнаруженная величина не превосходит 2,5.

3. Было проведено моделирование для смеси с $n_1 : n_2 : n_3 = 1000 : 1 : 1$ и $m_2/m_1 = 80$ при различных отношениях масс 2-го и 1-го компонентов. Остальные параметры задачи такие же, как и выше ($N = 9$). Данные расчеты были выполнены для того, чтобы исследовать зависимость эффекта превышения от варьируемого отношения масс для распределения G_{23} . Полученные MG приведены ниже:

m_2/m_1	3	5	8	16	20	30	40	50	60
MG	$6 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^3$	10^7	$3 \cdot 10^8$	10^9	10^{11}	$6 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^4$

Максимальное превышение соответствует $m_2/m_1 = 30$. При этом распределение F_2 уже достаточно узкое, но релаксирует оно к своему равновесному распределению за фронтом еще значительно быстрее F_3 . На фиг. 6 показаны рассчитанные для $m_2/m_1 = 30$ распределения G_{23} . Они получены при $x/\lambda = -18,5$ (штрихпунктир 1), $-15,5$ (сплошная кривая 2), $-9,05$ (пунктир 3) ($u'_i = 0,5$ при $x = -23,25$). Штриховая кривая 4 соответствует равновесному распределению за волной.

Результаты, полученные для $M = 5$ и смеси с $m_1 : m_2 : m_3 = 1 : 5 : 10$ и $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$, показывают отсутствие сильного эффекта превышения в широком диапазоне отношений числовой плотности. (Моделирование было выполнено для $n_1 : n_2 : n_3$: 1) 100 : 1 : 1; 2) 100 : 10 : 1; 3) 100 : 1 : 10; 4) 10 : 1 : 1.)

Как отмечалось выше, сильный эффект превышения приводит к тому, что число столкновений молекулярных пар, движущихся с большими относительными скоростями, будет во фронте намного больше, чем за волной в равновесии. Такой эффект может значительно воздействовать на пороговые физико-химические процессы, инициируемые ударной волной в аналогичных реагирующих смесях. Данное влияние может иметь место вопреки малой протяженности зоны существования благодаря большой величине этого превышения. Так, согласно оценкам [2, 3, 17], для смесей 1% CS_2 – 99% инертный газ наблюдаемый пик интенсивности свечения CS_2 во фронте ударной волны может быть объяснен, если распределение по относительным скоростям пар молекул CS_2 и инертного газа во фронте превышает свои равновесные значения за волной не менее чем в 10^4 для области g , соответствующей требуемому порогу возбуждения CS_2 .

Максимальная рассчитанная величина MG для трехкомпонентной смеси составляет 10^{11} . Если учесть уменьшение числа столкновений молекул тяжелых примесей во фронте относительно упомянутого выше случая CS_2 , то эффективная величина будет

10^7 , что заведомо больше 10^4 . При определенных условиях эффект может особенно ярко проявиться за волной в цепных процессах лавинного типа, когда даже относительно малая степень физического и химического превращения в неравновесной зоне может оказать заметное влияние на макропараметры потока за волной.

4. Были проведены расчеты для смеси с молекулярными параметрами, соответствующими реальным молекулам He, O₂ и Xe, т.е. с $m_1 : m_2 : m_3 = 1 : 8 : 33$ и $\sigma_1 : \sigma_2 : \sigma_3 = 1 : 2,77 : 5,10$. Моделирование было выполнено для $n_1 : n_2 : n_3 = 200 : 1 : 1$ при ряде чисел Маха и $\Delta x/\lambda = 0,15$, $\Delta t = 0,075\lambda/u$, $N = 72$. Оно показало также большую величину эффекта превышения для G_{23} . Если смесь перед фронтом имеет комнатную температуру, то порог диссоциации O₂ соответствует $g = 6,7$. Найденное максимальное превышение G_{23} при этой g над ее равновесным значением за волной обозначим как MGD . Величины MGD и MG при различных M приведены ниже:

M	4	4,5	5	7	10
MGD	–	$4 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	200	8
MG	10^4	$4 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^4$	10^6	$2 \cdot 10^6$

Как видно, MG растет с увеличением M , а MGD падает и максимальные величины MGD $4 \cdot 10^4$ – $5 \cdot 10^4$ соответствуют числам Маха 4,5 и 5. Таким образом, реакция диссоциации O₂ при столкновениях с Xe, происходящая за одно соударение, может иметь во фронте волны значительно бóльшую скорость, чем аналогичная диссоциация при столкновениях со всеми сортами молекул позади волны.

Заключение. Проведенные расчеты подтверждают высказанное в [7] предположение о возможном сильном влиянии поступательной неравновесности газовых смесей во фронте ударной волны на пороговые физико-химические процессы. Этот эффект должен быть тем больше, чем выше порог процесса. Полученные результаты дают представление об условиях существования рассматриваемого эффекта и будут полезны при его экспериментальном поиске.

Представляет интерес продолжить исследование ударной волны в смеси He, O₂ и Xe при более низких числах Маха с бóльшим числом модельных частиц. Это потребует использования довольно мощной ЭВМ, но позволит получить более высокие значения изучаемого эффекта в области относительных скоростей, соответствующих порогу диссоциации кислорода.

Автор благодарит О.Н. Тернову за помощь в проведении численных расчетов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09134а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Генич А.П., Куликов С.В., Манелис Г.Б., Черешнев С.Л. Распределение молекулярных скоростей во фронте ударной волны в газовых смесях // Изв. АН СССР. МЖГ. 1990. № 2. С. 144–150.
2. Genich A.P., Kulikov S.V., Manelis G.B., Chereshev S.L. Front structure and effects of the translational nonequilibrium in shock waves in a gas mixture // Raref. Gas Dynam. Proc. of 17th Int. Symp. Aachen, 1990. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 1991. P. 175–182.
3. Genich A.P., Kulikov S.V., Manelis G.B., Chereshev S.L. Thermophysics of translational relaxation in shock waves in gases // Sov. Tech. Rev. V. Therm. Phys. 1992. V. 4. Pt 1. P. 1–69.
4. Куликов С.В., Терновая О.Н., Черешнев С.Л. Специфика поступательной неравновесности во фронте ударной волны в однокомпонентном газе // Химическая физика. 1993. Т. 12. № 3. С. 340–342.
5. *Куликов С.В., Терновая О.Н., Черешнев С.Л. Специфика эволюции распределения молекул однокомпонентного газа по относительным скоростям во фронте УВ // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30. № 4. С. 140–144.

6. *Генич А.П., Куликов С.В., Манелис Г.Б. и др.* Приложение весовых схем статистического моделирования течений многокомпонентного газа к расчету структуры ударной волны // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1986. Т. 26. № 12. С. 1839–1854.
7. *Зельдович Я.Б., Генич А.П., Манелис Г.Б.* Особенности поступательной релаксации во фронте ударной волны в газовых смесях // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. № 2. С. 349–351.
8. *Voevodsky V.V., Soloukhin R.I.* On the mechanism and explosion limits of hydrogen-oxygen chain self ignition in shock waves // 10th Symp. (Int.) on Combust, Pittsburgh, Pa: Combust. Inst., 1965. P. 279–283.
9. *Шотт Г., Гетзингер Р.* Исследование реакции водорода с кислородом в ударных трубах // Физическая химия быстрых реакций. М.: Мир, 1976. С. 106–199.
10. *Blumenthal B., Fiewerg K., Komp K.H. et al.* Self ignition of H₂-air mixtures at high pressures and low temperature // 20th ISSW, Abstracts. Pasadena, USA, 1995. P. 175–176.
11. *Куликов С.В., Соловьева М.Е.* Об эффективности статистического моделирования ударной волны в газовой смеси // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1988. Т. 28. № 12. С. 1867–1873.
12. *Берд Г.* Молекулярная газовая динамика. М.: Мир, 1981. 319 с.
13. *Белоцерковский О.М., Яницкий В.Е.* Статистический метод частиц в ячейках для решения задач динамики разреженного газа. I. Основы построения метода // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1975. Т. 15. № 5. С. 1195–1208.
14. *Королев А.Е., Яницкий В.Е.* Прямое статистическое моделирование столкновительной релаксации в смесях газов с большим различием в концентрациях // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1983. Т. 23. № 3. С. 674–680.
15. *Kulikov S.V., Serikov V.V.* Weighting algorithms for the Monte Carlo simulation of multicomponent reactive gas flows and their application to the shock-wave problem // Rus. J. Comput. Mech. 1993. V. 1. № 3. P. 49–69.
16. *Ruyev G.A., Fomin V.M., Shavaliyev M.Sh.* Shock-wave structure in ternary disparate-mass gas mixture // Rarefied. Gas. Dynam. Proc. 17th Int. Symp. Aachen, 1990. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 1991. P. 183–190.
17. *Генич А.П., Куликов С.В., Манелис Г.Б. и др.* Эффекты поступательной неравновесности в ударных волнах в газах // Изв. АН СССР. МЖГ. 1990. № 3. С. 134–140.

Москва

Поступила в редакцию
12.II.1996