O. G. Buzykin, N. K. Makashev, Exothermic gas-phase reactors as the cause of multitemperature flows of polyatomic gases,
Prikl. Mekh. Tekh. Fiz., 1981, Volume 22, Issue 1, 87–95

6. **Calo J. M.** Dimer formation in supersonic water vapor molecular beams.— J. Chem. Phys., 1975, vol. 62, N 12.
7. **Calo J. M., Brown J. H.** The calculation of equilibrium mole fraction of polar-polar, nonpolar-polar and ion dimers.— J. Chem. Phys., 1974, vol. 61, N 10.
8. **Лосев С. А.** Газодинамические лазеры. М., Наука, 1977.
9. **Monchick L., Mason E. A.** Transport properties of polar gases.— J. Chem. Phys., 1961, vol. 35, N 5.
10. **Трое Ю., Вагнер X.** Мономолекулярный распад небольших молекул.— В сб.: Физическая химия быстрых реакций. М., Мир, 1976.
11. **O,Connell J. P., Prausnitz J. H.** Thermodynamic and transport properties of water vapor at low densities.— Ind. Eng. Chem. Fundam., 1970, vol. 9, N 4.
12. **Chao J., Wilhoit R. C., Zwolinski B. J.** The thermodynamic properties of water dimer.— J. Chem. Thermodynamics, 1971, vol. 3, p. 195.
13. **Kell G. S., McLanrin G. E.** Virial coefficient of methanol from 150 to 300°C and polymerisation in the vapor.— J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, N 10.
14. **Owicki J. C., Shipman L. L., Scheraga H. A.** Structure, energetics, and dynamics of small water clusters.— J. Phys. Chem., 1975, vol. 79, N 17.
15. **Стырикович М. А., Вигасин А. А., Юхневич Г. В.** К вопросу об ассоциации молекул воды в перегретом водяном паре.— ТВТ, 1976, т. 14, № 4.
16. **Kistenmacher H., Lee G. C., Popkie H., Clementi E.** Study of the structure of molecular complexes. VI. Dimers and small clusters of water molecules in the HF approximation.— J. Chem. Phys., 1974, vol. 61, N 2.
17. **Wolynes P. G., Roberts R. E.** Molecular interpretation of the infrared water vapor continuum.— Appl. Opt., 1978, vol. 17, N 10.
18. **Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И.** Релаксационные процессы в ударных волнах. М., Наука, 1965.

УДК 533.6.011

ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ГАЗОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ КАК ПРИЧИНА ВОЗНИКНОВЕНИЯ МНОГОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕЧЕНИЙ МНОГОАТОМНЫХ ГАЗОВ

О. Г. Бузыкин, Н. К. Макашев

(*Жуковский*)

Обычно под многотемпературными течениями понимают течения многоатомных газов, в которых устанавливаются различные температуры поступательных и колебательных степеней свободы молекул [1—3]. Возникновение различных поступательных температур у компонентов смеси является одним из возможных следствий сильной разницы в массах молекул. Наиболее известный пример такого рода — ионизированный газ во внешнем электрическом или электромагнитном поле [4, 5]. В [6] рассмотрен пример многотемпературности по поступательным степеням свободы молекул, вызванной эндотермической реакцией в однокомпонентном легком газе, который находится в термостате тяжелого и нейтрального по отношению к реакции компонента. Состояние разбавителя не возмущается реакцией, которая исследуется на таких временах, что оказывается возможным пренебречь обратной реакцией. Близкие по постановке задачи решены в работах [7—10], где рассматривались различные случаи возникновения неравновесных распределений по скоростям у компонентов химически реагирующей смеси.

Характерной особенностью экзотермических реакций в смесях с существенно различными массами молекул является то, что энергия, выделяющаяся в результате элементарного акта реакции, почти полностью уносится более легкой молекулой — продуктом реакции. При этом благодаря замедленному обмену энергией в столкновениях частиц с сильно отличающимися массами может возникнуть ситуация, когда локально-равновесное распределение энергии по поступательным степеням свободы молекул каждого из компонентов смеси установится прежде, чем наступит полное равновесие. Эту ситуацию можно описать уравнениями многотемпературной газодинамики, которые выводятся в данной работе.

1. Рассмотрим столкновения молекул A_i и A_j, приводящие к реакции $A_i + A_j \to A_k + A_l$, в которой освобождается и переходит в поступательные степени свободы молекул энергия $E_{ij}^{kl} \equiv E_i + E_j - E_k - E_l \equiv Q$, E_i —внутренняя энергия молекулы A_i. Скорости молекул A_k и A_l, получившихся в результате столкновения, связаны со скоростями молекул A_i и A_j до столкновения соотношениями

$$(1.1)\qquad \mathbf{c}_k = \mathbf{G}_{ij} + (2m_lR/m_0m_k)^{1/2}\,\mathbf{e}_f,\quad \mathbf{c}_l = \mathbf{G}_{ij} - (2m_kR/m_0m_l)^{1/2}\,\mathbf{e}_f,$$

$$\mathbf{G}_{ij} = \mu_i\mathbf{c}_i + \mu_j\mathbf{c}_j,\quad R = Q + \mu_{ij}g_{ij}^2/2,\quad g_{ij} = |\mathbf{g}_{ij}| = |\mathbf{c}_i - \mathbf{c}_j|,$$

где m_i — масса i-й молекулы; $m_0 = m_i + m_j = m_k + m_l$; $\mu_i = m_i m_0^{-1}$; $\mu_{ij} = m_i\mu_j$; $\mathbf{e}_f = \mathbf{g}_{kl}g_{kl}^{-1}$. Средняя энергия движения молекул A_l, получившихся в реакции молекул A_i и A_j, которые обладают максвелловскими функциями $f_{i0} = n_i(h_i/\pi)^{3/2}\exp\left(-h_ic_i^2\right)$, где $h_i = m_i/2kT$ (n_i и T — числовая плотность i-х молекул и температура газа, k — постоянная Больцмана), определяется выражением

$$(1.2)\qquad \int f_{i0}f_{j0}g_{ij}d\sigma_{ij}^{kl}d\mathbf{c}_id\mathbf{c}_j\left\langle\frac{m_lc_l^2}{2}\right\rangle = \int f_{i0}f_{j0}\frac{m_lc_l^2}{2}g_{ij}d\sigma_{ij}^{kl}d\mathbf{c}_id\mathbf{c}_j =$$

$$= \int f_{i0}f_{j0}\left(\frac{m_lG_{ij}^2}{2} + \frac{m_k}{m_0}\frac{\mu_{ij}g_{ij}^2}{2} + \frac{m_k}{m_0}Q\right)g_{ij}d\sigma_{ij}^{kl}d\mathbf{G}_{ij}d\mathbf{g}_{ij},$$

где σ_{ij}^{kl}— сечение процесса $A_i + A_j \to A_k + A_l$, которое здесь и далее считается функцией g_{ij} и прицельного параметра столкновения. Кроме этого, будем пренебрегать возможной зависимостью σ_{ij}^{kl} от ориентации сталкивающихся молекул.

Из (1.2) видно, что при $m_l \gg m_k$ более тяжелая молекула A_l уносит лишь малую часть энергии Q, которая в основном передается легкой молекуле A_k. Если характерное время течения или процесса τ_* удовлетворяет условиям $\tau_R \leqslant \tau_* \leqslant \tau_\Delta$, где τ_R и τ_Δ — времена химической реакции и установления равновесия по температурам между тяжелыми и легкими компонентами смеси, описание должно строиться с учетом возможной многотемпературности.

Для вывода соответствующих газодинамических уравнений может быть использован обобщенный метод Чепмена — Энскога, предложенный в [11—13] и развитый в [14—18]. В частности, в [18] метод был применен к случаю многоскоростных многотемпературных течений. Однако при этом не конкретизировался механизм возникновения многотемпературности и не был определен вид входящих в уравнения реакционных и обменных слагаемых.

При получении необходимых газодинамических уравнений авторы использовали вариант метода, аналогичный представленному в [11—13, 16]. Отличия заключаются в деталях, отражающих специфику рассматриваемой задачи, и поэтому особо не оговариваются. Определение конкретного вида некоторых из обменных членов в уравнениях переноса проводилось для модели неупругих столкновений, основанной на предположении, что направление относительной скорости молекул, получившихся в результате столкновения, не связано с направлением относительной скорости сталкивающихся молекул. Предполагалось, что условия в смеси таковы, что различие в среднемассовых скоростях компонентов несущественно (например, сравнимые концентрации компонентов).

Построенные таким образом уравнения нулевого (эйлеровского) приближения по числу Кнудсена имеют вид

$$\frac{Dn_i}{Dt} + n_i \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\alpha} = R_i^{(0)}, \quad \rho \frac{Du_\alpha}{Dt} = -\frac{\partial p}{\partial x_\alpha}, \tag{1.3}$$

$$\frac{3}{2} k n_i \frac{DT_i}{Dt} + n_i k T_i \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\alpha} = -\frac{3}{2} k T_i R_i^{(0)} + \sum_j W_{ij}^{e(0)} + \sum_{jkl} W_{ij}^{kl(0)},$$

где $\mathbf{u}$ — среднемассовая скорость; T_i — температура i-го компонента (молекулы, одинаковые по строению, но находящиеся в разных внутренних состояниях, считаются принадлежащими к разным сортам);

$$\rho = \sum_i m_i n_i, \quad p = k \sum_i n_i T_i,$$

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + u_\beta \frac{\partial}{\partial x_\beta}, \quad R_i^{(0)} \equiv \sum_{jkl} \int \frac{1}{2} I_{ij}^{kl}(f_0, f_0)\, d\mathbf{c}_i =$$

$$= \sum_{jkl} \left[a_{kl}^{ij}(T_{kl}^*)\, n_k n_l - a_{ij}^{kl}(T_{ij}^*)\, n_i n_j \right],$$

$$T_{ij}^* = \mu_j T_i + \mu_i T_j, \quad \mu_j = m_j m_{ij}^{-1}, \quad m_{ij} = m_i + m_j,$$

$$a_{ij}^{kl}(T) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\mu_{ij}}{2kT} \right)^{3/2} \langle g_{ij}^3 \rangle_{ij}^{kl} = \frac{q_k q_l}{q_i q_j} \left(\frac{\mu_{kl}}{\mu_{ij}} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_{ij}^{kl}}{kT} \right) a_{kl}^{ij}(T),$$

$$\langle g_{ij}^\beta \rangle_{ij}^{kl} \equiv \int \exp\left(-\frac{\mu_{ij}}{2kT} g_{ij}^2 \right) g_{ij}^\beta \sigma_{ij}^{kl}\, dg_{ij}, \quad \mu_{ij} = \frac{m_i m_j}{m_{ij}},$$

$$\sum_i R_i^{(0)} \equiv 0, \quad \sum_i X_i^{(p)} R_i^{(0)} \equiv 0,$$

$$W_{ij}^{e(0)} \equiv \int \frac{m_i c_i^2}{2} \frac{1}{2} I_{ij}^e(f_0, f_0)\, d\mathbf{c}_i = -16 \frac{n_i n_j \mu_{ij}}{m_{ij}} k (T_i - T_j)\, \Omega_{ij}^{(1,1)}(T_{ij}^*),$$

$$\Omega_{ij}^{(\alpha,\beta)} = \left(\frac{kT}{2\pi\mu_{ij}} \right)^{1/2} \int \exp(-g^2)\, g^{2\beta+3} Q_{ij}^{(\alpha)}\, dg,$$

$$Q_{ij}^{(\alpha)} = 2\pi \int (1 - \cos^\alpha \chi)\, b\, db, \quad \sum_{ij} W_{ij}^{e(0)} = 0,$$

$$W_{ij}^{kl(0)} \equiv \int \frac{m_i c_i^2}{2} \frac{1}{2} I_{ij}^{kl}(f_0, f_0)\, d\mathbf{c}_i = \left[a_{kl}^{ij}(T_{kl}^*) \frac{3}{2} \mu_i \frac{k T_k T_l}{T_{kl}^*} n_k n_l - \right.$$

$$\left. - a_{ij}^{kl}(T_{ij}^*) \frac{3}{2} \mu_i \frac{k T_i T_j}{T_{ij}^*} n_i n_j \right] + \left[b_{kl}^{ij}(T_{kl}^*)\, k T_{kl}^* \left(\mu_l \frac{T_k^2}{T_{kl}^{*2}} + \mu_k \frac{T_l^2}{T_{kl}^{*2}} - \mu_i \right) n_k n_l - \right.$$

$$\left. - b_{ij}^{kl}(T_{ij}^*)\, \mu_j \frac{k T_i^2}{T_{ij}^*} n_i n_j \right] + \left[a_{kl}^{ij}(T_{kl}^*)\, \mu_j E_{kl}^{ij} - b_{kl}^{ij}(T_{kl}^*)\, \mu_j \mu_k \mu_l \frac{k (T_k - T_l)^2}{T_{kl}^*} \right] n_k n_l,$$

$$b_{kl}^{ij}(T) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\mu_{kl}}{2kT} \right)^{5/2} \langle g_{kl}^5 \rangle_{kl}^{ij} = \frac{q_i q_j}{q_k q_l} \left(\frac{\mu_{ij}}{\mu_{kl}} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{ij}^{kl}}{kT} \right) b_{ij}^{kl}(T) -$$

$$- \frac{E_{kl}^{ij}}{kT} a_{kl}^{ij}(T), \quad \sum_{ijkl} W_{ij}^{kl(0)} = -\sum_i E_i R_i^{(0)};$$

q_i — вырождение внутреннего состояния i-й молекулы; $X_i^{(p)}$ — число атомов (или их не разрушающихся в реакциях комбинаций) p-го сорта в i-й молекуле; $\boldsymbol{\xi}_i = \mathbf{c}_i + \mathbf{u}$ — скорость молекулы; $(1/2)\, I_{ij}^e$ и $(1/2)\, I_{ij}^{kl}$ — интегралы упругих и неупругих столкновений; b — прицельный параметр; $f_{i0} = n_i (m_i / 2\pi k T_i)^{3/2} \exp\left(-m_i c_i^2 / 2kT_i \right)$.

Навье-стоксова поправка φ_{i1}, знание которой необходимо для получения уравнений в навье-стоксовом приближении, удовлетворяет линейному интегральному уравнению

$$
f_{i0}\left[\left(\frac{m_i c_i^2}{2kT_i}-\frac{5}{2}\right)\mathbf{c}_i\nabla\ln T_i+\frac{p}{p_i}\mathbf{c}_i\mathbf{d}_{pi}+\frac{m_i}{kT_i}[\mathbf{c}_i\mathbf{c}_i]:\nabla\mathbf{u}\right]+
$$

$$
+f_{i0}\left[\frac{R_i^{(0)}+A_i}{n_i}-\frac{R_i^{(0)}+A_i}{n_i}\left(\frac{m_i c_i^2}{2kT_i}-\frac{3}{2}\right)+\frac{1}{p_i}\left(\frac{m_i c_i^2}{3kT_i}-1\right)\left(W_i^{e(0)}+W_i^{R(0)}+B_i\right)\right]-
$$

$$
-\sum_j\frac{1}{2}I_{ij}^e(f_0,f_0)-\sum_{jkl}\frac{1}{2}I_{ij}^{kl}(f_0,f_0)=I_{ii}^e(f_0,f_0\varphi_1)+
$$

$$
+\sum_j I_{ij}^{eS}(f_0,f_0\varphi_1)+\sum_{klj}I_{ij}^{klS}(f_0,f_0\varphi_1). \tag{1.4}
$$

Произвольные постоянные A_i и B_i, которые входят в неоднородную часть (1.4) и обладают свойствами $\sum\limits_i A_i=\sum\limits_i X_i^{(p)}A_i=0$, $\sum\limits_i B_i=-\sum\limits_i E_i A_i$, вместе с произвольными постоянными, входящими в решение однородного уравнения, позволяют построить φ_{i1} так, чтобы макропараметры, входящие в f_{i0}, совпадали с истинными n_i, $\mathbf{u}$ и T_i.

В (1.4) использованы обозначения: $p_i=n_ikT_i$, $W_i^{e(0)}=\sum\limits_j W_{ij}^{e(0)}$, $W_i^{R(0)}=\sum\limits_{jkl}W_{ij}^{kl(0)}$, $\mathbf{d}_{pi}=\nabla(p_i/p)+(p_i/p-m_in_i/\rho)\nabla\ln p$, $[\mathbf{c}_i\mathbf{c}_i]_{\alpha\beta}=c_{i\alpha}c_{i\beta}-\delta_{\alpha\beta}c_i^2/3$.

Анализ газодинамических уравнений в приближении Навье-Стокса выходит за рамки данной работы. Вопрос о вкладе φ_{i1} в R_i, W_{ij} и W_{ij}^{kl} решается точно так же, как и в случае, рассмотренном в [16]. Поэтому ограничимся изложенными здесь результатами решения уравнения Больцмана обобщенным методом Чепмена—Энскога и перейдем к рассмотрению свойств решения уравнений (1.3).

2. Прежде всего заметим, что входящие в уравнения константы скоростей химических реакций (или иных неупругих процессов, происходящих при столкновениях молекул) a_{ij}^{kl} зависят от комбинации поступательных температур $T_{ij}^*=\mu_jT_i+\mu_iT_j$ [19]. Комбинация эта такова, что в случае сильного отличия в массах i-й и j-й молекул величина T_{ij}^* близка к температуре более легких молекул. Результат этот вполне естествен, поскольку в таких условиях именно скорость более легкой молекулы дает основной вклад в скорость g_{ij}, от которой зависит сечение σ_{ij}^{kl}. Далее, из определения $a_{ij}^{kl}(T_{ij}^*)$ видно, что зависимость a_{ij}^{kl} от T_{ij}^* функционально та же, что и зависимость a_{ij}^{kl} от температуры газа T при равновесии по поступательным температурам, когда $T_i=T$. Это позволяет при проведении расчетов по уравнениям (1.3) пользоваться известными теоретическими и экспериментальными данными по a_{ij}^{kl}. В отношении последних, однако, необходимо заметить, что соответствующий эксперимент должен удовлетворять условиям равновесности по $T_i:\tau_*\gg\tau_\Delta$.

В уравнения входят новые кинетические коэффициенты b_{ij}^{kl}, которые в отличие от a_{ij}^{kl} определяют скорость обмена энергией между компонентами, участвующими в неупругих процессах и химических реакциях. В некоторых случаях можно указать приближенные соотношения, связывающие a_{ij}^{kl} и b_{ij}^{kl}. Так, если химическая реакция обладает высоким энергетическим порогом $E_*\gg kT$, то можно показать, что в случае сечений, достаточно слабо зависящих от энергии относительного движения молекул E_{ij} при $E_{ij} > E_*$ (например, если эта зависимость слабее экспоненциальной), для b_{ij}^{kl} справедлива оценка $b_{ij}^{kl}(T) \simeq (E_*/kT)\, a_{ij}^{kl}(T)$. Для модели сечения

$$\sigma_{ij}^{kl} = \sigma_R [1 - E_*/E_{ij}]\, \chi(1 - E_*/E_{ij}), \tag{2.1}$$

известной как модель реагирующих твердых сфер [19], связь между b_{ij}^{kl} и a_{ij}^{kl} устанавливается точно

$$b_{ij}^{kl}(T) = \left(2 + \frac{E_*}{kT}\right) a_{ij}^{kl}(T), \quad a_{ij}^{kl}(T) = \sigma_R \left(\frac{8kT}{\pi\mu_{ij}}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_*}{kT}\right).$$

В выражении (2.1) $\chi(z)$ — функция Хевнсайда. Эта модель использовалась при расчетах в данной работе.

Слагаемые $W_{ij}^{(0)}$ в уравнениях для T_i также зависят от сечений взаимодействия молекул, которые входят в определение интегралов $\Omega_{ij}^{(1,1)}$. Последние можно выразить через коэффициенты бинарной диффузии $[D_{ij}]_1$, вычисленные в первом приближении по полиномам Сонина [20]:

$$\Omega_{ij}^{(1,1)} = \frac{3kT}{16 n_{ij} \mu_{ij} [D_{ij}]_1}, \quad n_{ij} = n_i + n_j.$$

Для модели молекул — твердых сфер, которая была использована в расчетах,

$$\Omega_{ij}^{(1,1)}(T) = \sqrt{\frac{kT}{2\pi\mu_{ij}}}\, \sigma_{ij}, \quad \sigma_{ij} = \pi \left(\frac{d_i + d_j}{2}\right)^2,$$

где d_i — диаметр молекулы i-го сорта.

3. Рассмотрим пространственно-однородные процессы в 5-компонентной смеси (два реагента A_i и A_j, продукты реакции A_k и A_l и разбавитель A_N). Среди многих возможны такие две характерные ситуации. В одном случае (постановка I) до начала реакции ($t \leqslant 0$) смесь содержит все пять компонентов, концентрации которых отличны от равновесных при начальной температуре T_0. Во втором — при $t \leqslant 0$ смесь состоит только из молекул A_i, A_j и A_N (постановка II). Пусть молекулы всех компонентов не обладают вращательными и колебательными степенями свободы. Предположим также, что во всех случаях $Y_i = n_i/n \sim Y_j \sim Y_R$, $Y_k \sim \sim Y_l$, $Y_N \sim 1$ и, кроме того, $m_i \sim m_k \sim m$, $m_j \sim m_l \sim M \gg m$; разбавитель A_N при этом является либо «легким» ($m_N \sim m$), либо «тяжелым» ($m_N \sim M$) компонентом.

При любых m_N определенное выше время τ_Δ оценивается как $[n_*(2kT_{m*}/m)^{1/2}\sigma_0 (m/M)]^{-1}$, где σ_0 — сечение упругих столкновений; n_* и T_{m*} — характерные значения полной числовой плотности и температуры легких молекул. Поскольку $\tau_R \sim [n_* Y_R (2kT_{m*}/m)^{1/2} \sigma_R]$, условие многотемпературности процесса $\tau_R \lesssim \tau_\Delta$ принимает вид

$$(m/M) \leqslant Y_R(\sigma_R/\sigma_0). \tag{3.1}$$

Из-за реакции параметры смеси (концентрации и температуры компонентов) изменяются на свою величину на временах $\sim\tau_R$. Поэтому описание на основе уравнений газодинамики в данном случае применимо, если $\tau_R \gg \tau_0$, где τ_0 — время максвеллизации всех функций распределения. При $m_N \sim M$ это условие выполняется для

$$\sigma_R/\sigma_{ij} = w \ll \min\,[(1/Y_R)\,(T_{M*}/T_{m*})^{1/2}\,(m/M)^{1/2},\ 1]. \tag{3.2}$$

Если $m_N \sim m$, то вместо (3.2) необходимо записать

$$w \ll (T_{M*}/T_{m*})^{1/2}\,(m/M)^{1/2}. \tag{3.3}$$

Выполнение (3.2) или (3.3) гарантирует корректное получение решения на основе системы (1.3) в случае постановки I. Однако в случае постановки II положение меняется.

Действительно, величины T_k и T_l при $t = 0$ здесь естественно определить как

$$T_{k,l0} = \frac{2}{3k} \frac{W_{k,l}^{(0)}}{R_{k,l}^{(0)}} \bigg|_{t=0} = T_0 \left[1 + \mu_{l,k} \left(\frac{1}{3} + \frac{2}{3} \frac{E_* + E_{ij}^{kl}}{kT_0} \right) \right]. \tag{3.4}$$

При этом

$$3 \frac{\partial T_k}{\partial t} \bigg|_0 = -16 \frac{m_l}{m_0} T_0 \left(\frac{1}{3} + \frac{2}{3} \frac{E_* + E_{ij}^{kl}}{kT_0} \right) \sum_\alpha n_\alpha \frac{m_k m_\alpha}{m_{k\alpha}^2} \Omega_{k\alpha}^{(1,1)} (T_{k\alpha0}^*). \tag{3.5}$$

Выражение для $(\partial T_l / \partial t)_{t=0}$ получается из (3.5) в результате перестановки индексов k и l.

Из (3.5) следует, что температура легкого компонента — продукта реакции A_k при $t \to 0$ — меняется на свою величину на временах порядка времени максвеллизации f_k, т. е. тогда, когда макроскопическое описание неприменимо.

Таким образом, постановка II связана с проблемой начальных условий для уравнений (1.3), которую предполагается рассмотреть во второй части работы. Здесь проводится только выяснение чувствительности решения к виду этих условий. В результате указаны «эффективные» начальные условия, достаточные для получения решения с приемлемой точностью.

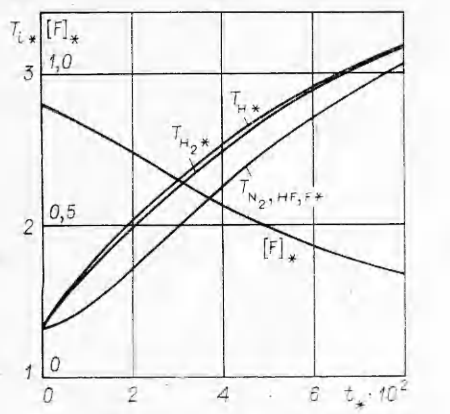
В качестве иллюстративного примера проведены расчеты для реакции $H_2 + F \rightleftarrows HF + H$ в присутствии азота N_2. Для параметров приняты следующие исходные значения: $Q/k = 4{,}8 \cdot 10^3$K (30% от выделяющейся в реакции энергии 31,7 ккал/моль), $E_*/k = 805$K, $d_{H_2} = d_H = 2{,}5$Å, $d_F = d_{HF} = d_{N_2} = 3{,}5$Å, $w = 0{,}55$, молекулярные веса $\mu(H) = 1$, $\mu(H_2) = 2$, $\mu(F) = 19$, $\mu(HF) = 20$, $\mu(N_2) = 28$. Следует заметить, что реакция с таким значением w не удовлетворяет условиям (3.2), (3.3). Это обстоятельство обычно не учитывается при расчетах импульсных HF-лазеров. Для того чтобы исследовать решение данной задачи при более корректных условиях, в рассмотрение введены такие две гипотетические смеси с параметрами: $w_1 = 0{,}055$ при исходных массах молекул и $w_2 = 0{,}011$ при $\mu(H_2) = 0{,}02$, $\mu(F) = 20{,}98$, $\mu(HF) = 20{,}99$, $\mu(N_2) = 28$ (компоненты здесь обозначены условно).

Для возможности сопоставления результатов, полученных при различных начальных составах, начальные условия для температур компонентов и их концентраций во всех случаях выбирались так, что окончательное равновесное состояние смеси соответствовало реакции, которая начинается при $T_{00} = 300$ К в смеси

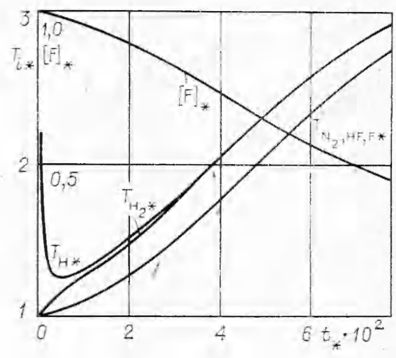
$$[H_2]_{00} : [F]_{00} : [N_2]_{00} :: 0{,}3 : 0{,}3 : 0{,}4, \tag{3.6}$$

где [ ] — мольная концентрация компонента. Таким образом, при переходе к постановке I, когда $[H]_0 = [HF]_0 \neq 0$, начальная температура T_0 задавалась в виде $T_0 = T_{00} + QY_{H0}/k$.

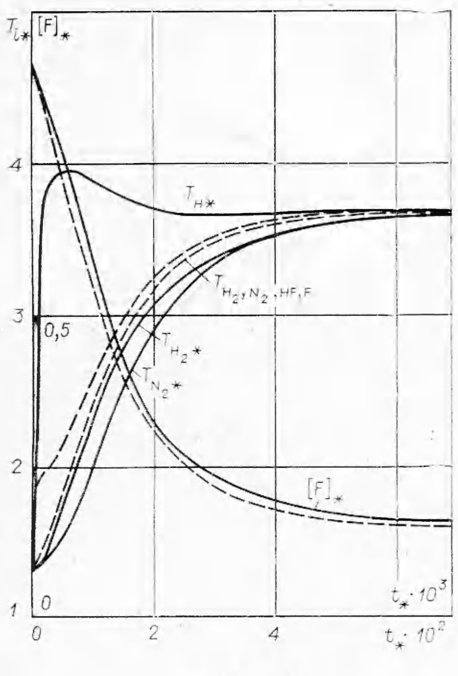
Результаты расчетов представлены на фиг. 1—5. Фиг. 1, 2 относятся к случаю постановки I. На фиг. 1—5 по оси абсцисс отложено безразмерное время $t_* = t/\tau_0$, где τ_0 определяется условием $p_0\tau_0 = 1$ атм·мкс, p_0 — начальное давление смеси. По оси ординат отложены безразмерные температуры $T_{i*} = T_i/T_{00}$ и концентрация $[F]_* = [F]/[F]_{00}$.



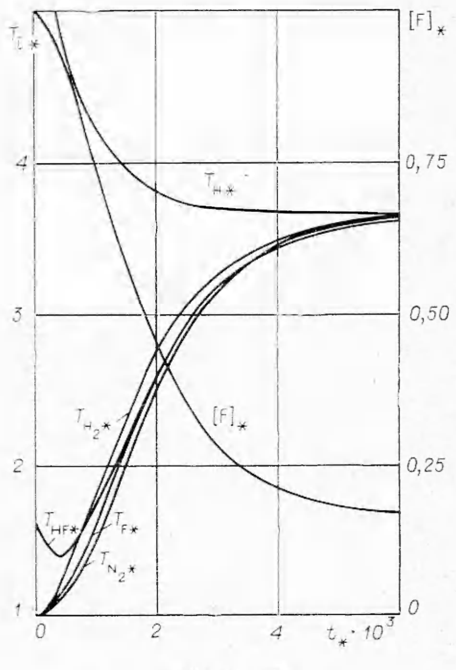
Фиг. 1



Фиг. 3



Фиг. 2



Фиг. 4

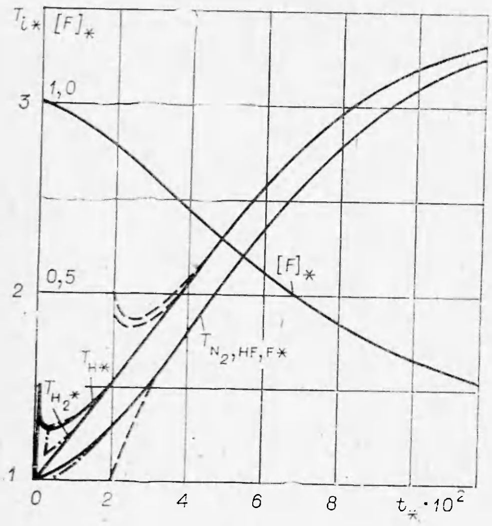
Данные, представленные на фиг. 1—5, соответствуют следующим расчетным случаям:

фиг. 1 — вторая гипотетическая смесь, $w = w_2$

(3.7) $[F]_0 : [H_2]_0 : [HF]_0 : [H]_0 : [N_2]_0 :: 0{,}27 : 0{,}27 : 0{,}03 : 0{,}03 : 0{,}40$;

фиг. 2 — исходная смесь (сплошные) и первая гипотетическая смесь при $w = w_1$ (штриховые кривые), начальный состав совпадает с (3.7); в первом случае большая разница между T_H и T_{H_2} свидетельствует о том, что макроскопическое описание здесь неприменимо; во втором случае макроскопическое описание возможно, но нет сильного отличия в T_i;

фиг. 3 — вторая гипотетическая смесь, $w = w_2$, состав при $t = 0$ соответствует (3.6), выполнены условия (3.1), (3.2), но не устранена особенность, связанная с «начальным слоем»;



Ф и г. 5

фиг. 4 — исходная смесь с начальным составом (3.6), не выполнено условие применимости макроскопического описания;

фиг. 5 — вторая гипотетическая смесь при $w=w_2$, показаны результаты решения при различных начальных условиях — анализ чувствительности решения к этим условиям.

В последнем случае варьировались начальный состав смеси (расчеты проведены для $[F]_0/[F]_{00} = 0{,}999$; $0{,}99$; $0{,}90$) и распределение освободившейся при этом энергии между H_2 и H. Выяснилось, что последнее обстоятельство влияет на решение только на протяжении очень короткого промежутка времени после начала реакции. Влияние степени выгорания F сводится при этом в основном к сдвигу кривых по оси t_*.

Сравнение фиг. 3 и 5 показывает, что в качестве «эффективных» начальных условий для решения задачи в постановке II могут быть использованы или соотношения (3.4) и $[H]_0 = [HF]_0 = 0$, или условия для задачи в постановке I, когда степень выгорания F по сравнению с исходным составом принята достаточно малой. Как в том, так и другом случае для зависимости концентраций от времени получаются практически одинаковые результаты. Погрешность в температурах возникает только на протяжении весьма короткого интервала времени с момента $t = 0$.

Поступила 17 XII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. **Жигулев В. Н.** Об уравнениях физической гидродинамики.— Инж. журнал, 1963, т. 3, вып. 1.
2. **Коган М. Н.** Динамика разреженного газа. М., Наука, 1967.
3. **Андерсен Г.** Вывод уравнений гидродинамики из уравнения Больцмана.— В сб.: Кинетические процессы в газах и плазме. Под ред. А. Хохштима. М., Атомиздат, 1972.
4. **Силин В. П.** Введение в кинетическую теорию газов. М., Наука, 1971.
5. **Гуревич А. В., Шварцбург А. Б.** Нелинейная теория распространения радиоволн в ионосфере. М., Наука, 1973.
6. **Осипов А. И., Ступоченко Е. В.** Нарушение максвелловского распределения при химических реакциях. Реагирующая однокомпонентная система в термостате тяжелого газа.— Теор. и эксп. химия, 1970, т. 6, вып. 6.
7. **Keizer J.** Steady state theory of hot atom reactions.— J. Chem. Phys., 1973, vol. 58, p. 4524.
8. **Riley H. E., Matzen H. K.** Non-Maxwellian H and F velocity distributions in an H_2—F_2 reaction.— J. Chem. Phys., 1975, vol. 63, N 11.
9. **Koura K.** Relaxation of hot atoms with chemical reaction.—Rarefied Gas Dynamics. 10th Int. Symp. Pt 2. N. Y., 1977.
10. **Koura K.** Nonequilibrium velocity distributions and reaction rate in hot-atom reactions.— J. Chem. Phys., 1976, vol. 65, N 10.
11. **Галкин В. С., Коган М. Н., Макашев Н. К.** Обобщенный метод Чепмена—Энскога. Ч. 1. Уравнения неравновесной газовой динамики. Ч. 2. Уравнения многоскоростной многотемпературной смеси газов.— Учен. зап. ЦАГИ, 1974, т. 5, № 5; 1975, т. 6, № 1.
12. **Галкин В. С., Коган М. Н., Макашев Н. К.** Обобщенный метод Чепмена—Энскога.— ДАН СССР, 1975, т. 220, № 2.

13. **Макашев Н. К.** О свойствах обобщенного метода Чепмена—Энскога.— Труды ЦАГИ, 1976, вып. 1742.
14. **Мацук В. А., Рыков В. А.** О методе Чепмена—Энскога для смеси газов.— ДАН СССР, 1977, т. 223, № 1.
15. **Рыков В. А., Скобелкин В. Н.** О макроскопическом описании движений газа с вращательными степенями свободы.— Изв. АН СССР. МЖГ, 1978, № 1.
16. **Коган М. Н., Макашев Н. К.** О построении уравнений газодинамики для многоатомных газов с произвольным отношением скоростей упругих и неупругих процессов.— Изв. АН СССР. МЖГ, 1978, № 2.
17. **Мацук В. А.** О методе Чепмена—Энскога для химически реагирующей газовой смеси с учетом внутренних степеней свободы.— ЖВММФ, 1978, т. 18, № 4.
18. **Мацук В. А., Рыков В. А.** О методе Чепмена—Энскога для многоскоростной многотемпературной реагирующей смеси газов.— ЖВММФ, 1978, т. 18, № 5.
19. **Лайт Дж., Росс Дж., Шулер К.** Сечения реакций, константы скорости и микроскопическая обратимость.— В сб.: Кинетические процессы в газах и плазме. Под ред. А. Хохштима. М., Атомиздат, 1972.
20. **Чепмен С., Каулинг Т.** Математическая теория неоднородных газов. М., ИЛ, 1960.

УДК 536.45

О РАСПРОСТРАНЕНИИ ТЕПЛОВОЙ ВОЛНЫ В ГАЗЕ, НАГРЕТОМ МГНОВЕННЫМ МОНОХРОМАТИЧЕСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Л. П. Горбачев, В. Ф. Федоров

(*Москва*)

В [1] в адиабатическом приближении рассмотрено автомодельное движение газа, нагретого мгновенным точечным изотропным источником монохроматического излучения. В [2] аналогичная задача решена в рамках гомотермической модели, соответствующей случаю сильного разогрева газа, когда существенны эффекты лучистой теплопроводности.

Однако необходимо иметь в виду, что при сильном нагреве стадии движения газа предшествует стадия тепловой волны [3].

В данной работе рассматривается автомодельная задача о закономерностях тепловой волны, распространяющейся по нагретой мгновенным монохроматическим излучением области.

Пусть при $t = 0$ внутренняя энергия единицы объема нагретого газа удовлетворяет соотношению

$$E(r, 0) = A/r^2. \tag{1}$$

Исходное состояние газа, удовлетворяющее (1), может быть получено при мгновенном выделении энергии E_0 в холодном газе с плотностью ρ_0 в виде монохроматического излучения, имеющего длину пробега L [1—2]. В этом случае $E(r, 0) = E_0\, e^{-r/L}/4\pi r^2$ и в пределе $r \ll L$ совпадает с (1) ($A = E_0/4\pi L$).

Предполагаем, что при $t > 0$ по нагретой области от центра симметрии распространяется тепловая волна, возникшая вследствие высоких температур вблизи центра симметрии. Заметим, что исходное состояние газа, определяемое (1), наряду с тепловой волной допускает распространение и волны охлаждения, сходящейся к центру. В этом случае задача усложняется и становится неавтомодельной.

Однако скорость волны охлаждения в рассматриваемом интервале времени мала, а излучением нагретой области в первом приближении можно пренебречь.