

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 Х. 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., Юхевич 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., Осинев 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  $A_i + A_j \rightarrow A_k + A_l$ , в которой освобождается и переходит в поступательные степени свободы молекул энергия  $E_{ij}^{hl} \equiv E_i + E_j - E_k - E_l \equiv Q$ ,  $E_i$  — 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

$$(1.1) \quad \mathbf{c}_k = \mathbf{G}_{ij} + (2m_l R / m_0 m_k)^{1/2} \mathbf{e}_f, \quad \mathbf{c}_l = \mathbf{G}_{ij} - (2m_k R / m_0 m_l)^{1/2} \mathbf{e}_f,$$

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

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

$$(1.2) \quad \int f_{i0} f_{j0} g_{ij} d\sigma_{ij}^{hl} d\mathbf{c}_i d\mathbf{c}_j \left\langle \frac{m_l c_l^2}{2} \right\rangle = \int f_{i0} f_{j0} \frac{m_l c_l^2}{2} g_{ij} d\sigma_{ij}^{hl} d\mathbf{c}_i d\mathbf{c}_j = \\ = \int f_{i0} f_{j0} \left( \frac{m_i G_{ij}^2}{2} + \frac{m_k}{m_0} \frac{\mu_{ij} g_{ij}^2}{2} + \frac{m_k}{m_0} Q \right) g_{ij} d\sigma_{ij}^{hl} d\mathbf{G}_{ij} dg_{ij},$$

где  $\sigma_{ij}^{hl}$  — сечение процесса  $A_i + A_j \rightarrow A_k + A_l$ , которое здесь и далее считается функцией  $g_{ij}$  и прицельного параметра столкновения. Кроме этого, будем пренебрегать возможной зависимостью  $\sigma_{ij}^{hl}$  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  $\tau_*$  удовлетворяет условиям  $\tau_R \leq \tau_* \leq \tau_\Delta$ , где  $\tau_R$  и  $\tau_\Delta$  — 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

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

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

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);

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$(1.4) \quad f_{i0} \left[ \left( \frac{m_i c_i^2}{2kT_i} - \frac{5}{2} \right) \mathbf{c}_i \nabla \ln T_i + \frac{p}{p_i} \mathbf{c}_i d_{pi} + \frac{m_i}{kT_i} [\mathbf{c}_i \mathbf{c}_i] : \nabla \mathbf{u} \right] + \\ + f_{i0} \left[ \frac{R_i^{(0)} + A_i}{n_i} - \frac{R_i^{(0)} + A_i}{n_i} \left( \frac{m_i c_i^2}{2kT_i} - \frac{3}{2} \right) + \frac{1}{p_i} \left( \frac{m_i c_i^2}{3kT_i} - 1 \right) (W_i^{e(0)} + W_i^{R(0)} + B_i) \right] - \\ - \sum_j \frac{1}{2} I_{ij}^e(f_0, f_0) - \sum_{jkl} \frac{1}{2} I_{ij}^{kl}(f_0, f_0) = I_{ii}^e(f_0, f_0 \varphi_1) + \\ + \sum_j I_{ij}^{eS}(f_0, f_0 \varphi_1) + \sum_{klj} I_{ij}^{klS}(f_0, f_0 \varphi_1).$$

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

В (1.4) использованы обозначения:  $p_i = n_i k T_i$ ,  $W_i^{e(0)} = \sum_j W_{ij}^{e(0)}$ ,  $W_i^{R(0)} = \sum_{jkl} W_{ij}^{kl(0)}$ ,  $d_{pi} = \nabla(p_i/p) + (p_i/p - m_i n_i / \rho) \nabla \ln p$ ,  $[\mathbf{c}_i \mathbf{c}_i]_{\alpha\beta} = c_{i\alpha} c_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta} c_i^2 / 3$ .

Анализ газодинамических уравнений в приближении Навье-Стокса выходит за рамки данной работы. Вопрос о вкладе  $\varphi_{i1}$  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  $T_{ij}^* = \mu_j T_i + \mu_i T_j$  [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  $\sigma_{ij}^{kl}$ . 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

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

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]:

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

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

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

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 ( $t \leq 0$ ) смесь содержит все пять компонентов, концентрации которых отличны от равновесных при начальной температуре  $T_0$ . Во втором — при  $t \leq 0$  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  $Y_i = n_i/n \sim Y_j \sim Y_R$ ,  $Y_k \sim Y_l$ ,  $Y_N \sim 1$  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  $\tau_\Delta$  оценивается как  $[n_*(2kT_{m^*}/m)^{1/2} \sigma_0 (m/M)]^{-1}$ , где  $\sigma_0$  — 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  $\tau_R \leq \tau_\Delta$  принимает вид

$$(3.1) \quad (m/M) \leq Y_R (\sigma_R/\sigma_0).$$

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  $\tau_0$  — время максвеллизации всех функций распределения. При  $m_N \sim M$  это условие выполняется для

$$(3.2) \quad \sigma_R/\sigma_j = w \ll \min\{(1/Y_R) (T_{M^*}/T_{m^*})^{1/2} (m/M)^{1/2}, 1\}.$$

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

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

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

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

При этом

$$(3.5) \quad 3 \frac{\partial T_k}{\partial t} \Big|_0 = -16 \frac{m_i}{m_0} T_0 \left( \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \frac{E_* + E_{ij}^{kl}}{kT_0} \right) \sum_{\alpha} n_{\alpha} \frac{m_k m_{\alpha}}{m_{k\alpha}^2} \Omega_{k\alpha}^{(1,1)}(\bar{T}_{k\alpha 0}^*).$$

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  $t \rightarrow 0$  — 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.

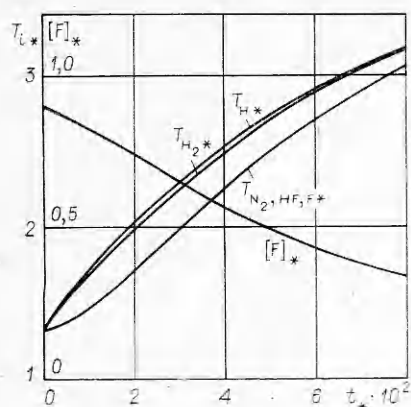
В качестве иллюстративного примера проведены расчеты для реакции  $H_2 + F \rightleftharpoons HF + H$  в присутствии азота  $N_2$ . Для параметров приняты следующие исходные значения:  $Q/k = 4,8 \cdot 10^3 K$  (30% от выделяющейся в реакции энергии 31,7 ккал/моль),  $E_*/k = 805 K$ ,  $d_{H_2} = d_H = 2,5 \text{ \AA}$ ,  $d_F = d_{HF} = d_{N_2} = 3,5 \text{ \AA}$ ,  $w = 0,55$ , молекулярные веса  $\mu(\bar{H}) = 1$ ,  $\mu(H_2) = 2$ ,  $\mu(F) = 19$ ,  $\mu(HF) = 20$ ,  $\mu(N_2) = 28$ . 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  $T_{00} = 300 K$  в смеси

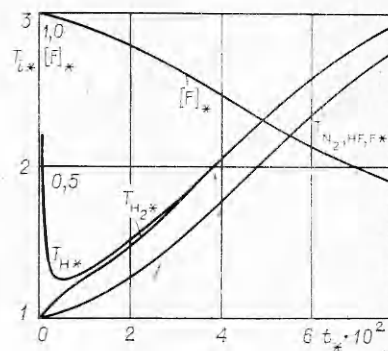
$$(3.6) \quad [H_2]_{00} : [F]_{00} : [N_2]_{00} :: 0,3 : 0,3 : 0,4,$$

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  $T_0 = T_{00} + QY_{H_0}/k$ .

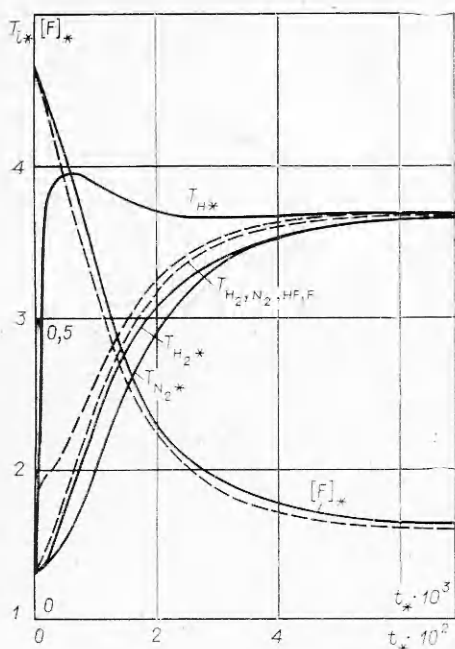
Результаты расчетов представлены на фиг. 1—5. Фиг. 1, 2 относятся к случаю постановки I. На фиг. 1—5 по оси абсцисс отложено безразмерное время  $t_* = t/\tau_0$ , где  $\tau_0$  определяется условием  $p_0 \tau_0 = 1$  атм·мкс,  $p_0$  — начальное давление смеси. По оси ординат отложены безразмерные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



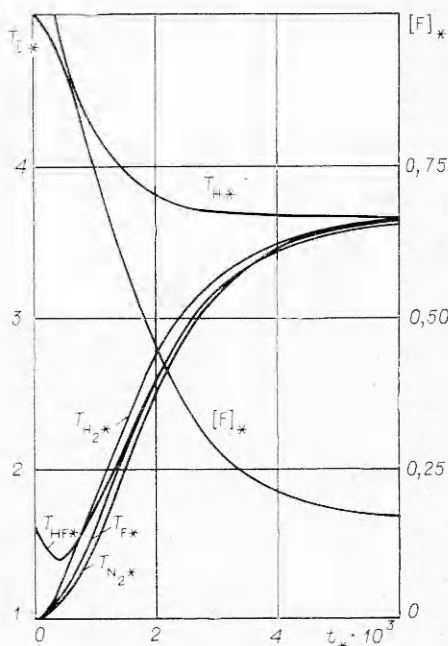
Фиг. 1



Фиг. 3



Фиг. 2



Фиг. 4

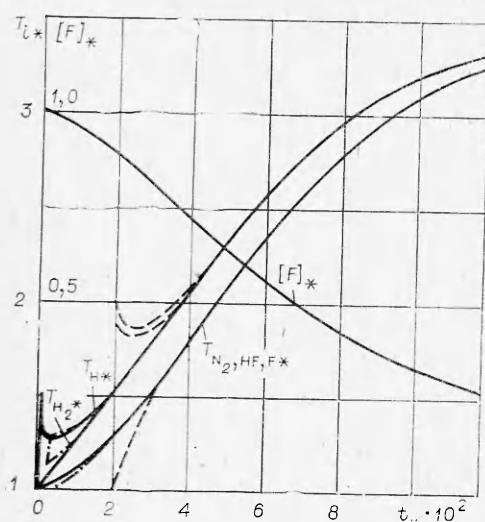
Данные, представленные на фиг. 1—5, соответствуют следующим расчетным случаям:

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

$$(3.7) \quad [F]_0 : [N_2]_0 : [HF]_0 : [H]_0 : [N_2]_0 :: 0,27 : 0,27 : 0,03 : 0,03 : 0,40;$$

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

горания 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  $t = 0$ .

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 вы-

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. Хохштимы. 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. Н., 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

$$(1) \quad E(r, 0) = A/r^2.$$

Исходное состояние газа, удовлетворяющее (1), может быть получено при мгновенном выделении энергии  $E_0$  в холодном газе с плотностью  $\rho_0$  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.