

С.-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Е.А. НАГНИБЕДА, Е.В. КУСТОВА

**КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ  
ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА  
И РЕЛАКСАЦИИ  
В ПОТОКАХ  
НЕРАВНОВЕСНЫХ  
РЕАГИРУЮЩИХ  
ГАЗОВ**

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
ИЗДАТЕЛЬСТВО С.-ПЕТЕРБУРГСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА  
2003

УДК 533.6  
ББК 22.253.3  
Н16

Р е ц е н з е н т ы: д-р физ.-мат. наук проф. *А. А. Пярнпуу* (Моск. гос. авиац. ин-т), д-р техн. наук проф. *В. Н. Усков* (Балт. гос. техн. ун-т)

*Печатается по постановлению  
Редакционно-издательского совета  
С.-Петербургского государственного университета*

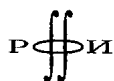
Н16 **Нагнибеда Е. А., Кустова Е. В.**  
**Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов.** — СПб.: Издательство С.-Петербургского университета, 2003. — 272 с.  
**ISBN 5-288-03357-9**

Монография посвящена кинетической теории процессов переноса и релаксации в потоках сильнонеравновесных реагирующих газов. Особое внимание уделяется влиянию детальной поуровневой кинетики на газодинамику и процессы переноса. Получены системы уравнений физической газодинамики в приближении поуровневой кинетики и на основе квазистационарных много- и однотемпературных распределений. Излагаются алгоритмы вычисления коэффициентов переноса, а также коэффициентов скорости энергообменов и химических реакций в нулевом и первом приближениях обобщенного метода Энского—Чепмена. Разработанная теория применяется для исследования различных неравновесных течений: за ударными волнами, в пограничном слое и в соплах. Сравниваются результаты, полученные в разных приближениях, оцениваются границы применимости упрощенных моделей.

Книга предназначена для научных работников в области физической газодинамики, неравновесной физической и химической кинетики и кинетической теории газов. Она может быть полезна аспирантам и студентам старших курсов тех же специальностей.

Библиогр. 280 назв. Табл. 7. Ил. 51.

**ББК 22.253.3**



Издание осуществлено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 03-01-14132

**ISBN 5-288-03357-9**

© Е.А. Нагнибеда,  
Е.В. Кустова, 2003  
© Издательство  
С.-Петербургского  
университета, 2003

## Предисловие

В предлагаемой вниманию читателя книге рассматривается кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках реагирующих газов при сильных отклонениях от термического и химического равновесия. В отличие от существующих монографий по кинетической теории реагирующих систем в нашей книге основное внимание уделяется исследованию неравновесных распределений молекул газа по скоростям и внутренним энергиям и их влияния на газодинамические параметры и диссипативные свойства течений.

Построение кинетической теории многокомпонентных смесей реагирующих газов в условиях, далеких от равновесия, необходимо для решения целого ряда современных научно-технических проблем, таких как моделирование входа космических аппаратов в атмосферу планет, исследование течений в высокоэнтальпийных установках и процессов в активной среде молекулярных лазеров, очистка загрязненной атмосферы и др.

Первоначально фундаментальные принципы кинетической теории, основанной на уравнении Больцмана, были разработаны для одноатомного газа. В результате сформировалась классическая теория процессов переноса в одноатомных газах и их смесях. Обобщение уравнения Больцмана для газов с внутренними степенями свободы и химическими реакциями в работах Л. Вальдмана, Ванг Чанг и Дж. Уленбека, С.В. Валландера определило новый этап развития кинетической теории и значительно обогатило ее физическое содержание. На дальнейшие исследования в этой области в нашей стране заметное влияние оказали идеи С.В. Валландера о применении кинетического подхода к задачам аэродинамики и описанию релаксационных процессов в газах.

В 60–80-х годах прошлого века внимание многих ученых и научных коллективов в нашей стране и за рубежом было направлено на разработку кинетической теории молекулярных газов. Важным результатом этих исследований явились построение теории процессов переноса и разработка методов расчета кинетических коэффициентов для слабонеравновесного газа и в условиях существования неравновесных больцмановских распределений частиц по внутренним энергиям.

На современном этапе развития кинетическая теория газов поставлена перед необходимостью рассмотрения сильных отклонений от равновесия и неБольцмановских распределений, возникающих в потоках газов. В сильнонеравновесных течениях характерные времена газодинамических и релаксационных процессов становятся сравнимыми, и поэтому уравнения для макроскопических параметров потока должны решаться совместно с уравнениями физико-химической кинетики. При этом коэффициенты переноса, тепловые потоки, диффузионные скорости зависят непосредственно от неравновесных распределений, которые могут существенно отличаться от Больцмановских. В такой ситуации особую важность приобретает оценка влияния неравновесной кинетики на газодинамические параметры течения и его диссипативные свойства. Этим вопросам в последние годы уделяется большое внимание, они нашли отражение в ряде статей. Однако пока не существует монографии, в которой с единых позиций были бы рассмотрены сильнонеравновесная кинетика в потоках газов и ее влияние на газодинамику и тепломассоперенос. Авторы надеются, что данная книга в некоторой степени восполнит этот пробел.

В работе впервые построена кинетическая теория процессов переноса, учитывающая поуровневую колебательную и химическую кинетику. Наряду с этим новым и наиболее строгим подходом также подробно рассмотрены кинетические модели процессов переноса и релаксации, основанные на квазистационарных неБольцмановских распределениях.

Содержание книги можно тематически разделить на три части. Первые четыре главы посвящены построению теоретических моделей динамики сильнонеравновесных газов. На основе обобщенного метода Энского—Чепмена для газов с быстрыми и медленными процессами из кинетических уравнений выводятся замкнутые системы уравнений течения смеси реагирующих газов в разных условиях неравновесности. Приводятся формулы для потоковых и релаксационных членов, входящих в эти уравнения, строятся методы расчета кинетических коэффициентов.

Авторы ставили своей целью не только вывод и обоснование математических моделей из первых принципов кинетической теории газов, но и получение окончательных расчетных формул для коэффициентов переноса и скорости физико-химических процессов. Данные вопросы рассмотрены в главах 5, 6. В главе 5 детально анализируются новые алгоритмы вычисления коэффициентов переноса в приближении поуровневой кинетики и в квазистационарных многотемпературных приближениях, проводится сравнение их с методикой расчета кинетических коэффициентов в одготемпературном приближении. Предлага-

ется ряд упрощений этих алгоритмов, значительно облегчающих их практическое использование. Дается обобщение классической формулы Эйкена для коэффициента теплопроводности на случай сильных отклонений от равновесия, предложена также эффективная методика расчета коэффициентов диффузии в сильнонеравновесном реагирующем газе. В главе 6 разработана схема вычисления коэффициентов скорости различных энергообменов и реакций, входящих в уравнения кинетики неравновесного газа.

Главы 7–9 посвящены приложению построенных моделей к расчетам конкретных течений. В главе 7 рассмотрена поуровневая колебательная и химическая кинетика в релаксационной зоне за сильными ударными волнами, возникающими в гиперзвуковом потоке газа, и показано ее влияние на газодинамические параметры, диффузию и теплоперенос. В главе 8 исследуются неравновесные распределения в пограничном слое у поверхности космического аппарата в режиме входа его в атмосферу. Обсуждается влияние неравновесной кинетики в газовой фазе и на поверхности на макропараметры и тепловой поток. В главе 9 изучаются неравновесные течения в соплах в разных приближениях: с учетом поуровневой кинетики и на основе квазистационарных распределений. Сравнение решений этих задач, полученных в разных приближениях, позволило оценить влияние неравновесных распределений на газодинамические параметры потока и процессы переноса, установить границы применимости квазистационарных приближений и сформулировать условия, в которых использование более строгого поуровневого описания неравновесной кинетики ведет к существенно различающимся результатам.

В книге нашли отражение результаты, опубликованные авторами в нескольких циклах работ, а также материал из курсов лекций “Кинетическая теория неравновесных смесей газов”, “Физическая газодинамика”, “Современные методы в задачах неравновесной газодинамики”, читаемых ими студентам математико-механического факультета Санкт-Петербургского государственного университета.

При работе над проблемами, рассмотренными в главах 6, 8, 9, для авторов было весьма полезным сотрудничество с Марио Капителли и коллегами из возглавляемого им Центра химии плазмы в университете Бари (Италия). В главе 8 представлены результаты ряда совместных исследований. Некоторые аспекты теории квазистационарных приближений и их приложений были изучены авторами во время их работы в университете Прованса в Марселе (Франция). Результаты опубликованы в цикле статей, написанных совместно с Азизом Шикауи, часть результатов обсуждается в главах 3, 7 и 9.

Авторы благодарны М.А. Рыдалевской за полезные обсуждения и ценные советы при подготовке рукописи к печати.

Авторы также выражают искреннюю благодарность рецензентам А.А. Пярнпуу и В.Н. Ускову за их труд по прочтению книги и ценные замечания.

Работа над книгой частично поддержана INTAS (грант 99-00464) и научно-технической программой “Поддержка ведущих научных школ” (НШ-2259.2003.1). Издание осуществлено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 03-01-14132.

## Введение

Особенностью развития кинетической теории газов в последние три десятилетия стала необходимость решения вставших перед ней новых физических проблем. Одной из таких проблем является моделирование течений газов в условиях сильных отклонений от термодинамического равновесия. Подобные условия возникают, например, у поверхности космических аппаратов многоразового использования при входе их в атмосферу Земли, при выполнении экспериментов на высокоэнтальпийных установках, при сверхзвуковом течении газа в соплах и струях, при разных видах накачки энергии в колебательные и электронные степени свободы.

В высокотемпературных и гиперзвуковых потоках смесей газов обмен энергией между поступательными и внутренними степенями свободы, химические реакции, ионизация, излучение могут приводить к заметному нарушению термодинамического равновесия. В частности, установлено, что большой участок траектории спуска современных космических аппаратов при входе их в атмосферу Земли лежит на больших высотах (60–70 км), где газ достаточно разрежен (его давление порядка  $10^{-2}$  атм) и характерные времена кинетических и газодинамических процессов сравнимы по величине. Поэтому неравновесность является характерной особенностью гиперзвукового потока и должна учитываться при вычислении параметров течения.

В высокоэнтальпийных потоках в соплах, струях, расширяющихся трубах значительная неравновесность создается в результате быстрого охлаждения потока, вследствие чего внутренняя энергия газа становится намного больше, чем поступательная, и не описывается температурой газа. К отклонениям от равновесных распределений приводят химические реакции диссоциации, рекомбинации и обмена как в газовой фазе, так и на поверхности обтекаемых тел, неравновесность газа создается также в условиях электрического разряда и вследствие использования других способов накачки энергии во внутренние степени свободы молекул газа. Во многих случаях время релаксации некоторых степеней свободы оказывается сравнимым с характерным временем изменения основных газодинамических параметров потока. Поэто-

му при математическом моделировании течения уравнения газодинамики и кинетики неравновесных процессов должны рассматриваться совместно.

Кинетическая теория газов дает возможность построить в разных условиях неравновесности математические модели течения, т. е. получить замкнутые системы уравнений физической газодинамики и разработать алгоритмы для вычисления входящих в эти уравнения кинетических коэффициентов.

Проблема вывода макроскопических уравнений переноса из кинетических занимает важное место в кинетической теории газов. Основы теории процессов переноса в газах были заложены работами Дж. Максвелла, Л. Больцмана, С. Чепмена, Д. Энскога. Используя статистический подход, Дж. Максвелл в 1867 г. впервые вывел уравнение переноса для осредненного молекулярного признака [230]. Л. Больцман в своей знаменитой работе 1872 г. [116] показал, что уравнения гидродинамики, которые можно трактовать как уравнения переноса массы, импульса и энергии, следуют из кинетических уравнений для функции распределения молекул газа по скоростям.

Проблема замыкания уравнений переноса была рассмотрена впервые С. Чепменом и Д. Энскогом. Одним из важных достижений метода, который сформировался на основе их работ [142, 143, 158], явилось то, что тензор напряжений и поток энергии, входящие в уравнения переноса, были выражены через градиенты гидродинамических параметров, а для коэффициентов вязкости и теплопроводности были выведены обоснованные формулы, и тем самым замкнута система уравнений переноса. Эти фундаментальные результаты были получены без учета возбуждения внутренних степеней свободы молекул, хотя уже Л. Больцман в своей книге “Лекции по теории газов” [6] отмечал важность рассмотрения сложных молекул и учета их диссоциации.

Первая попытка учесть возбуждение внутренних степеней свободы при вычислении коэффициентов переноса была сделана в 1913 г. Е. Эйкенем [164]: он ввел феноменологическую поправку в формулу для коэффициента теплопроводности. Позднее более строгий учет возбуждения внутренних степеней свободы молекул, а затем и химических реакций, происходящих при столкновениях, привел к обобщению как самого уравнения Больцмана, так и методов его решения. Уравнение Ванг Чанг и Уленбека [277, 278] было получено в результате обобщения уравнения Больцмана с учетом внутренней энергии молекул газа, Дж. Людвигом и М. Хейлем [222] при записи кинетических уравнений были учтены процессы диссоциации и рекомбинации, в работах Л. Вальдмана [15, 274, 275] были детально рассмотрены вращательные степени свободы.



У истоков динамики разреженных газов в нашей стране стоял С.В. Валландер, который одним из первых понял перспективность применения молекулярного подхода к решению задач аэродинамики. В 1963 г. С.В. Валландером были выведены интегральные и интегродифференциальные кинетические уравнения для функций распределения [8], дано их обобщение для реагирующих газов с внутренними степенями свободы [10] и предложен молекулярный подход к описанию релаксационных процессов в потоках газов [13].

В последующие годы большое число работ было посвящено развитию кинетической теории процессов переноса в газах с внутренними степенями свободы и химическими реакциями. Одними из первых стали работы Е. Мэзона, Л. Мончика и их соавторов [228, 229, 236], в которых использовались уравнения Ванг Чанг и Уленбека и были разработаны эффективные алгоритмы для вычисления коэффициентов переноса в смесях газов. В те же годы на основе уравнений С.В. Валландера в работах [11, 12] были исследованы особенности кинетической теории газов с бимолекулярными химическими реакциями и дано обобщение метода Энскога—Чепмена, а позднее в работах [82, 71] в рассмотрение были включены диссоциация и рекомбинация. Результаты, полученные в теории процессов переноса в 60–80-е годы, отражены в монографиях [94, 22, 41, 90, 14, 3, 121, 33, 231, 159]\* и множестве статей. Библиография работ того периода приводится, например, в [192].

В большинстве работ 60–70-х годов при исследовании процессов переноса в газах рассматривались слабые отклонения от локального термодинамического равновесия. При этом неравновесные эффекты учитывались в уравнениях переноса путем введения дополнительных кинетических коэффициентов: коэффициента объемной вязкости и добавок к коэффициенту теплопроводности. Такое описание эффектов реального газа становится недостаточным в условиях конечных (не малых) отклонений от равновесия, при которых энергообмен между некоторыми степенями свободы и часть химических реакций протекают одновременно с изменением газодинамических параметров.

Учет разных скоростей неравновесных процессов при записи кинетических уравнений и разработке асимптотических методов их решения [38, 64, 17, 18] позволил построить и обосновать кинетические модели сильнонеравновесных течений. Этот подход оказался весьма продуктивным и привел в дальнейшем к появлению новых важных результатов в кинетической теории, в частности, в теории процессов переноса [44, 45, 34, 14, 71, 62, 72, 46, 122, 198, 204, 205, 145]. Так, в результате обобщения метода Энскога—Чепмена было показано, что при сильных отклонениях от равновесия уравнения переноса необходимо

---

\*Здесь и далее работы цитируются в хронологическом порядке.

рассматривать совместно с уравнениями релаксации. Понимание этой особенности моделирования течений газов с быстрыми и медленными процессами привело к значительному сближению идей и методов кинетической теории и физической кинетики. Последняя изучает сильнонерасовые процессы, но до недавнего времени кинетика неравновесных процессов рассматривалась в пространственно однородных газах вне связи с газодинамикой. Методы кинетической теории позволили учесть опыт, накопленный физической кинетикой, при решении задач неравновесной газодинамики. Дальнейшее развитие получила теория квазистационарных распределений, которые были использованы при моделировании течений неравновесных газов и процессов переноса.

Первыми моделями, учитывающими сильную неравновесность по колебательным степеням свободы, были двухтемпературные и многотемпературные модели переноса и релаксации, основанные на неравновесном больцмановском распределении молекул по уровням колебательной энергии с колебательной температурой, отличной от температуры газа [36, 37, 44, 59, 50, 121, 198]. Однако это распределение обоснованно только при условии, что системы поступательных и колебательных степеней свободы являются полностью изолированными. Квазистационарное распределение, принимающее в расчет реальные свойства молекул и обмен энергией между поступательными и колебательными степенями свободы, было впервые получено в работе [271] на основе решения уравнений для заселенностей колебательных уровней. Распределение Тринора [271] и его обобщение на случай сильно возбужденного газа, предложенное в [24], сыграли важную роль в теории колебательной релаксации [16, 25, 23].

Учет небольцмановских распределений привел к новым результатам и в теории процессов переноса [28, 203, 204, 205, 53]. Многотемпературные небольцмановские распределения были выведены из кинетических уравнений для функций распределения в однокомпонентном газе [203, 205, 53], а затем обобщены для реагирующих смесей [145, 144]. На основе этих распределений была построена теория процессов переноса и предложены алгоритмы вычисления неравновесной теплоемкости и кинетических коэффициентов в условиях сильного колебательного возбуждения, дано обобщение поправки Эйкена к коэффициенту теплопроводности сильнонерасового газа [205, 53]. Разработанная теория использовалась для исследования теплообмена и диффузии за сильными ударными волнами [144] и в сверхзвуковых расширяющихся течениях [214]. Эти результаты позволили не только качественно, но и количественно оценить эффекты реального газа и влияние небольцмановских распределений на диссипативные свойства сильнонерасовых газов.

Совместное протекание колебательной релаксации и химических реакций часто приводит к существенным нарушениям квазистационарных распределений. Ярким примером того является рекомбинация атомов у поверхности тела, движущегося с гиперзвуковой скоростью. Недавно проведенные исследования [107] показали, что распределение колебательно-возбужденных молекул, образовавшихся в результате рекомбинации как в газовой фазе, так и на поверхности, сильно отличается от квазистационарных больцмановских или триноровских распределений. Аналогичная ситуация возникает в расширяющихся течениях в соплах. Экспериментальные исследования детальной колебательной кинетики в средах, выведенных из равновесия путем накачки энергии в колебательные степени свободы, также свидетельствуют о небольцмановском характере заселенностей колебательных уровней [110, 166, 276, 250]. В подобных условиях необходимо подробное описание неравновесной кинетики на основе решения уравнений для заселенностей колебательных уровней молекул газа. В движущемся газе эти уравнения должны рассматриваться совместно с уравнениями газовой динамики. Основные принципы метода поуровневой кинетики в задачах физической газодинамики обсуждаются, например, в обзорах [30, 56]. Этому подходу в последнее время уделяется большое внимание при исследовании различных течений газов, таких как течения за сильными ударными волнами [40, 221], в неравновесном пограничном слое [104], в соплах [264], в ударном слое у затупленного тела [133]. Решение задач газовой динамики с учетом детальной поуровневой колебательной и химической кинетики требует больших вычислительных затрат и стало возможным благодаря интенсивному развитию численных методов и значительному увеличению мощности современных ЭВМ. Оценка различных моделей физико-химических процессов с точки зрения возможностей вычислительных методов динамики жидкости была проведена в работе [132].

Необходимость исследования тепломассообмена в потоках сильно-неравновесных газов привела к развитию кинетической теории процессов переноса, учитывающей поуровневую колебательную и химическую кинетику. Впервые теория процессов переноса в приближении поуровневой кинетики была развита в работах [206, 209, 210, 55]. Метод, предложенный в этих работах, позволил выявить ряд особенностей диффузии и теплообмена в потоке сильнонеравновесного газа, которые не удастся описать в рамках многотемпературных или окоравновесных приближений. Разработанный метод был использован для исследования кинетики и тепломассообмена в потоках реагирующих газов в релаксационной зоне за ударными волнами [206, 210, 55], у поверхности летательных аппаратов [102, 108, 215], в расширяющихся

потоках [137]. Результаты, полученные на основе этого нового подхода, показали влияние неравновесных распределений, формирующихся в разных течениях, на газодинамические параметры и процессы переноса и помогли установить пределы применимости более простых многотемпературных моделей.

Среди важных современных приложений методов моделирования неравновесной колебательной и химической кинетики в потоках газов, кроме уже названных задач физической газодинамики, можно отметить и решение экологических проблем (см., например, [81, 155]), задачи астрофизики [257, 258], моделирование атмосфер планет [245, 247, 168], исследование выбросов космических аппаратов около поверхности последних [80], изучение процессов горения [43, 92, 234], применение химической кинетики в технологических процессах [241, 242].

Настоящая монография посвящена построению математических моделей процессов переноса и релаксации на основе кинетических уравнений. Основное внимание уделяется рассмотрению условий сильной колебательной и химической неравновесности и разработке методов кинетической теории в приближении поуровневой кинетики, а также на основе небольшого числа квазистационарных распределений. Этим наша книга отличается от существующих монографий по кинетической теории газов, в которых рассматриваются в основном слабые отклонения от равновесных распределений по внутренним степеням свободы или многотемпературные Больцмановские распределения. В книге предложены практические алгоритмы вычисления коэффициентов переноса, потоков энергии и скоростей диффузии в приближениях поуровневой и многотемпературной Больцмановской кинетики. В частности, получены упрощенные выражения для коэффициентов вязкости, теплопроводности и диффузии сильнонеравновесного газа, что дает возможность практического применения развитой теории при численном моделировании различных неравновесных потоков. Приведены результаты приложения построенных моделей к конкретным течениям реагирующих газов. Разработанные методы позволяют оценить влияние сильнонеравновесной колебательной и химической кинетики на газодинамику и тепломассоперенос.

## Глава 1

# Кинетические уравнения и метод малого параметра

В предлагаемой книге методами кинетической теории изучаются течения многокомпонентных смесей газов, молекулы которых обладают поступательными, вращательными и колебательными степенями свободы. При их столкновениях происходят обмен поступательной энергией и энергией внутренних степеней свободы, бимолекулярные химические реакции, диссоциация и рекомбинация. Рассмотрение ограничено условиями, при которых можно не учитывать возбуждение электронных уровней молекул, ионизацию и излучение. Используется квазиклассический подход, при котором поступательные степени свободы частиц газа трактуются классически, учитывается дискретность спектров вращательной и колебательной энергии молекул и не принимаются во внимание чисто квантовые эффекты дифракции и коллектива частиц. Описание газа строится на основе одночастичных функций распределения частиц по скоростям, внутренним энергиям и химическим сортам. Квазиклассический метод хорошо зарекомендовал себя при решении задач молекулярной сверхзвуковой аэродинамики в широком диапазоне температур и давлений. Квантовое описание становится необходимым при очень низких температурах и быстро протекающих процессах в сильных полях, а также для легких газов. Такие условия в книге не рассматриваются.

В главе 1 приводятся краткие сведения о молекулярных спектрах и теплоемкостях, на основе функций распределения вводятся основные макропараметры, характеризующие течение неравновесной реагирующей смеси, выписываются кинетические уравнения для функций распределения. Далее в кинетические уравнения вводятся малые параметры, обсуждаются особенности метода малого параметра в сильнонеравновесных условиях и формулируются основные идеи обобщенного метода Энскога—Чепмена в реагирующих газах с быстрыми и медленными процессами.

## § 1.1. Энергия внутренних степеней свободы.

### Макропараметры газа

#### 1.1.1. Вращательная и колебательная энергия молекул.

Рассматривается смесь газов разных химических сортов  $c = 1, \dots, L$ . Пусть  $\varepsilon_{ij}^c$  — внутренняя энергия молекулы сорта  $c$ , находящейся на  $i$ -м колебательном и  $j$ -м вращательном уровнях:

$$\varepsilon_{ij}^c = \varepsilon_{ij}^{\text{vibr}, c} + \varepsilon_{ij}^{\text{rot}, c},$$

$\varepsilon_{ij}^{\text{vibr}, c}$  — колебательная энергия,  $\varepsilon_{ij}^{\text{rot}, c}$  — вращательная энергия.

Спектр внутренней энергии молекул определяется как набор собственных значений уравнения Шредингера при заданном потенциале внутримолекулярного взаимодействия. Детальные сведения о молекулярных спектрах даны, например, в [19, 20]. Простейшей моделью вращательного движения двухатомной молекулы является модель жесткого ротатора, предполагающая независимость вращательной и колебательной энергии. При этом квантовая механика приписывает молекуле следующие вращательные уровни:

$$\varepsilon_{ij}^{\text{rot}, c} = \varepsilon_j^c = \frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2 I_c}, \quad j = 0, 1, \dots, \quad (1.1)$$

$h$  — постоянная Планка ( $h = 6,6261 \cdot 10^{-34}$  Дж·с),  $I_c$  — момент инерции молекулы химического сорта  $c$  относительно оси вращения.

Более строгая модель учитывает зависимость вращательной энергии от колебательного уровня, на котором находится вращающаяся молекула (далее вводится обозначение  $\varepsilon_{ij}^{\text{rot}, c} = \varepsilon_j^{ci}$ ):

$$\frac{\varepsilon_j^{ci}}{hc} = B_i^c j(j+1) - D_i^c j^2(j+1)^2 + \dots, \quad (1.2)$$

где  $c$  — скорость света;

$$B_i^c = B_e^c - \alpha_e^c \left( i + \frac{1}{2} \right) + \dots; \quad D_i^c = D_e^c - \beta_e^c \left( i + \frac{1}{2} \right) + \dots;$$

$B_e^c$ ,  $D_e^c$ ,  $\alpha_e^c$ ,  $\beta_e^c$  — спектроскопические постоянные, индексом “e” отмечено равновесное межъядерное расстояние двухатомной молекулы. Часто в формуле (1.2) ограничиваются первым членом и в качестве  $B_i^c$  выбирают среднее значение, одинаковое для всех  $i$ .

Колебательная энергия молекулы обычно считается не зависящей от вращательного уровня  $\varepsilon_{ij}^{\text{vibr}, c} = \varepsilon_i^c$  и моделируется на основе экспоненциального потенциала взаимодействия (модель гармонического осциллятора) или потенциала Морзе (модель ангармонического осциллятора). Потенциал Морзе позволяет записать следующее выражение

для колебательной энергии двухатомной молекулы:

$$\frac{\varepsilon_i^c}{hc} = \omega_e^c \left(i + \frac{1}{2}\right) - \omega_e^c x_e^c \left(i + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e^c y_e^c \left(i + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots, \quad (1.3)$$

где  $\omega_e^c$ ,  $\omega_e^c x_e^c$ ,  $\omega_e^c y_e^c$  — спектроскопические постоянные, характеризующие частоту колебаний и их ангармоничность.

Пренебрегая в формуле (1.3) величинами  $\omega_e^c x_e^c$ ,  $\omega_e^c y_e^c$ , получаем спектр гармонического осциллятора:

$$\frac{\varepsilon_i^c}{hc} = \omega_e^c \left(i + \frac{1}{2}\right). \quad (1.4)$$

Эта модель недостаточно корректно описывает энергию сильно возбужденных уровней, в частности, вследствие постоянства величины  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_i^c - \varepsilon_{i-1}^c$  для всех  $i$  происходит бесконечное возрастание  $\varepsilon_i^c$  с увеличением номера колебательного уровня. Модель ангармонического осциллятора точнее аппроксимирует реальные спектры молекул, учитывает их уплотнение с ростом  $i$  и существование порога диссоциации. Обычно в разложении (1.3) ограничиваются первыми двумя членами, принимая в расчет малость величины  $\omega_e^c y_e^c$  по сравнению с величиной  $\omega_e^c x_e^c$ .

Наиболее точные сведения о спектроскопических постоянных двухатомных молекул, полученные за последние десятилетия, собраны в книге [93]. Значения постоянных  $\omega_e^c$ ,  $\omega_e^c x_e^c$ ,  $B_e^c$ ,  $\alpha_e^c$  для некоторых молекул в основном электронном состоянии приведены в табл. 1.1. В таблице приводятся также значения энергии диссоциации молекул  $D_e$ .

**Таблица 1.1. Спектроскопические постоянные для основных электронных состояний некоторых молекул [93]**

Молекула	$\omega_e^c$ , см <sup>-1</sup>	$\omega_e^c x_e^c$ , см <sup>-1</sup>	$B_e^c$ , см <sup>-1</sup>	$\alpha_e^c$ , 10 <sup>-3</sup> см <sup>-1</sup>	$D_e$ , 10 <sup>4</sup> см <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub>	4401,21	121,34	60,853	3062	3,6118
N <sub>2</sub>	2358,57	14,32	1,998	17,3	7,871
O <sub>2</sub>	1580,19	11,98	1,4377	15,9	4,126
NO	1904,20	14,075	1,6720	17,1	5,240
CO	2169,81	13,29	1,93128	17,5	8,946

На рис. 1.1 энергия колебательных уровней молекулы азота, полученная на основе точного квазиклассического расчета [162], сравнивается с вычисленной с помощью моделей гармонического и ангармонического осцилляторов. Видно, что на нижних уровнях все модели дают довольно близкие результаты, а с ростом номера уровня модель гармонического осциллятора значительно переоценивает колебательную энергию. Модель ангармонического осциллятора удовлетворительно

описывает колебательные уровни до  $i = 30$  (ошибка не более 5%), однако с увеличением номера уровня ошибка возрастает и при  $i > 55$  превышает 10%.

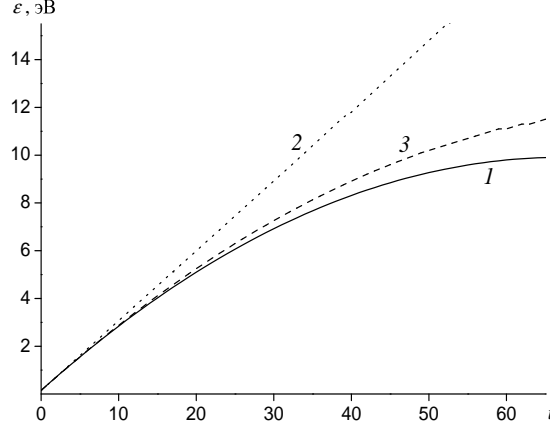


Рис. 1.1. Зависимость энергии колебательных уровней молекулы  $N_2$  от  $i$  при  $j = 0$ .  
1 — точный расчет [162]; 2 — модель гармонического осциллятора; 3 — модель ангармонического осциллятора.

Вводя в рассмотрение энергию нулевого уровня  $\varepsilon_0^c$ , величину  $\varepsilon_i^c$  записывают в виде

$$\varepsilon_i^c = \varepsilon_0^c + hc (\omega_0^c i - \omega_0^c x_0^c i^2),$$

где

$$\frac{\varepsilon_0^c}{hc} = \frac{1}{2} \omega_e^c - \frac{1}{4} \omega_e^c x_e^c; \quad \omega_0^c = \omega_e^c - \omega_e^c x_e^c; \quad \omega_0^c x_0^c = \omega_e^c x_e^c.$$

Если отсчитывать энергию не от минимального значения (как в формулах (1.3) и (1.4)), а от энергии нулевого уровня, то

$$\varepsilon_i^c = hc (\omega_0^c i - \omega_0^c x_0^c i^2) = \varepsilon_1^c i - hc \omega_0^c x_0^c i(i-1), \quad (1.5)$$

где

$$\varepsilon_1^c = hc (\omega_0^c - \omega_0^c x_0^c) = hc (\omega_e^c - 2\omega_e^c x_e^c) \quad (1.6)$$

— энергия первого уровня, отсчитываемая от энергии нулевого уровня.

В некоторых источниках (например, [25, 39]) вводят коэффициент ангармоничности  $\alpha_c = \omega_e^c x_e^c / \omega_e^c$ . Тогда

$$\varepsilon_1^c = hc \omega_e^c (1 - 2\alpha_c),$$

$$\varepsilon_i^c = hc \omega_e^c (1 - \alpha_c) i - hc \omega_e^c \alpha_c i^2 = h\nu_c (1 - \alpha_c) i - h\nu_c \alpha_c i^2,$$



где  $\nu_c = c\omega_c^c$  — частота колебаний. С помощью частоты колебаний определяется также характеристическая колебательная температура газа:  $\vartheta_{\text{vibr}}^c = h\nu_c/k$  ( $k$  — постоянная Больцмана).

Важной характеристикой частицы сорта  $c$  является ее энергия образования  $\varepsilon_c$ . В химической кинетике [42] энергию образования  $\varepsilon_{\text{AB}}$  двухатомной молекулы АВ часто определяют через энергию образования составляющих ее атомов  $\varepsilon_A$  и  $\varepsilon_B$  и энергию диссоциации (энергию связи)  $D_{\text{AB}}$ :

$$\varepsilon_{\text{AB}} = \varepsilon_A + \varepsilon_B - D_{\text{AB}},$$

а энергию образования атома  $\varepsilon_A$  — через энергию диссоциации  $D_{\text{A}_2}$  соответствующей гомоядерной молекулы  $\text{A}_2$ :  $\varepsilon_A = D_{\text{A}_2}/2$ .

**1.1.2. Функция распределения и макропараметры.** Кинетическая теория описывает динамику газов и кинетику протекающих в них процессов на основе функций распределения. Пусть  $f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)$  — одночастичная функция распределения молекул смеси по химическим сортам  $c$ , уровням колебательной  $i$  и вращательной  $j$  энергии в пространстве скоростей  $\mathbf{u}$ , координат  $\mathbf{r}$  и времени  $t$ . Функция  $f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)$  определяется как плотность математического ожидания числа частиц сортов  $c, i, j$  в элементе фазового пространства  $(\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r}), (\mathbf{u}, \mathbf{u} + d\mathbf{u})$  в момент времени  $t$ .

Важной задачей является установление связи кинетического описания газа с газодинамическим, при котором течение характеризуется макроскопическими параметрами, зависящими только от пространственных и временных координат. Макроскопические параметры газа определяются как моменты функции распределения. Приведем основные макропараметры, описывающие течение неравновесных реагирующих газов.

Заселенность колебательного уровня  $i$  молекул сорта  $c$  в расчете на единицу объема (или числовая плотность молекул сорта  $c$  на колебательном уровне  $i$ ) выражается соотношением

$$n_{ci}(\mathbf{r}, t) = \sum_j \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c,$$

числовая плотность молекул сорта  $c$  — как

$$n_c(\mathbf{r}, t) = \sum_{ij} \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c = \sum_i n_{ci},$$

числовая плотность атомов сорта  $c$  имеет вид

$$n_{c,a}(\mathbf{r}, t) = \int f_c(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c,$$

числовая плотность смеси газов

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{cij} \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c = \sum_c n_c.$$

Здесь и далее суммирование по  $c$  означает суммирование по всем молекулярным и атомарным компонентам.

Массовая плотность молекул сорта  $c$  на колебательном уровне  $i$  ( $m_c$  — масса частицы) задается в виде

$$\rho_{ci}(\mathbf{r}, t) = \sum_j m_c \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c = m_c n_{ci},$$

массовая плотность частиц сорта  $c$  — в виде

$$\rho_c(\mathbf{r}, t) = \sum_{ij} m_c \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c = m_c n_c,$$

массовая плотность смеси

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{cij} m_c \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c = \sum_c \rho_c.$$

Макроскопическая скорость газа  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$  представляется в виде

$$\rho \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \sum_{cij} m_c \int \mathbf{u}_c f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c.$$

Полная средняя энергия частиц смеси в расчете на единицу массы  $U$  выражается соотношением

$$U(\mathbf{r}, t) = E_{\text{tr}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vibr}} + E_{\text{f}},$$

$E_{\text{tr}}$ ,  $E_{\text{rot}}$ ,  $E_{\text{vibr}}$ ,  $E_{\text{f}}$  — поступательная, вращательная, колебательная энергия и энергия образования частиц смеси в расчете на единицу массы, определяемые по формулам

$$\rho E_{\text{tr}} = \sum_{cij} \int \frac{m_c c_c^2}{2} f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c, \quad (1.7)$$

$$\rho E_{\text{rot}} = \sum_{cij} \varepsilon_j^{ci} \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c, \quad (1.8)$$

$$\rho E_{\text{vibr}} = \sum_{cij} \varepsilon_i^c \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c = \sum_{ci} \varepsilon_i^c n_{ci}, \quad (1.9)$$

$$\rho E_{\text{f}} = \sum_{cij} \varepsilon_c \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c = \sum_c \varepsilon_c n_c. \quad (1.10)$$

Вращательная и колебательная энергия  $\varepsilon_j^{ci}$ ,  $\varepsilon_i^c$  отсчитывается от нулевых значений.

Следует отметить, что величины  $\rho E_{\text{tr}}$ ,  $\rho E_{\text{rot}}$ ,  $\rho E_{\text{vibr}}$ ,  $\rho E_{\text{f}}$  представляют собой соответствующую энергию в расчете на единицу объема. Часто вводят удельную внутреннюю энергию  $E_{\text{tr},c}$ ,  $E_{\text{rot},c}$ ,  $E_{\text{vibr},c}$ ,  $E_{\text{f},c}$  для каждого химического сорта  $c$ :

$$\begin{aligned}\rho_c E_{\text{tr},c} &= \sum_{ij} \int \frac{m_c c_c^2}{2} f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c, & \rho E_{\text{tr}} &= \sum_c \rho_c E_{\text{tr},c}, \\ \rho_c E_{\text{rot},c} &= \sum_{ij} \varepsilon_j^{ci} \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c, & \rho E_{\text{rot}} &= \sum_c \rho_c E_{\text{rot},c}, \\ \rho_c E_{\text{vibr},c} &= \sum_{ij} \varepsilon_i^c \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c, & \rho E_{\text{vibr}} &= \sum_c \rho_c E_{\text{vibr},c}, \\ \rho_c E_{\text{f},c} &= \sum_{ij} \varepsilon_c \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c, & \rho E_{\text{f}} &= \sum_c \rho_c E_{\text{f},c},\end{aligned}$$

а при поуровневом описании необходимо также ввести удельную вращательную энергию  $E_{\text{rot},ci}$  молекул сорта  $c$  на колебательном уровне  $i$  формулой

$$\rho_{ci} E_{\text{rot},ci} = \sum_j \varepsilon_j^{ci} \int f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c.$$

Теперь рассмотрим макропараметры, характеризующие перенос массы, импульса и энергии в многокомпонентных смесях.

Скорость диффузии  $\mathbf{V}_c$  частиц сорта  $c$  определяется выражением

$$n_c \mathbf{V}_c(\mathbf{r}, t) = \sum_{ij} \int \mathbf{c}_c f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c, \quad (1.11)$$

$\mathbf{c}_c = \mathbf{u}_c - \mathbf{v}$  — собственная скорость частицы.

Скорость диффузии  $\mathbf{V}_{ci}$  молекул сорта  $c$ , находящихся на колебательном уровне  $i$ , задается формулой

$$n_{ci} \mathbf{V}_{ci}(\mathbf{r}, t) = \sum_j \int \mathbf{c}_c f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c. \quad (1.12)$$

Тензор напряжений  $\mathbf{P}$  имеет вид

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \sum_{cij} \int m_c \mathbf{c}_c \mathbf{c}_c f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c, \quad (1.13)$$

где  $\mathbf{c}_c \mathbf{c}_c$  — тензор второго ранга, составленный из произведений компонент собственной скорости  $\mathbf{c}_c$  ( $c_x c_x$ ,  $c_x c_y$ , ...).

Поток полной энергии  $\mathbf{q}$  выражается соотношением

$$\mathbf{q}(\mathbf{r}, t) = \sum_{cij} \int \left( \frac{m_c c_c^2}{2} + \varepsilon_j^{ci} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c \right) \mathbf{c}_c f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c. \quad (1.14)$$

Полный тепловой поток можно записать как сумму потоков поступательной, вращательной и колебательной энергии и теплового потока, вызванного переносом энергии  $\varepsilon_c$ :

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_{\text{tr}} + \mathbf{q}_{\text{rot}} + \mathbf{q}_{\text{vibr}} + \mathbf{q}_{\text{f}},$$

где

$$\mathbf{q}_{\text{tr}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{cij} \int \frac{m_c c_c^2}{2} \mathbf{c}_c f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c;$$

$$\mathbf{q}_{\text{rot}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{cij} \varepsilon_j^{ci} \int \mathbf{c}_c f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c;$$

$$\mathbf{q}_{\text{vibr}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{cij} \varepsilon_i^c \int \mathbf{c}_c f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c;$$

$$\mathbf{q}_{\text{f}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{cij} \varepsilon_c \int \mathbf{c}_c f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c.$$

**1.1.3. Удельная теплоемкость.** Через энергию поступательных и внутренних степеней свободы (1.7)–(1.10) определяется такая важная термодинамическая характеристика газа, как теплоемкость. Теплоемкость единицы массы газа (удельная теплоемкость) при постоянном объеме задается выражением

$$c_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = c_{V, \text{tr}} + c_{V, \text{rot}} + c_{V, \text{vibr}} + c_{V, \text{f}}, \quad (1.15)$$

где  $T$  — температура газа;  $c_{V, \text{tr}}$ ,  $c_{V, \text{rot}}$ ,  $c_{V, \text{vibr}}$  — вклад поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы в удельную теплоемкость при постоянном объеме;  $c_{V, \text{f}}$  — составляющая удельной теплоемкости, определяемая энергией образования:

$$c_{V, \text{tr}} = \left( \frac{\partial E_{\text{tr}}}{\partial T} \right)_V, \quad (1.16)$$

$$c_{V, \text{rot}} = \left( \frac{\partial E_{\text{rot}}}{\partial T} \right)_V, \quad (1.17)$$

$$c_{V, \text{vibr}} = \left( \frac{\partial E_{\text{vibr}}}{\partial T} \right)_V, \quad (1.18)$$

$$c_{V, \text{f}} = \left( \frac{\partial E_{\text{f}}}{\partial T} \right)_V. \quad (1.19)$$

Подстановка функций распределения, соответствующих условиям термодинамического равновесия, в формулы (1.7)–(1.10) приводит к соотношениям, отражающим связь энергии равновесного газа с температурой, а по формулам (1.16)–(1.19) с равновесными функциями

распределения рассчитываются равновесные теплоемкости. Подставляя в формулы (1.7)–(1.10) и (1.16)–(1.19) функции распределения, найденные из кинетических уравнений для неравновесных условий, можем вычислить энергию и теплоемкость разных степеней свободы в неравновесном газе. Следует отметить, что теплоемкость  $c_{V,f}$  играет важную роль в условиях химического равновесия или слабых отклонений от него [161], а в случае замедленных химических реакций этой величиной обычно пренебрегают. Кроме того, в неравновесных условиях полная энергия определяется не только температурой газа, но и другими макропараметрами, такими как неравновесные заселенности колебательных уровней, концентрации компонентов, колебательные температуры. При таких условиях иногда вводятся дополнительные неравновесные составляющие удельной теплоемкости (см., например, главу 3, посвященную многотемпературным моделям).

Удельная теплоемкость газа при постоянном давлении равна

$$c_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p,$$

где  $h$  — удельная энтальпия газа

$$h = \frac{p}{\rho} + U;$$

$p$  — гидростатическое давление. Связь давления с плотностью и температурой дается уравнением состояния, которое для совершенного газа имеет вид

$$p = nkT = \rho \frac{R}{\mu} T. \quad (1.20)$$

Здесь  $k$  — постоянная Больцмана ( $k = 1,3807 \cdot 10^{-23}$  Дж·К<sup>-1</sup>);  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $R = k\mathcal{N}_A$ ,  $\mathcal{N}_A$  — число Авогадро ( $\mathcal{N}_A = 6,0221 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>,  $R = 8,3145$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>);  $\mu$  — молярная масса. Для смеси совершенных газов эффективная молярная масса определяется по формуле

$$\frac{1}{\mu} = \sum_c \frac{\rho_c}{\rho} \frac{1}{\mu_c},$$

и уравнение состояния может быть записано в другой форме:

$$p = \rho \frac{R}{\mu} T = \sum_c \rho_c \frac{R}{\mu_c} T.$$

Часто определяют удельную газовую постоянную  $\hat{R}_c = R/\mu_c$  сорта  $c$  или постоянную смеси  $\hat{R} = R/\mu$ . Так, для воздуха при нормальных давлении и температуре  $\hat{R} = 287$  Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

С учетом уравнения состояния удельная теплоемкость при постоянном давлении имеет вид

$$c_p = \hat{R} + c_V.$$

В дальнейшем мы будем использовать в основном удельную теплоемкость при постоянном объеме и для краткости опускать индекс “V” при теплоемкости поступательных и внутренних степеней свободы:  $c_{V, \text{tr}} = c_{\text{tr}}$ ,  $c_{V, \text{rot}} = c_{\text{rot}}$ ,  $c_{V, \text{vibr}} = c_{\text{vibr}}$ ,  $c_{V, \text{f}} = c_{\text{f}}$ .

Для практических расчетов удобнее вводить удельную теплоемкость при постоянном объеме для каждого химического сорта  $c$ :

$$c_{\text{tr}, c} = \left( \frac{\partial E_{\text{tr}, c}}{\partial T} \right)_V, \quad c_{\text{rot}, c} = \left( \frac{\partial E_{\text{rot}, c}}{\partial T} \right)_V, \\ c_{\text{vibr}, c} = \left( \frac{\partial E_{\text{vibr}, c}}{\partial T} \right)_V, \quad c_{\text{f}, c} = \left( \frac{\partial E_{\text{f}, c}}{\partial T} \right)_V.$$

Данные величины связаны с составляющими полной удельной теплоемкости (1.16)–(1.19) следующими соотношениями:

$$c_{\text{tr}} = \sum_c \frac{\rho_c}{\rho} c_{\text{tr}, c}, \quad c_{\text{rot}} = \sum_c \frac{\rho_c}{\rho} c_{\text{rot}, c}, \\ c_{\text{vibr}} = \sum_c \frac{\rho_c}{\rho} c_{\text{vibr}, c}, \quad c_{\text{f}} = \sum_c \frac{\rho_c}{\rho} c_{\text{f}, c}.$$

Кроме того, полезно ввести также составляющую удельной теплоемкости, соответствующую вращательной энергии молекул сорта  $c$ , находящихся на колебательном уровне  $i$ :

$$c_{\text{rot}, ci} = \left( \frac{\partial E_{\text{rot}, ci}}{\partial T} \right)_V, \quad (1.21)$$

для нее верно равенство

$$c_{\text{rot}} = \sum_{ci} \frac{\rho_{ci}}{\rho} c_{\text{rot}, ci}. \quad (1.22)$$

В случае максвелловского распределения частиц по скоростям энергия поступательных степеней свободы имеет вид

$$\rho E_{\text{tr}} = \frac{3}{2} n k T,$$

и, следовательно,

$$c_{\text{tr}} = \frac{3}{2} \frac{k n}{\rho} = \frac{3}{2} \frac{k}{\sum_c m_c \frac{n_c}{n}} = \frac{3}{2} \hat{R}. \quad (1.23)$$

Если распределение молекул по уровням вращательной энергии является больцмановским с температурой газа  $T$ , то для модели жесткого ротатора (1.1) при условии  $kT \gg h^2/(8\pi^2 I_c)$  средняя вращатель-

ная энергия молекул химического сорта  $c$  определяется выражением

$$\rho_c E_{\text{rot},c} = n_c kT,$$

а теплоемкость вращательных степеней свободы — соотношением

$$c_{\text{rot},c} = \frac{k}{m_c}. \quad (1.24)$$

В пределе низких температур ( $kT \ll h^2/(8\pi^2 I_c)$ ) для  $c_{\text{rot},c}$  справедлива формула

$$c_{\text{rot},c} = \frac{3k}{m_c} \left( \frac{h^2}{4\pi^2 I_c kT} \right)^2 \exp \left( -\frac{h^2}{4\pi^2 I_c kT} \right).$$

Следует отметить, что для большинства газов (кроме  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$ ) при температурах выше комнатной выполняется условие  $kT \gg h^2/(8\pi^2 I_c)$ , и можно использовать формулу (1.24).

В случае равновесного больцмановского распределения по уровням колебательной энергии для модели гармонического осциллятора с бесконечным числом уровней удельная колебательная энергия молекул сорта  $c$  вычисляется по формуле

$$E_{\text{vibr},c} = \frac{1}{m_c} \frac{h\nu_c}{\exp \left( \frac{h\nu_c}{kT} \right) - 1}, \quad (1.25)$$

а выражение для теплоемкости колебательных степеней свободы принимает вид

$$c_{\text{vibr},c} = \frac{k}{m_c} \left( \frac{h\nu_c}{kT} \right)^2 \frac{\exp \left( \frac{h\nu_c}{kT} \right)}{\left[ \exp \left( \frac{h\nu_c}{kT} \right) - 1 \right]^2}. \quad (1.26)$$

При высоких температурах ( $kT \gg h\nu_c$ ) колебательная составляющая удельной теплоемкости равна

$$c_{\text{vibr},c} = \frac{k}{m_c},$$

а при низких ( $kT \ll h\nu_c$ ) —

$$c_{\text{vibr},c} = \frac{k}{m_c} \left( \frac{h\nu_c}{kT} \right)^2 \exp \left( -\frac{h\nu_c}{kT} \right).$$

Для модели ангармонического осциллятора удельная колебательная энергия и теплоемкость определяются более сложными выражениями даже в случае существования равновесного распределения по уровням колебательной энергии. Колебательные составляющие теплоемкости в сильнонеравновесных условиях рассматриваются в главе 3.

Большинство существующих расчетов теплоемкости молекулярных газов основано на предположении о полном термодинамическом равновесии по всем степеням свободы. Обширные данные по теплоемкости в различных интервалах температур собраны в таблицы термодинамических свойств веществ (см. работы [27, 265]). Наиболее современные сведения о равновесной теплоемкости восемнадцати компонентов воздуха при температурах от 50 до 100000 К можно найти в таблицах из работ [138, 174].

### § 1.2. Кинетические уравнения для функций распределения в смеси реагирующих газов

Запишем кинетические уравнения для функций распределения  $f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)$  в смеси газов с внутренними степенями свободы и химическими реакциями, следуя работам [278, 274, 90, 14, 197]. Считаем выполненными основные предположения, при которых справедливо уравнение Больцмана: полагаем, что частицы взаимодействуют только в момент столкновения, а между столкновениями движутся свободно; столкновения происходят мгновенно и в одной точке. Кроме того, пренебрегаем влиянием массовых и электромагнитных сил на изменение функции распределения.

Система обобщенных кинетических уравнений для реагирующей смеси газов может быть записана в виде

$$\frac{\partial f_{cij}}{\partial t} + \mathbf{u}_c \cdot \nabla f_{cij} = J_{cij}, \quad (1.27)$$

$$c = 1, \dots, L, \quad i = 0, \dots, L_c, \quad j = 0, \dots, L_{ci}.$$

Здесь  $\nabla = \partial/\partial \mathbf{r}$ ;  $L$  — число химических сортов частиц в смеси;  $L_c$  — число возбужденных колебательных уровней молекул сорта  $c$ ;  $L_{ci}$  — число возбужденных вращательных уровней молекул сорта  $c$ , находящихся на колебательном уровне  $i$ ;  $J_{cij}$  — интегральный оператор, описывающий изменение функции распределения в результате различных столкновений:

$$J_{cij} = J_{cij}^{\text{el}} + J_{cij}^{\text{int}} + J_{cij}^{\text{react}},$$

$$J_{cij}^{\text{react}} = J_{cij}^{2 \rightleftharpoons 2} + J_{cij}^{2 \rightleftharpoons 3},$$

$J_{cij}^{\text{el}}$ ,  $J_{cij}^{\text{int}}$ ,  $J_{cij}^{2 \rightleftharpoons 2}$ ,  $J_{cij}^{2 \rightleftharpoons 3}$  — операторы столкновений, описывающие соответственно упругие столкновения, при которых изменяется только поступательная энергия частиц, и неупругие столкновения, приводящие к изменению внутренней энергии, бимолекулярным химическим реакциям, диссоциации и рекомбинации.

В отличие от классического уравнения Больцмана, описывающего только парные столкновения, приводящие к образованию двух частиц, здесь принимаются во внимание столкновения с диссоциацией и



обратные им тройные столкновения, ведущие к рекомбинации (тройными столкновениями, не приводящими к рекомбинации, пренебрегаем как менее вероятными). Такой подход для описания диссоциации и рекомбинации использовался в работах [222, 82, 71, 197, 161]. Обобщенные уравнения Больцмана для смесей газов с внутренними степенями свободы и бимолекулярными химическими реакциями можно найти, например, в работах [7, 14, 159, 100]. Кинетические уравнения для функции распределения по скоростям и уровням внутренней энергии в однокомпонентном газе с одной степенью свободы приведены в [278], в [274] при записи кинетических уравнений учтены вращательные и колебательные степени свободы, в [236] выведены кинетические уравнения для нереагирующих многокомпонентных смесей с внутренними степенями свободы.

Запишем интегральные операторы разных типов столкновений. Пусть сталкиваются частицы  $A_c(\mathbf{u}_c, i, j)$  и  $A_d(\mathbf{u}_d, k, l)$  со скоростями  $\mathbf{u}_c, \mathbf{u}_d$  на колебательных уровнях  $i$  и  $k$  и вращательных уровнях  $j$  и  $l$ . Рассмотрим сначала столкновения без химической перестройки, приводящие к обмену энергией и образованию частиц со скоростями  $\mathbf{u}'_c, \mathbf{u}'_d$  на колебательных и вращательных уровнях  $i', k', j', l'$ :

$$A_c(\mathbf{u}_c, i, j) + A_d(\mathbf{u}_d, k, l) \rightleftharpoons A_c(\mathbf{u}'_c, i', j') + A_d(\mathbf{u}'_d, k', l'). \quad (1.28)$$

Штрихом отмечены скорости и уровни энергии частиц после столкновения. Интеграл  $J_{cij}^{\text{int}}$ , описывающий столкновения (1.28), имеет вид

$$J_{cij}^{\text{int}} = \sum_d \sum_{k' l' j' l'} \int \left( f_{ci'j'} f_{dk'l'} \frac{s_{ij}^c s_{kl}^d}{s_{i'j'}^c s_{k'l'}^d} - f_{cij} f_{dkl} \right) g \sigma_{cd, ijkl}^{i'j'k'l'} d^2 \Omega d\mathbf{u}_d. \quad (1.29)$$

Здесь  $s_{ij}^c$  — статистический вес, характеризующий вырождение состояния молекулы с внутренней энергией  $\varepsilon_{ij}^c$ ;  $\sigma_{cd, ijkl}^{i'j'k'l'}$  — дифференциальное сечение столкновения частиц сортов  $c$  и  $d$ , находящихся на  $i$ -м и  $k$ -м колебательных и  $j$ -м и  $l$ -м вращательных уровнях, движущихся с относительной скоростью  $\mathbf{g} = \mathbf{u}_c - \mathbf{u}_d$ , в результате чего частицы переходят на колебательные уровни  $i'$  и  $k'$  и вращательные уровни  $j'$  и  $l'$ , а вектор относительной скорости после столкновения попадает в телесный угол  $d^2 \Omega$ . Здесь используются следующие обозначения для функций распределения до и после столкновения:

$$f_{cij} = f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t), \quad f_{ci'j'} = f_{ci'j'}(\mathbf{r}, \mathbf{u}'_c, t),$$

$$f_{dkl} = f_{dkl}(\mathbf{r}, \mathbf{u}_d, t), \quad f_{dk'l'} = f_{dk'l'}(\mathbf{r}, \mathbf{u}'_d, t).$$

Оператор упругих столкновений  $J_{cij}^{\text{el}}$  получаем из (1.29) при  $i' = i, j' = j, k' = k, l' = l$ .

Интегральный оператор  $J_{cij}^{2\rightleftharpoons 2}$  обменных химических реакций

$$A_c(\mathbf{u}_c, i, j) + A_d(\mathbf{u}_d, k, l) \rightleftharpoons A_{c'}(\mathbf{u}_{c'}, i', j') + A_{d'}(\mathbf{u}_{d'}, k', l')$$

имеет вид [14, 159]

$$J_{cij}^{2\rightleftharpoons 2} = \sum_{dc'd'} \sum_{ki'k'} \sum_{lj'l'} \int \left[ f_{c'i'j'} f_{d'k'l'} \frac{s_{ij}^c s_{kl}^d}{s_{i'j'}^{c'} s_{k'l'}^{d'}} \left( \frac{m_c m_d}{m_{c'} m_{d'}} \right)^3 - f_{cij} f_{dkl} \right] \times \\ \times g \sigma_{cd, ijkl}^{c'd', i'j'k'l'} d^2 \Omega d\mathbf{u}_d,$$

$\sigma_{cd, ijkl}^{c'd', i'j'k'l'}$  — дифференциальное сечение столкновений с бимолекулярными химическими реакциями; функции распределения после столкновения обозначены как  $f_{c'i'j'} = f_{c'i'j'}(\mathbf{r}, \mathbf{u}_{c'}, t)$ ,  $f_{d'k'l'} = f_{d'k'l'}(\mathbf{r}, \mathbf{u}_{d'}, t)$ .

В случае если одна из частиц является атомом, то в операторах столкновений у функций распределения и сечений столкновений отсутствуют индексы, указывающие номер вращательного и колебательного уровней этой частицы.

Интеграл столкновений с диссоциацией и рекомбинацией  $J_{cij}^{2\rightleftharpoons 3}$  с целью упрощения записи рассмотрим для двухатомных молекул, когда в результате диссоциации образуются лишь атомы, и соответственно рекомбинируют только атомы. Учтем также обычно принимаемое предположение, что сечение столкновения с диссоциацией не зависит от внутреннего состояния партнера (если партнером является молекула), и это состояние не изменяется в результате диссоциации или рекомбинации:

$$A_c(\mathbf{u}_c, i, j) + A_d(\mathbf{u}_d, k, l) \rightleftharpoons A_{c'}(\mathbf{u}_{c'}) + A_{f'}(\mathbf{u}_{f'}) + A_d(\mathbf{u}_d', k, l), \quad (1.30)$$

$c'$ ,  $f'$  — сорта атомов, образовавшихся в результате диссоциации;  $\mathbf{u}_{c'}$ ,  $\mathbf{u}_{f'}$ ,  $\mathbf{u}_d'$  — скорости частиц после столкновения. Тогда оператор столкновений  $J_{cij}^{2\rightleftharpoons 3}$  для реакции (1.30) можно записать в виде [222, 71, 197, 161, 216]

$$J_{cij}^{2\rightleftharpoons 3} = \sum_d \sum_k \sum_l \int \left[ f'_{dkl} f_{c'} f_{f'} h^3 s_{ij}^c \left( \frac{m_c}{m_{c'} m_{f'}} \right)^3 - f_{cij} f_{dkl} \right] \times \\ \times g \sigma_{cij, d}^{\text{diss}} d\mathbf{u}_d d\mathbf{u}_{c'} d\mathbf{u}_{f'} d\mathbf{u}_d',$$

$\sigma_{cij, d}^{\text{diss}}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}_d, \mathbf{u}_{c'}, \mathbf{u}_{f'}, \mathbf{u}_d')$  — формальное сечение столкновения, приводящего к реакции диссоциации;  $f_{c'} = f_{c'}(\mathbf{r}, \mathbf{u}_{c'}, t)$ ,  $f_{f'} = f_{f'}(\mathbf{r}, \mathbf{u}_{f'}, t)$  — функции распределения атомов, образовавшихся в результате диссоциации;  $f'_{dkl} = f_{dkl}(\mathbf{r}, \mathbf{u}_d', t)$ .

При записи интегралов столкновений использованы соотношения детального баланса для сечений прямых и обратных столкновений с

бимолекулярными процессами [15, 14, 159]:

$$s_{i'j'}^c s_{k'l'}^d g'^2 \sigma_{cd, i'j'k'l'}^{ijkl}(\mathbf{g}', \Omega) = s_{ij}^c s_{kl}^d g^2 \sigma_{cd, ijkl}^{i'j'k'l'}(\mathbf{g}, \Omega'), \quad (1.31)$$

$$s_{i'j'}^{c'} s_{k'l'}^{d'} m_c^2 m_d^2 g'^2 \sigma_{cd, i'j'k'l'}^{cd, ijkl}(\mathbf{g}', \Omega) = s_{ij}^c s_{kl}^d m_c^2 m_d^2 g^2 \sigma_{cd, ijkl}^{c'd', i'j'k'l'}(\mathbf{g}, \Omega') \quad (1.32)$$

и с диссоциацией–рекомбинацией [222, 82, 197, 100, 161]:

$$\frac{m_c^3 m_{f'}^3}{h^3} \sigma_{c'f'd}^{\text{rec}, cij}(\mathbf{u}_{c'}, \mathbf{u}_{f'}, \mathbf{u}_d', \mathbf{u}_c, \mathbf{u}_d) = s_{ij}^c m_c^3 g \sigma_{cij, d}^{\text{diss}}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}_d, \mathbf{u}_{c'}, \mathbf{u}_{f'}, \mathbf{u}_d'), \quad (1.33)$$

$\sigma_{c'f'd}^{\text{rec}, cij}(\mathbf{u}_{c'}, \mathbf{u}_{f'}, \mathbf{u}_d', \mathbf{u}_c, \mathbf{u}_d)$  — плотность вероятности тройных столкновений, приводящих к рекомбинации (1.30).

Последнее соотношение означает равенство вероятностей прямой и обратной реакций (1.30). Соотношения, связывающие вероятности химически реактивных столкновений с дифференциальными сечениями, даны в [70, 14] для обменных химических реакций и в [197] — для реакции диссоциации–рекомбинации.

Если учесть соотношения, следующие из законов сохранения для бинарных столкновений [14, 159]

$$m_c m_d d\mathbf{u}_c d\mathbf{u}_d / g = m_{c'} m_{d'} d\mathbf{u}_{c'} d\mathbf{u}_{d'} / g',$$

то уравнения (1.31), (1.32) можно записать в другом виде:

$$s_{i'j'}^c s_{k'l'}^d g' \sigma_{cd, i'j'k'l'}^{ijkl}(\mathbf{g}', \Omega) d\mathbf{u}_c' d\mathbf{u}_d' = s_{ij}^c s_{kl}^d g \sigma_{cd, ijkl}^{i'j'k'l'}(\mathbf{g}, \Omega') d\mathbf{u}_c d\mathbf{u}_d,$$

$$s_{i'j'}^{c'} s_{k'l'}^{d'} m_c^3 m_d^3 g' \sigma_{cd, i'j'k'l'}^{cd, ijkl}(\mathbf{g}', \Omega) d\mathbf{u}_{c'} d\mathbf{u}_{d'} =$$

$$= s_{ij}^c s_{kl}^d m_c^3 m_d^3 g \sigma_{cd, ijkl}^{c'd', i'j'k'l'}(\mathbf{g}, \Omega') d\mathbf{u}_c d\mathbf{u}_d.$$

Статистический вес  $s_{ij}^c$  в общем случае можно представить как произведение:  $s_{ij}^c = s_i^c s_j^{ci}$ , где  $s_i^c$  — статистический вес колебательного уровня  $i$  молекулы сорта  $c$ , а  $s_j^{ci}$  — статистический вес ее вращательного уровня  $j$ . Колебательные уровни двухатомной молекулы обычно не вырождены, и  $s_i^c = 1$ . Вращательный статистический вес обычно полагают равным  $s_j^{ci} = 2j + 1$ , что соответствует предположению о равновероятном распределении молекул по направлениям внутреннего момента.

### § 1.3. Малые параметры в кинетических уравнениях и метод разных масштабов

Перейдем к безразмерной записи кинетических уравнений (1.27), введя характерные времена  $\tau_\gamma$  рассматриваемых процессов и характерное время  $\theta$  изменения макроскопических параметров газа:

$$\frac{\partial f_{cij}}{\partial t} + \mathbf{u}_c \cdot \nabla f_{cij} = \sum_\gamma \frac{1}{\varepsilon_\gamma} J_{cij}^{(\gamma)}. \quad (1.34)$$

Здесь функции распределения отнесены к  $n_* u_*^{-3}$ , время и координаты — к  $\theta$  и  $\theta u_*$  соответственно, компоненты скорости молекул — к  $u_*$ ;  $n_*$ ,  $u_*$  — характерные значения числовой плотности и молекулярной скорости (в качестве  $u_*$  может быть выбрана средняя тепловая скорость  $u_* = (2kT_*/m_*)^{1/2}$ , где  $T_*$  — характерная температура газа;  $m_* = \rho_*/n_*$ ;  $\rho_*$  — характерное значение плотности газа);  $J_{cij}^{(\gamma)}$  — интегральные операторы, описывающие различные процессы в безразмерных переменных, сечения столкновений различных типов  $\gamma$  отнесены к соответствующим средним значениям. Параметры  $\varepsilon_\gamma$  определяются соотношениями  $\varepsilon_\gamma = \tau_\gamma/\theta$  и представляют собой аналоги чисел Кнудсена для столкновений разных типов.

Соотношения между  $\tau_\gamma$  и  $\theta$  определяют возможность перехода от кинетического описания к макроскопическому и выбор адекватной математической модели для гидродинамического описания. Характерные времена  $\tau_\gamma$  разных процессов часто сильно различаются по порядку величины. Это различие не столь существенно, если все  $\tau_\gamma$  достаточно малы по сравнению с  $\theta$ :

$$\tau_\gamma \ll \theta \quad \forall \gamma. \quad (1.35)$$

При таком условии в каждом малом объеме среды процессы, происходящие при столкновениях частиц, протекают значительно быстрее, чем изменение газодинамических параметров. Тогда в макроскопическом масштабе  $\theta$  состояние газа является равновесным или слабонерновесным. При условии (1.35) кинетические уравнения (1.34) можно записать в виде

$$\frac{\partial f_{cij}}{\partial t} + \mathbf{u}_c \cdot \nabla f_{cij} = \frac{1}{\varepsilon} J_{cij}, \quad (1.36)$$

где  $\varepsilon = \tau/\theta \ll 1$ ;  $\tau \sim \tau_\gamma$ .

При сильнонеравновесных условиях различие характерных скоростей физико-химических процессов играет принципиальную роль. Разобьем рассматриваемые процессы на две группы: к первой группе

отнесем быстрые процессы, характерные времена которых  $\tau_{\text{rap}}$  намного меньше  $\theta$  ( $\tau_{\text{rap}} \ll \theta$ ), ко второй группе — медленные процессы, протекающие на временах  $\tau_{\text{sl}}$ , сравнимых с  $\theta$  ( $\tau_{\text{sl}} \sim \theta$ ). В масштабе времени  $\theta$  процессы второй группы являются существенно неравновесными, при этом сохраняются квазистационарные распределения, установившиеся на малых временах  $\tau_{\text{rap}}$  вследствие быстрых процессов. Медленные процессы вносят существенный вклад в изменение основных газодинамических параметров движущегося газа.

Процессы с характерным временем, значительно превышающим  $\theta$ , при рассмотрении течения в масштабе времени  $\theta$  можно считать замороженными.

Математическим отражением существования быстрых и медленных процессов в реальных газовых потоках является то, что малый параметр  $\varepsilon$ , входящий в кинетические уравнения, стоит не только перед производной, но и перед интегральным оператором медленных процессов [64]. Действительно, при условии

$$\tau_{\text{rap}} \ll \tau_{\text{sl}} \sim \theta \quad (1.37)$$

кинетические уравнения (1.34) имеют вид

$$\frac{\partial f_{cij}}{\partial t} + \mathbf{u}_c \cdot \nabla f_{cij} = \frac{1}{\varepsilon} J_{cij}^{\text{rap}} + J_{cij}^{\text{sl}}, \quad (1.38)$$

$\varepsilon = \tau_{\text{rap}}/\tau_{\text{sl}} \sim \tau_{\text{rap}}/\theta \ll 1$  — малый параметр, а  $J_{cij}^{\text{rap}}$ ,  $J_{cij}^{\text{sl}}$  — соответственно интегральные операторы быстрых и медленных процессов.

При малых значениях параметра  $\varepsilon$  уравнения (1.36) и (1.38) являются уравнениями с сингулярным возмущением, их решение вне малой окрестности начальной точки и тонких слоев вблизи границы можно строить в виде ряда по целым степеням малого параметра. Важное различие между уравнениями (1.36) и (1.38) состоит в том, что в первом случае уравнения нулевого приближения содержат полный оператор столкновений  $J_{cij}$  и имеют вид

$$J_{cij}^{(0)} = 0. \quad (1.39)$$

Верхний индекс указывает, что в оператор столкновений подставляется функция распределения нулевого приближения:

$$J_{cij}^{(0)} = J_{cij}(f^{(0)}, f^{(0)}) \quad (1.40)$$

для бинарных столкновений и

$$J_{cij}^{(0)} = J_{cij}(f^{(0)}, f^{(0)}, f^{(0)}) \quad (1.41)$$

для тройных столкновений с рекомбинацией. При решении уравнений (1.38) в нулевом приближении в отличие от первого случая в нуль

обращается лишь оператор быстрых столкновений:

$$J_{cij}^{\text{rap}}(0) = 0. \quad (1.42)$$

Уравнения (1.39) дают описание рассматриваемой смеси реагирующих газов в состоянии локального термодинамического равновесия. Такое состояние устанавливается в результате химических реакций и всех видов энергообмена при взаимодействии различных степеней свободы. Уравнения (1.42) описывают квазистационарные распределения, установившиеся лишь благодаря быстрым процессам, при этом распределения по медленно релаксирующим степеням свободы могут быть сильнонеравновесными. Такие условия характерны для неравновесной кинетики, когда нарушается связь между некоторыми степенями свободы. Из сказанного следует важная особенность асимптотического представления решений кинетических уравнений в сильнонеравновесном газе с быстрыми и медленными процессами: уже в нулевом приближении функция распределения является неравновесной. В следующих приближениях функция распределения  $f_{cij}^{(r)}$  определяется из линейных интегральных уравнений, содержащих линеаризованный оператор быстрых процессов  $J_{cij}^{\text{rap}}(f^{(0)}, f^{(r)})$ , а оператор медленных процессов входит лишь в свободные члены интегральных уравнений. В настоящей книге рассмотрение ведется в основном в масштабе времени  $\theta$  и изучаются сильнонеравновесные условия (1.37). Соответственно кинетические уравнения записываются в виде (1.38). Особенности полученных решений сравниваются с решениями кинетических уравнений (1.36) для слабонеравновесного случая (1.35).

Операторы  $J_{cij}^{\text{rap}}$  и  $J_{cij}^{\text{sl}}$  неодинаковы в многообразных неравновесных условиях, так как разбиение процессов на быстрые и медленные в конкретных физических ситуациях проводится по-разному. Это связано с тем, что скорость физико-химических процессов зависит от температуры газа. Обзор экспериментальных результатов по измерению вероятностей многих видов энергообмена и времен релаксации можно найти в [86, 25, 91, 139].

Рассмотрим несколько типичных случаев. Из экспериментов хорошо известно [86], что при высоких температурах, характерных для задач сверхзвуковой и гиперзвуковой аэродинамики, установление равновесия по поступательным и вращательным степеням свободы происходит значительно быстрее колебательной релаксации и химических реакций, и справедливо условие

$$\tau_{\text{el}} \lesssim \tau_{\text{rot}} \ll \tau_{\text{vibr}} < \tau_{\text{react}} \sim \theta. \quad (1.43)$$

Здесь  $\tau_{\text{el}}$ ,  $\tau_{\text{rot}}$ ,  $\tau_{\text{vibr}}$ ,  $\tau_{\text{react}}$  — соответственно времена релаксации поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы и время химической релаксации. При этом условии на временах порядка

$\theta$  колебательная релаксация и химические реакции протекают при сохранении равновесных или слабонераспределенных распределений по скоростям и уровням вращательной энергии. Для описания неравновесной колебательной и химической кинетики необходимо рассматривать уравнения для заселенностей колебательных уровней и концентраций атомарных компонентов (модель поуровневой кинетики). В движущемся газе эти уравнения должны решаться совместно с уравнениями газовой динамики. Такому подходу и его приложениям к конкретным течениям газов в настоящей работе уделяется основное внимание (см. главы 2, 5–9).

В высокоэнтальпийных течениях при значительном возбуждении колебательных степеней свободы и умеренной температуре газа обмен колебательной энергией при столкновениях молекул одного и того же химического сорта происходит значительно чаще, чем переходы колебательной энергии в поступательную и вращательную [86, 25]:

$$\tau_{\text{el}} \lesssim \tau_{\text{rot}} < \tau_{\text{VV}} \ll \tau_{\text{TRV}} < \tau_{\text{react}} \sim \theta, \quad (1.44)$$

$\tau_{\text{VV}}$ ,  $\tau_{\text{TRV}}$  — средние времена VV-обменов колебательной энергией и TRV-переходов колебательной энергии в другие виды энергии.

При условии (1.44) на временах порядка  $\tau_{\text{VV}}$  устанавливаются квазистационарные (многотемпературные) распределения по колебательным уровням, которые сохраняются при неравновесных химических реакциях (многотемпературная неравновесная химическая кинетика). Такие условия рассмотрены в главе 3.

В случае высокопороговых или медленных химических реакций, скорость которых значительно меньше скорости релаксации внутренней энергии вследствие энергетических переходов при столкновениях, выполняется условие

$$\tau_{\text{el}} < \tau_{\text{int}} \ll \tau_{\text{react}} \sim \theta, \quad (1.45)$$

$\tau_{\text{int}}$  — среднее время релаксации внутренней энергии. При этом условии неравновесную химическую кинетику можно рассматривать при сохраняющихся однотемпературных больцмановских распределениях по уровням внутренней энергии молекулярных компонентов (однотемпературная химическая кинетика [43]). Данный случай исследован в главе 4.

Если же и химические реакции протекают быстрее, чем изменяются газодинамические параметры:

$$\tau_{\text{el}} < \tau_{\text{int}} \lesssim \tau_{\text{react}} \ll \theta,$$

то, как уже отмечалось ранее, в масштабе времени  $\theta$  распределение молекул по уровням энергии и химическим сортам можно считать равновесным или близким к равновесному (равновесная химическая

кинетика [126, 119, 120, 12, 14, 82, 134]). Изменение макропараметров происходит при сохраняющихся термически и химически равновесных распределениях или при слабых отклонениях от этих распределений.

До сих пор мы обсуждали условия, при которых все параметры  $\varepsilon_\gamma$  или хотя бы один из них меньше единицы. При этом присутствие малого параметра в уравнениях (1.34) позволяет перейти к различным моделям газовой динамики, учитывающим с той или иной точностью кинетику физико-химических процессов, происходящих в газовом потоке. Подобный переход к макроскопическому описанию невозможен, если все  $\varepsilon_\gamma$  сравнимы с единицей или некоторые из них оказываются намного больше единицы ( $\varepsilon_\gamma \gtrsim 1$ ). В данном случае процессы, для которых  $\varepsilon_\gamma \sim 1$ , протекают со скоростью, сравнимой со скоростью изменения макропараметров. При таком условии в масштабе времени  $\theta$  макропараметры должны определяться не из уравнений неравновесной газодинамики, а непосредственно на основе функций распределения, найденных в результате интегрирования кинетических уравнений.

Процессы, для которых характерные времена  $\tau_{fr}$  оказываются больше  $\theta$  и соответственно  $\varepsilon_{fr} = \tau_{fr}/\theta \gg 1$ , можно считать замороженными или близкими к замороженным в газодинамическом масштабе времени. Такие процессы значительно слабее влияют на изменение макропараметров. В этом случае кинетические уравнения также содержат малый параметр:

$$\frac{\partial f_{cij}}{\partial t} + \mathbf{u}_c \cdot \nabla f_{cij} = \sum_{\gamma} J_{cij}^{(\gamma)} + \frac{1}{\varepsilon_{fr}} J_{cij}^{fr}, \quad \frac{1}{\varepsilon_{fr}} \ll 1. \quad (1.46)$$

Этот случай аналогичен случаю больших чисел Кнудсена в уравнении Больцмана, однако в (1.46) малый параметр  $1/\varepsilon_{fr}$  стоит не перед всеми интегралами столкновений, а только перед интегралом, описывающим наиболее медленные процессы.

Решение уравнений (1.46) также может быть представлено в виде ряда по степеням малого параметра  $1/\varepsilon_{fr}$ . Это не дает возможности перейти к макроскопическому описанию (так как малый параметр стоит не перед производной), но позволяет рассматривать упрощенные кинетические уравнения. В нулевом приближении в уравнениях (1.46) отсутствует оператор  $J_{cij}^{fr}$  (медленные процессы заморожены), а в следующих приближениях уравнения (1.46) сводятся к линейным интегродифференциальным уравнениям, содержащим  $J_{cij}^{fr}$  только в свободных членах.



В качестве примера можно привести течение газа внутри фронта сильной ударной волны, где изменение макропараметров газа происходит очень быстро. Методы неравновесной газодинамики не применимы в такой ситуации, и необходим кинетический подход. Однако внутри тонкого слоя (фронта волны) кинетические уравнения можно упростить, так как времена колебательной релаксации и химических реакций в ряде случаев могут оказаться больше  $\theta$ :

$$\tau_{\text{el}} \lesssim \tau_{\text{rot}} \sim \theta \ll \tau_{\text{vibr}} < \tau_{\text{react}}.$$

При данном условии в нулевом приближении внутри фронта колебательная релаксация и химические реакции могут считаться замороженными, а основную роль играет процесс установления максвелловского распределения по скоростям и больцмановского распределения по уровням вращательной энергии. При этом кинетические уравнения, описывающие процесс на этой стадии, содержат интегральный оператор только упругих столкновений и столкновений с переходами вращательной энергии (нелинейный оператор в нулевом приближении и линеаризованный — в следующих приближениях).

В газе с быстрыми и медленными процессами возможна ситуация, при которой характерное время лишь некоторых медленных процессов  $\tau_{\text{sl},1}$  имеет тот же порядок величины, что и  $\theta$ , а характерное время остальных процессов  $\tau_{\text{sl},2}$  значительно превосходит  $\theta$ :

$$\tau_{\text{rap}} \ll \tau_{\text{sl},1} \sim \theta \ll \tau_{\text{sl},2}. \quad (1.47)$$

При условии (1.47) кинетические уравнения (1.38) содержат два малых параметра и имеют вид

$$\frac{\partial f_{cij}}{\partial t} + \mathbf{u}_c \cdot \nabla f_{cij} = \frac{1}{\varepsilon} J_{cij}^{\text{rap}} + J_{cij}^{\text{sl},1} + \alpha J_{cij}^{\text{sl},2}.$$

Здесь  $J_{cij}^{\text{sl},1}$ ,  $J_{cij}^{\text{sl},2}$  — столкновительные операторы медленных процессов с характерным временем  $\tau_{\text{sl},1}$  и  $\tau_{\text{sl},2}$ , а параметры  $\varepsilon$  и  $\alpha$  определяются соотношениями

$$\varepsilon = \frac{\tau_{\text{rap}}}{\tau_{\text{sl},1}} \sim \frac{\tau_{\text{rap}}}{\theta} \ll 1, \quad \alpha = \frac{\theta}{\tau_{\text{sl},2}} \sim \frac{\tau_{\text{sl},1}}{\tau_{\text{sl},2}} \ll 1.$$

При построении решения уравнений (1.47) в виде ряда по степеням  $\varepsilon$  в нулевом приближении получаем уравнения (1.42), а в первом приближении по параметру  $\varepsilon$  имеем уравнения, содержащие линеаризованный оператор быстрых процессов  $J_{cij}^{\text{rap}}(f^{(0)}, f^{(1)})$ . В свободные члены входит не весь оператор медленных процессов, а только его часть  $J_{cij}^{\text{sl},1}(f^{(0)}, f^{(0)})$ . Оператор  $J_{cij}^{\text{sl},2}(f^{(0)}, f^{(0)})$  не входит в уравнения первого приближения по параметру  $\varepsilon$ , и, следовательно, процессы, описываемые этим оператором, не оказывают влияния на макропараметры и

диссипативные свойства течения в первом приближении. Это и понятно, поскольку само условие (1.47) означает замороженность наиболее медленных процессов (с характерным временем  $\tau_{sl,2}$ ) в масштабе времени  $\theta$ .

Для получения функции распределения и уравнений для макропараметров в следующих приближениях необходимо знание порядка величин  $\varepsilon$  и  $\alpha$ . В частности, если  $\varepsilon$  и  $\alpha$  — величины одного порядка малости, то наиболее затрудненные процессы с характерным временем  $\tau_{sl,2}$  будут учитываться во втором приближении (т. е. в барнетовском приближении, обобщенном для газа с быстрыми и медленными процессами). Различные обобщения метода Энскога—Чепмена при условиях, когда кинетические уравнения содержат несколько малых параметров, рассматривались, например, в работах [64, 14, 17, 18, 100].

#### § 1.4. Модификация метода Энскога—Чепмена для газов с быстрыми и медленными процессами

Остановимся на основных аспектах метода Энскога—Чепмена, обобщенного для сильнонеравновесных газов, в которых физико-химические процессы могут быть подразделены на быстрые и медленные и характерное время медленных процессов сравнимо с макроскопическим временем. В этом случае кинетические уравнения имеют вид (1.38). Разбиение процессов на быстрые и медленные и модификация метода Энскога—Чепмена позволяют перейти от кинетических уравнений к уравнениям неравновесной газодинамики, причем в отличие от классического метода Энскога—Чепмена система уравнений для макропараметров потока содержит не только уравнения сохранения, но и уравнения релаксации.

Приближенное решение уравнений (1.38) строится в виде обобщенного ряда Энскога—Чепмена по параметру  $\varepsilon$ :

$$f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) = \sum_r \varepsilon^r f_{cij}^{(r)}(\mathbf{u}, \rho_\lambda, \nabla \rho_\lambda, \nabla^2 \rho_\lambda, \dots). \quad (1.48)$$

Пространственная и временная зависимость коэффициентов  $f_{cij}^{(r)}$  этого ряда определяется макропараметрами газа  $\rho_\lambda(\mathbf{r}, t)$  и их градиентами всех порядков:  $\nabla \rho_\lambda, \nabla^2 \rho_\lambda, \dots$ . Очевидно, что представление функции распределения в виде (1.48) накладывает ограничения на значения градиентов параметров  $\rho_\lambda$ .

Важным аспектом метода является выбор определяющих макропараметров, для которых может быть получена и обоснована замкнутая система уравнений неравновесной гидродинамики и переноса. В методе, предлагаемом в данной книге, макропараметры  $\rho_\lambda(\mathbf{r}, t)$  выбираются в соответствии с аддитивными инвариантами наиболее частых

столкновений, определяющих быстрый процесс. Аддитивными инвариантами в кинетической теории называют величины, удовлетворяющие микроскопическим законам сохранения при столкновениях частиц. Аддитивные инварианты являются независимыми собственными функциями линеаризованного оператора столкновений, соответствующими нулевому собственному значению. Система аддитивных инвариантов быстрого процесса содержит величины, сохраняющиеся при любом столкновении, такие как импульс  $\psi_{cij}^{(1,2,3)} = m_c u_{cx}, m_c u_{cy}, m_c u_{cz}$  и полная энергия  $\psi_{cij}^{(4)} = m_c u_c^2/2 + \varepsilon_{ij}^c + \varepsilon_c$ , а также дополнительные инварианты наиболее частых столкновений  $\tilde{\psi}_{cij}^{(\mu)}$  ( $\mu = 1, 2, \dots, M$ ).

Введем определяющие макропараметры формулами

$$\rho_\lambda(\mathbf{r}, t) = \sum_{cij} \int \psi_{cij}^{(\lambda)} f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c, \quad \lambda = 1, 2, 3, 4,$$

$$\tilde{\rho}_\mu(\mathbf{r}, t) = \sum_{cij} \int \tilde{\psi}_{cij}^{(\mu)} f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c, \quad \mu = 1, \dots, M.$$

Учитывая определения макропараметров, данные в § 1.1, легко видеть, что  $\rho_\lambda$  ( $\lambda = 1, \dots, 4$ ) связаны с макроскопической скоростью и полной энергией. Функции  $\tilde{\rho}_\mu$  являются дополнительными макропараметрами. Макроскопические уравнения переноса для  $\rho_\lambda(\mathbf{r}, t)$ ,  $\tilde{\rho}_\mu(\mathbf{r}, t)$  следуют из кинетических уравнений (1.38) после умножения на аддитивные инварианты, интегрирования по скоростям и суммирования по  $c, i, j$ :

$$\frac{\partial \rho_\lambda}{\partial t} + \sum_{cij} \int \psi_{cij}^{(\lambda)} \mathbf{u}_c \cdot \nabla f_{cij} d\mathbf{u}_c = 0, \quad \lambda = 1, 2, 3, 4,$$

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_\mu}{\partial t} + \sum_{cij} \int \tilde{\psi}_{cij}^{(\mu)} \mathbf{u}_c \cdot \nabla f_{cij} d\mathbf{u}_c = \sum_{cij} \int \tilde{\psi}_{cij}^{(\mu)} J_{cij}^{sl} d\mathbf{u}_c, \quad \mu = 1, \dots, M.$$

Первые четыре уравнения представляют собой уравнения сохранения импульса и полной энергии, а уравнения для  $\tilde{\rho}_\mu$  — дополнительные уравнения релаксации:

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{P} = 0, \quad (1.49)$$

$$\rho \frac{dU}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{q} + \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} = 0, \quad (1.50)$$

$$\frac{d\tilde{\rho}_\mu}{dt} + \tilde{\rho}_\mu \nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot \tilde{\mathbf{q}}_\mu = R_\mu, \quad \mu = 1, \dots, M, \quad (1.51)$$

где

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u}_c \cdot \nabla.$$

Потоки дополнительных инвариантов вводятся соотношениями

$$\tilde{\mathbf{q}}_\mu = \sum_{cij} \tilde{\psi}_{cij}^{(\mu)} \int \mathbf{c}_c f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) d\mathbf{u}_c. \quad (1.52)$$

Следует отметить, что мы рассматриваем инварианты  $\tilde{\psi}_{cij}^{(\mu)}$ , не зависящие от скорости.

Релаксационные члены  $R_\mu$  выражаются через интеграл столкновений медленного процесса:

$$R_\mu = \sum_{cij} \tilde{\psi}_{cij}^{(\mu)} \int J_{cij}^{\text{sl}} d\mathbf{u}_c.$$

Дополнительные уравнения (1.51) описывают релаксационные процессы, протекающие со скоростями, сравнимыми со скоростью изменения макропараметров  $\rho_\lambda$  (т. е. в макроскопическом масштабе времени  $\tau_{\text{sl}} \sim \theta$ ). В слабонеравновесном газе все неупругие процессы протекают быстрее, чем изменяются макропараметры, и, следовательно, могут быть отнесены к числу быстрых процессов. При этом система уравнений для макропараметров состоит только из уравнений сохранения массы, импульса и энергии (а также атомарного состава в реагирующих газах) и не содержит дополнительных уравнений релаксации.

Сформулированный принцип выбора макропараметров обеспечивает замыкание системы уравнений (1.49)–(1.51) в каждом приближении и представление потоковых и релаксационных членов в этих уравнениях через  $\rho_\lambda$ ,  $\tilde{\rho}_\mu$  и их градиенты.

Рассмотрим функции распределения и уравнения для макропараметров, ограничиваясь в представлении (1.48) членами нулевого и первого порядка малости.

В нулевом приближении имеем уравнение (1.42) для функции распределения  $f_{cij}^{(0)}$ . Интегралы, входящие в (1.42), можно записать в симметричном виде. Так, для столкновений с бимолекулярными химическими реакциями

$$J_{cij}^{2\rightleftharpoons 2} = \sum_{dc'd'} \sum_{ki'k'} \sum_{lj'l'} \int \left( \frac{f_{c'i'j'}^{(0)}}{a_{c'i'j'}} \frac{f_{d'k'l'}^{(0)}}{a_{d'k'l'}} - \frac{f_{cij}^{(0)}}{a_{cij}} \frac{f_{dkl}^{(0)}}{a_{dkl}} \right) \times \\ \times g \sigma_{cd, ijkl}^{c'd', i'j'k'l'} a_{cij} a_{dkl} d^2\Omega d\mathbf{u}_d, \quad (1.53)$$

где  $a_{cij} = m_c^3 s_{ij}^c$ . Для упругих столкновений  $a_{cij} = 1$ , для неупругих обменов энергией  $a_{cij} = s_{ij}^c$ . Столкновения с диссоциацией и рекомбинацией обычно относятся к медленному процессу.

Из уравнений (1.42), (1.53) следует, что величина  $\ln f_{cij}^{(0)}/a_{cij}$  сохраняется при каждом столкновении, относящемся к наиболее частым и, следовательно, может быть представлена как линейная комбинация

независимых инвариантов столкновений быстрого процесса. В результате получаем

$$f_{cij}^{(0)} = a_{cij} \exp \left( - \sum_{\lambda=1}^4 \beta_{\lambda} \psi_{cij}^{(\lambda)} - \sum_{\mu=1}^M \tilde{\beta}_{\mu} \tilde{\psi}_{cij}^{(\mu)} \right). \quad (1.54)$$

Параметры  $\beta_{\lambda}$ ,  $\tilde{\beta}_{\mu}$  определяются через  $\rho_{\lambda}(\mathbf{r}, t)$ ,  $\tilde{\rho}_{\mu}(\mathbf{r}, t)$  из условий нормировки:

$$\sum_{cij} \int \psi_{cij}^{(\lambda)} f_{cij}^{(0)} d\mathbf{u}_c = \rho_{\lambda}, \quad \lambda = 1, \dots, 4, \quad (1.55)$$

$$\sum_{cij} \int \psi_{cij}^{(\lambda)} f_{cij}^{(r)} d\mathbf{u}_c = 0, \quad r \geq 1, \quad \lambda = 1, \dots, 4, \quad (1.56)$$

$$\sum_{cij} \int \tilde{\psi}_{cij}^{(\mu)} f_{cij}^{(0)} d\mathbf{u}_c = \tilde{\rho}_{\mu}, \quad \mu = 1, \dots, M, \quad (1.57)$$

$$\sum_{cij} \int \tilde{\psi}_{cij}^{(\mu)} f_{cij}^{(r)} d\mathbf{u}_c = 0, \quad r \geq 1, \quad \mu = 1, \dots, M. \quad (1.58)$$

Отметим две важные особенности нормировки функции распределения в методе Энскога—Чепмена, обобщенном для быстрых и медленных процессов. Во-первых, функция распределения нормируется относительно макропараметров, соответствующих аддитивным инвариантам наиболее частых столкновений. Во-вторых, как и в классическом методе Энскога—Чепмена, уже функция распределения нулевого приближения дает полные макропараметры, а следующие приближения функции распределения не вносят вклад в значения определяющих макропараметров. Естественно, что уравнения для макропараметров различны в разных приближениях.

С условиями нормировки связано и определение температуры газа. В газе с быстрыми и медленными процессами температура определяется по энергии, сохраняющейся в быстром процессе. Это обсуждается в последующих главах при рассмотрении разных условий неравновесности. Так, в поуровневом приближении  $T$  определяется по энергии поступательных и вращательных степеней свободы, в квазистационарных приближениях при замедленных химических реакциях — по суммарной энергии поступательных и всех внутренних степеней свободы, а в околоравновесном реагирующем газе — по полной внутренней энергии, включающей в себя энергию образования частиц.

Принимая во внимание условия (1.55), (1.57), после несложных преобразований (см., например, [90]) функцию распределения (1.54) нетрудно записать в виде произведения максвелл-больцмановского

распределения по поступательным и быстро реагирующим внутренним степеням свободы и множителя, учитывающего неравновесность. Такая функция обращает в нуль лишь часть интеграла столкновений.

Подставляя функцию распределения  $f_{cij}^{(0)}$  в формулы (1.13), (1.14), (1.52) для потоковых членов, можно показать, что в нулевом прибли-

жении тензор напряжений имеет диагональный вид, а векторы  $\mathbf{q}$  и  $\tilde{\mathbf{q}}_\mu$  равны нулю:

$$\mathbf{P}^{(0)} = nkT\mathbf{I} = p\mathbf{I}, \quad \mathbf{q}^{(0)} = 0, \quad \tilde{\mathbf{q}}_\mu^{(0)} = 0 \quad \forall \mu, \quad (1.59)$$

$\mathbf{I}$  — единичный тензор. Формула для давления  $p = nkT$  совпадает с уравнением состояния совершенного газа (1.20).

Система уравнений для макропараметров в нулевом приближении описывает течение невязкого нетеплопроводного релаксирующего газа и с учетом (1.59) записывается в виде

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla p = 0, \quad (1.60)$$

$$\rho \frac{dU}{dt} + p \nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (1.61)$$

$$\frac{d\tilde{\rho}_\mu}{dt} + \tilde{\rho}_\mu \nabla \cdot \mathbf{v} = R_\mu^{(0)}, \quad \mu = 1, \dots, M. \quad (1.62)$$

Правые части релаксационных уравнений  $R_\mu$  в нулевом приближении имеют вид

$$R_\mu^{(0)} = \sum_{cij} \tilde{\psi}_{cij}^{(\mu)} \int J_{cij}^{\text{sl}(0)} d\mathbf{u}_c.$$

Оператор  $J_{cij}^{\text{sl}(0)}$  определяется по формулам (1.40), (1.41).

В следующих приближениях при  $r \geq 1$  из уравнений (1.38) получаем линейные интегральные уравнения для  $f_{cij}^{(r)}$ . Эти уравнения содержат линеаризованный ведущий оператор  $J_{cij}^{\text{rap}}$ . Оператор медленных столкновений  $J_{cij}^{\text{sl}}$  входит лишь в свободные члены этих уравнений (с функциями распределения, уже известными из предыдущих приближений). Функции  $f_{cij}^{(r)}$  при  $r \geq 1$  подчиняются условиям нормировки обобщенного метода Энского—Чепмена (1.56), (1.58).

Рассмотрим функцию распределения в первом приближении:

$$f_{cij} = f_{cij}^{(0)} + f_{cij}^{(1)}, \quad f_{cij}^{(1)} = f_{cij}^{(0)} \varphi_{cij}. \quad (1.63)$$

Поправка первого порядка  $\varphi_{cij}$  в (1.63) содержит малый параметр  $\varepsilon$  и определяется из уравнений

$$J_{cij}^{\text{rap}}(\varphi) = -J_{cij}^{\text{sl}(0)} + Df_{cij}^{(0)}. \quad (1.64)$$

Здесь

$$Df_{cij}^{(0)} = \frac{\partial f_{cij}^{(0)}}{\partial t} + \mathbf{u}_c \cdot \nabla f_{cij}^{(0)},$$

а  $J_{cij}(\varphi)$  — линеаризованный (около функции распределения нулевого

приближения) оператор столкновений быстрого процесса

$$J_{cij}^{\text{rap}}(\varphi) = J_{cij}^{\text{rap}}\left(f^{(0)}, f^{(0)}\varphi\right).$$

Переходя к собственной скорости  $\mathbf{c}_c$ , получаем

$$Df_{cij}^{(0)} = f_{cij}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t) \left( \frac{d \ln f_{cij}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t)}{dt} + \mathbf{c}_c \cdot \nabla \ln f_{cij}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t) - \right. \\ \left. - \frac{d\mathbf{v}}{dt} \cdot \nabla_{\mathbf{c}_c} \ln f_{cij}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t) - \left( \nabla_{\mathbf{c}_c} \ln f_{cij}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t) \right) \mathbf{c}_c : \nabla \mathbf{v} \right). \quad (1.65)$$

Здесь оператор  $\nabla_{\mathbf{c}_c}$  предполагает дифференцирование по собственной скорости  $\mathbf{c}_c$ :  $\nabla_{\mathbf{c}_c} = \partial/\partial \mathbf{c}_c$ . Особенностью уравнений (1.64) является то, что они содержат линейный интегральный оператор только быстрых процессов, а оператор медленных процессов в нулевом приближении  $J_{cij}^{\text{sl}(0)}$  входит в свободные члены. Подставляя  $f_{cij}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t)$  в (1.65) и выражая временные производные от макропараметров через пространственные из уравнений переноса в нулевом приближении (1.60)–(1.62), можно, преобразуя правые части уравнений (1.64), получить структурный вид решения этих уравнений:

$$\varphi_{cij} = -\mathbf{A}_{cij} \cdot \nabla \ln T - \mathbf{B}_{cij} : \nabla \mathbf{v} - F_{cij} \nabla \cdot \mathbf{v} - \sum_{\mu} \mathbf{\Gamma}_{cij}^{(\mu)} \cdot \nabla \ln \tilde{\rho}_{\mu} - G_{cij}, \quad (1.66)$$

где функции  $\mathbf{A}_{cij}$ ,  $\mathbf{B}_{cij}$ ,  $F_{cij}$ ,  $\mathbf{\Gamma}_{cij}^{(\mu)}$ ,  $G_{cij}$  зависят от собственной скорости частиц и макропараметров и определяются из линейных интегральных уравнений, содержащих линеаризованный оператор наиболее частых столкновений.

Подставляя функции (1.63), (1.66) в формулы для потоковых членов, входящих в уравнения (1.49)–(1.51), получаем формулы для тензора напряжений, теплового потока, потоков  $\tilde{\mathbf{q}}_{\mu}$  и релаксационных членов  $R_{\mu}$  в первом приближении. Запишем выражение для тензора напряжений:

$$\mathbf{P}^{(1)} = (p - p_{\text{rel}}) \mathbf{I} - 2\eta \mathbf{S} - \zeta \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbf{I}. \quad (1.67)$$

Здесь  $\mathbf{S}$  — тензор скоростей деформации;  $\eta$ ,  $\zeta$  — коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости;  $p_{\text{rel}}$  — релаксационное давление.

Заметим, что при записи (1.67) для удобства малый параметр  $\varepsilon$  уже включен в выражения для  $p_{\text{rel}}$  и коэффициентов вязкости. Коэффициенты переноса и релаксационное давление определяются функциями  $\mathbf{B}_{cij}$ ,  $F_{cij}$  и  $G_{cij}$ , которые находят из линейных интегральных уравнений. Методы решения этих уравнений рассмотрены в главе 5 при разном разбиении процессов на быстрые и медленные.



Дополнительные слагаемые в диагональных элементах тензора напряжений, содержащие коэффициент объемной вязкости и релаксационное давление, появляются вследствие неравновесности газа. Объемная вязкость существует как при слабых, так и при сильных отклонениях от равновесия. Коэффициент объемной вязкости  $\zeta$  обращается в нуль, если все неравновесные процессы протекают в масштабе времени  $\theta$ ; коэффициент  $\zeta$  отличен от нуля, если хотя бы один неупругий нерезонансный процесс протекает быстрее, чем изменяются макропараметры (т. е. относится к быстрым). Другими словами, коэффициент объемной вязкости появляется в том случае, если в быстром процессе существует нерезонансный обмен между поступательной и внутренней энергией, и равен нулю, если системы поступательных и внутренних степеней свободы изолированы. Релаксационное давление возникает вследствие медленных неупругих процессов, протекающих на макроскопических временах. Величина  $p_{rel}$  отлична от нуля, если в газе происходят как быстрые, так и медленные неупругие процессы. Релаксационное давление обращается в нуль, если все неупругие процессы относятся к быстрым или все неупругие процессы являются медленными и протекают в газодинамическом масштабе, а быстрый процесс описывается только упругими столкновениями.

Природа коэффициента объемной вязкости (вязкости объемного расширения как в плотных, так и в разреженных газах с внутренними степенями свободы) обсуждалась ранее неоднократно в работах [45, 41, 90, 185, 231, 156, 157, 160]. Интересно отметить, что в некоторых из них высказываются прямо противоположные точки зрения [232]. В работе [90] эффект объемной вязкости иллюстрируется на примере быстрого сжатия небольшого объема газа. При этом вследствие разности времен релаксации вся переданная энергия переходит сначала в поступательную, а затем перераспределяется по внутренним степеням свободы. Поэтому давление, определяемое только поступательным движением молекул, оказывается вначале несколько выше, чем в том случае когда обмен поступательной и внутренней энергией происходит мгновенно. Таким образом, эффект объемной вязкости аналогичен избыточному гидростатическому давлению в сжатом газе ( $\nabla \cdot \mathbf{v} > 0$ ) и пониженному давлению в расширенном газе ( $\nabla \cdot \mathbf{v} < 0$ ). Некоторые экспериментальные данные об объемной вязкости приведены в работах [254, 182], результаты теоретических расчетов можно найти в [239, 249, 204, 54].

Возникновение релаксационного давления впервые отмечалось в работе Л. И. Мандельштама и М. А. Леонтовича [61], а затем в работах [41, 45, 14, 196]. Эффект релаксационного давления проявляется в уменьшении избыточного давления, возникающего при быстром сжатии газа, вследствие медленных неупругих процессов. Расчеты  $p_{rel}$  в

двухатомном газе [124, 123] показали, что данная величина мала по сравнению с гидростатическим давлением. Это можно объяснить малостью сечений медленных неупругих процессов, от которых зависит релаксационное давление.

Выражения для потока энергии  $\mathbf{q}$  и дополнительных потоков  $\tilde{\mathbf{q}}_\mu$  содержат градиенты температуры и макропараметров  $\tilde{\rho}_\mu$ :

$$\mathbf{q}^{(1)} = -\lambda_t \nabla T - \sum_{\mu} \lambda_{\mu} \nabla \tilde{\rho}_{\mu}, \quad (1.68)$$

$$\tilde{\mathbf{q}}_{\mu}^{(1)} = -\lambda_t^{\mu} \nabla T - \sum_{\nu} \lambda_{\mu}^{\nu} \nabla \tilde{\rho}_{\nu}, \quad (1.69)$$

$\lambda_t$  — коэффициент теплопроводности. Выражение для теплового потока (1.68) содержит не только градиент температуры, но и градиенты макропараметров  $\tilde{\rho}_\mu$  с коэффициентами  $\lambda_\mu$ . В уравнении (1.69)  $\lambda_t^\mu$ ,  $\lambda_\mu^\nu$  — дополнительные коэффициенты, описывающие перенос макроскопического признака  $\tilde{\rho}_\mu$ . Эти коэффициенты, как и коэффициенты вязкости, определяются из решения линейных интегральных уравнений, содержащих линеаризованный оператор быстрых процессов. Как и при записи (1.67), в соотношениях (1.68) и (1.69) малый параметр  $\varepsilon$  входит в выражения для коэффициентов переноса.

Таким образом, протекание быстрых и медленных процессов в потоке реального газа и соответственно существование дополнительных аддитивных инвариантов быстрых процессов приводит к деформации равновесного распределения уже в нулевом приближении обобщенного метода Энского—Чепмена, а также к появлению дополнительных релаксационных уравнений в системе уравнений переноса. Тензор напряжений содержит в диагональных членах коэффициент объемной вязкости и релаксационное давление, а поток полной энергии определяется не только градиентом температуры, но и градиентами дополнительных макропараметров. Важно отметить, что для вычисления коэффициентов переноса в газе с быстрыми и медленными процессами необходимо решение линейных интегральных уравнений, содержащих оператор только быстрых процессов. Как уже отмечалось, в слабонеравновесном газе все виды энергообмена и химические реакции происходят значительно быстрее, чем изменение макропараметров (см. условие (1.35)), поэтому дополнительные инварианты быстрого процесса и соответствующие им макропараметры отсутствуют. При этом выражение для теплового потока содержит только один коэффициент теплопроводности, в который включены добавки, связанные с неупругими процессами. Эти добавки к коэффициенту теплопроводности и коэффициент объемной вязкости определяются сечениями всех происходящих в смеси процессов. Релаксационное давление в околоравновесном газе обращается в нуль.

## Приближение поуровневой кинетики

В этой главе исследуются течения многокомпонентных реагирующих смесей газов в условиях сильной колебательной и химической неравновесности. Для таких условий выводится функция распределения в нулевом и первом приближениях обобщенного метода Энского—Чепмена и записываются уравнения для макропараметров, в число которых наряду с макроскопической скоростью и температурой газа входят заселенности колебательных уровней молекул и числовые плотности атомарных компонентов. Рассматриваемый подход позволяет построить наиболее строгую модель физической газодинамики, учитывающую поуровневую колебательную и химическую кинетику. На основе функции распределения первого приближения развивается кинетическая теория процессов переноса с учетом детальной неравновесной кинетики и анализируются особенности диссипативных процессов при значительных отклонениях от термического и химического равновесия.

### § 2.1. Функция распределения в нулевом приближении

Результаты экспериментов по измерению времен релаксации различных процессов показывают, что в широком диапазоне температур установление равновесия по поступательным и вращательным степеням свободы происходит значительно быстрее, чем колебательная и химическая релаксация. При этом характерные времена релаксации удовлетворяют условию (1.43). В таких условиях кинетические уравнения для функций распределения имеют вид (1.38), где интегральный оператор быстрых процессов  $J_{cij}^{\text{rap}}$  описывает упругие столкновения и столкновения с переходами вращательной энергии:

$$J_{cij}^{\text{rap}} = J_{cij}^{\text{el}} + J_{cij}^{\text{rot}}, \quad (2.1)$$

а оператор медленных процессов  $J_{cij}^{\text{sl}}$  — столкновения с переходами колебательной энергии и химическими реакциями:

$$J_{cij}^{\text{sl}} = J_{cij}^{\text{vibr}} + J_{cij}^{\text{react}}. \quad (2.2)$$

Параметр  $\varepsilon$  в уравнениях (1.38) равен отношению характерных времен:  $\varepsilon = \tau_{\text{rap}}/\tau_{\text{sl}}$ ,  $\tau_{\text{rap}} \sim \tau_{\text{el-rot}}$ ,  $\tau_{\text{sl}} \sim \theta$ .

Для решения кинетических уравнений (1.38) с интегральными операторами (2.1), (2.2) используется метод Энскога—Чепмена, обобщенный для сильнонеравновесных газов с быстрыми и медленными процессами. Основные идеи этого метода изложены в § 1.4. Модификация метода для условий (1.43) проведена в работах [145, 209], где получены функции распределения и уравнения для макропараметров в нулевом и первом приближениях, содержатся представления потоковых и релаксационных членов и разработаны алгоритмы для вычисления коэффициентов переноса. Функция распределения представляется в виде ряда (1.48) по степеням малого параметра  $\varepsilon$ .

Рассмотрим решение кинетических уравнений для функции распределения в нулевом приближении:

$$J_{cij}^{\text{el}(0)} + J_{cij}^{\text{rot}(0)} = 0. \quad (2.3)$$

Как показано в предыдущей главе, решение уравнений в нулевом приближении определяется независимыми аддитивными инвариантами наиболее вероятных столкновений. Такими инвариантами, прежде всего, являются импульс и полная энергия частицы, сохраняющиеся при каждом столкновении:

$$\psi_{cij}^{(\nu)} = m_c u_{c\nu}, \quad \nu = 1, 2, 3, \quad \psi_{cij}^{(4)} = \frac{m_c u_c^2}{2} + \varepsilon_j^{ci} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c.$$

Кроме того, дополнительными инвариантами быстрого процесса являются любые величины, не зависящие от скорости и вращательного уровня  $j$  и произвольно зависящие от колебательного уровня  $i$  и химического сорта  $c$ :

$$\psi_{cij}^{(\mu+4)} = a_{ci}, \quad c = 1, \dots, L, \quad i = 0, \dots, L_c, \quad \mu = 1, \dots, N,$$

где  $N = \sum_{c=1}^{L_m} L_c$ ;  $L$  — число химических сортов;  $L_m$  — число молекулярных сортов;  $L_c$  — число возбужденных колебательных уровней молекулярного сорта  $c$ . Появление этих дополнительных инвариантов объясняется тем, что при наиболее частых столкновениях обмен колебательной энергией и химические реакции оказываются замороженными. Поскольку кроме полной энергии при таких столкновениях сохраняется также сумма поступательной и вращательной энергии взаимодействующих молекул, в качестве инварианта  $\psi_{cij}^{(4)}$  может быть выбрана величина

$$\psi_{cij}^{(4)} = m_c u_c^2/2 + \varepsilon_j^{ci}.$$

С учетом сказанного решения уравнений (2.3) имеют вид

$$f_{cij}^{(0)} = \left( \frac{m_c}{2\pi kT} \right)^{3/2} s_j^{ci} \frac{n_{ci}}{Z_{ci}^{\text{rot}}(T)} \exp \left( -\frac{m_c c_c^2}{2kT} - \frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT} \right) \quad (2.4)$$

для молекулярных компонентов и

$$f_c^{(0)} = \left( \frac{m_c}{2\pi kT} \right)^{3/2} n_{c,a} \exp \left( -\frac{m_c c_c^2}{2kT} \right) \quad (2.5)$$

для атомарных компонентов,  $n_{c,a}$  — числовая плотность атомов сорта  $c$ . Нормировочные множители в (2.4), (2.5) вычислены с помощью статистических сумм поступательных  $Z_c^{\text{tr}}$  и вращательных  $Z_{ci}^{\text{rot}}$  степеней свободы, определяемых в статистической термодинамике:

$$Z_c^{\text{tr}}(T) = (2\pi kT m_c)^{3/2} \frac{V}{h^3},$$

$V$  — объем, занимаемый газом, и

$$Z_{ci}^{\text{rot}}(T) = \sum_j s_j^{ci} \exp \left( -\frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT} \right). \quad (2.6)$$

Для двухатомных молекул, моделируемых жесткими ротаторами, вращательная энергия в формуле (2.6) не зависит от колебательного уровня, и вращательная статистическая сумма записывается в виде

$$Z_{ci}^{\text{rot}} = Z_c^{\text{rot}} = \frac{8\pi I_c kT}{\sigma^2 h^2}, \quad (2.7)$$

$\sigma$  — фактор симметрии,  $\sigma = 2$  для гомоядерных молекул и  $\sigma = 1$  для гетероядерных молекул.

Решения (2.4), (2.5) описывают локально-равновесное максвелл-больцмановское распределение молекул по скоростям и уровням вращательной энергии с температурой  $T$  и неравновесное распределение по химическим сортам и уровням колебательной энергии, для атомарных компонентов — максвелловское распределение по скоростям и неравновесное распределение по химическим сортам. Функции распределения (2.4), (2.5) полностью определяются макропараметрами газа  $n_{ci}(\mathbf{r}, t)$  ( $c = 1, \dots, L$ ,  $i = 0, 1, \dots, L_c$ ),  $T(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ . Эти параметры соответствуют системе аддитивных инвариантов быстрого процесса.

На функции распределения накладываются следующие условия нормировки:

$$\sum_j \int f_{cij}^{(0)} d\mathbf{u}_c = n_{ci}, \quad c = 1, 2, \dots, L, \quad i = 0, \dots, L_c, \quad (2.8)$$

$$\sum_j \int f_{cij}^{(r)} d\mathbf{u}_c = 0, \quad r \geq 1, \quad c = 1, 2, \dots, L, \quad i = 0, 1, \dots, L_c \quad (2.9)$$

(для атомарных компонентов  $n_{ci}$  заменяется на  $n_{c,a}$ , и в (2.8), (2.9) отсутствует суммирование по  $j$ , функция распределения не зависит от  $i$  и  $j$ ; в этих и последующих выражениях суммирование по  $c$  означает суммирование по всем молекулярным и атомарным компонентам),

$$\sum_{cij} m_c \int \mathbf{u}_c f_{cij}^{(0)} d\mathbf{u}_c = \rho \mathbf{v}, \quad (2.10)$$

$$\sum_{cij} m_c \int \mathbf{u}_c f_{cij}^{(r)} d\mathbf{u}_c = 0, \quad r \geq 1, \quad (2.11)$$

$$\sum_{cij} \int \left( \frac{m_c c_c^2}{2} + \varepsilon_j^{ci} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c \right) f_{cij}^{(0)} d\mathbf{u}_c = \frac{3}{2} nkT + \rho E_{\text{rot}} + \rho E_{\text{vibr}} + \rho E_{\text{f}}, \quad (2.12)$$

$$\sum_{cij} \int \left( \frac{m_c c_c^2}{2} + \varepsilon_j^{ci} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c \right) f_{cij}^{(r)} d\mathbf{u}_c = 0, \quad r \geq 1. \quad (2.13)$$

Очевидно, что с учетом определений средней колебательной энергии и энергии образования частиц (1.9), (1.10), а также условий (2.8), (2.9) условия (2.12), (2.13) можно переписать следующим образом:

$$\sum_{cij} \int \left( \frac{m_c c_c^2}{2} + \varepsilon_j^{ci} \right) f_{cij}^{(0)} d\mathbf{u}_c = \frac{3}{2} nkT + \rho E_{\text{rot}}, \quad (2.14)$$

$$\sum_{cij} \int \left( \frac{m_c c_c^2}{2} + \varepsilon_j^{ci} \right) f_{cij}^{(r)} d\mathbf{u}_c = 0, \quad r \geq 1. \quad (2.15)$$

При записи уравнений (2.12), (2.14) учтено, что равновесная поступательная энергия единицы объема газа  $\rho E_{\text{tr}} = \frac{3}{2} nkT$ ,

$$\rho E_{\text{rot}} = \sum_{c=1}^{L_m} \rho_c E_{\text{rot},c}(T)$$

— равновесная вращательная энергия. Для большинства газов при температурах выше комнатной

$$\rho_c E_{\text{rot},c}(T) = n_c kT.$$

Условие нормировки (2.14) дает возможность ввести общую температуру поступательных и вращательных степеней свободы и согласуется с утверждением термодинамики о равнораспределении энергии по степеням свободы, находящимся в равновесии. Из (2.14) видно, что энергия поступательных и вращательных степеней свободы определяет температуру газа в рассматриваемом приближении.

Условия нормировки связывают функцию распределения нулевого приближения с полными макропараметрами газа, которыми в данном

случае являются заселенности колебательных уровней молекул разных химических сортов, числовые плотности атомов, температура газа и макроскопическая скорость. Функции распределения в следующих приближениях не вносят вклад в эти макропараметры.

## § 2.2. Система уравнений для макропараметров

Система уравнений для макропараметров  $n_{ci}(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ ,  $T(\mathbf{r}, t)$  выводится из уравнений (1.38). Интегрируя эти уравнения по скоростям и суммируя по вращательным уровням молекул, получаем уравнения для функций  $n_{ci}(\mathbf{r}, t)$ , соответствующих заселенностям колебательных уровней для молекулярных компонентов смеси и плотностям чисел атомов для атомарных компонентов. Умножая уравнения (1.38) на аддитивные инварианты  $\psi_{cij}^{(1,2,3)}$  и  $\psi_{cij}^{(4)}$ , после интегрирования по скоростям и суммирования по уровням колебательной и вращательной энергии и химическим сортам приходим к уравнениям сохранения импульса и полной энергии. В результате получаем систему уравнений для макропараметров  $n_{ci}(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ ,  $T(\mathbf{r}, t)$  в следующем виде:

$$\frac{dn_{ci}}{dt} + n_{ci} \nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot (n_{ci} \mathbf{V}_{ci}) = R_{ci}, \quad (2.16)$$

$$c = 1, \dots, L, \quad i = 0, \dots, L_c,$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{P} = 0, \quad (2.17)$$

$$\rho \frac{dU}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{q} + \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} = 0. \quad (2.18)$$

Полная энергия единицы массы  $U$ , согласно условиям (2.12), (2.14), определяется через функцию распределения нулевого приближения:

$$\rho U = \frac{3}{2} nkT + \rho E_{\text{rot}} + \sum_{ci} \varepsilon_i^c n_{ci} + \sum_c \varepsilon_c n_c.$$

Потоковые члены в уравнениях (2.16)–(2.18) задаются формулами (1.12)–(1.14) и в каждом приближении определяются через функцию распределения.

Уравнения (2.16) описывают неравновесную колебательную и химическую кинетику в потоке газа. Правые части этих уравнений выражаются через интегральные операторы медленных процессов:

$$R_{ci} = \sum_j \int J_{cij}^{\text{sl}} d\mathbf{u}_c = R_{ci}^{\text{vibr}} + R_{ci}^{\text{react}} \quad (2.19)$$

и характеризуют изменение заселенностей колебательных уровней молекул и концентраций атомов в результате различных видов энергообмена и химических реакций. Выражения для  $R_{ci}$  в нулевом и первом приближениях и потоковые члены рассмотрены в этой главе далее.

Система уравнений (2.16)–(2.18) дает детальное описание колебательной и химической кинетики и динамики потока при равновесном или слабонеравновесном распределении по скоростям и уровням вращательной энергии в условиях произвольных отклонений от равновесия по колебательным степеням свободы и химическим сортам. Подчеркнем, что при таком подходе заселенности колебательных уровней входят в число определяющих макропараметров, и уравнения для их определения рассматриваются совместно с уравнениями газовой динамики. Компонентами смеси являются частицы разных химических сортов в различных колебательных состояниях, и соответственно уравнения (2.16) содержат скорости диффузии  $\mathbf{V}_{ci}$  молекул, находящихся на разных колебательных уровнях.

Метод Энскога—Чепмена, обобщенный для условий (1.43), позволяет в каждом приближении выразить потоковые и релаксационные члены в уравнениях (2.16)–(2.18) через определяющие макропараметры  $n_{ci}(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ ,  $T(\mathbf{r}, t)$  и тем самым окончательно замкнуть систему уравнений для макропараметров.

В нулевом приближении (2.4), (2.5)

$$\mathbf{P}^{(0)} = nkT\mathbf{I}, \quad \mathbf{q}^{(0)} = 0, \quad \mathbf{V}_{ci}^{(0)} = 0 \quad \forall c, i, \quad (2.20)$$

и система уравнений для макропараметров принимает вид

$$\frac{dn_{ci}}{dt} + n_{ci} \nabla \cdot \mathbf{v} = R_{ci}^{(0)}, \quad (2.21)$$

$$c = 1, \dots, L, \quad i = 0, \dots, L_c,$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla p = 0, \quad (2.22)$$

$$\rho \frac{dU}{dt} + p \nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (2.23)$$

Правые части уравнений (2.21)  $R_{ci}^{(0)}$  определяются функцией распределения нулевого приближения:

$$R_{ci}^{(0)} = \sum_j \int \left( J_{cij}^{\text{vibr}(0)} + J_{cij}^{\text{react}(0)} \right) d\mathbf{u}_c.$$

Выражения для  $R_{ci}^{(0)}$  содержат микроскопические коэффициенты скорости переходов колебательной энергии и химических реакций, осредненные с учетом максвелл-больцмановского распределения по скоростям и уровням вращательной энергии и зависящие от колебательных



уровней и химических сортов взаимодействующих частиц. Определение этих коэффициентов дается в § 2.5, а алгоритмы их вычисления обсуждаются в главе 6.

Уравнения (2.21)–(2.23) описывают поуровневую колебательную и химическую кинетику в потоке многокомпонентной смеси невязких нетеплопроводных газов в приближении Эйлера.

Изучение поуровневой колебательной кинетики началось в 50-е годы на основе феноменологических уравнений баланса заселенностей колебательных уровней. В работе Е. Монтрола и К. Шулера [237] рассмотрен однокомпонентный пространственно однородный газ, спектры молекул аппроксимировались моделью гармонического осциллятора. При таких предположениях для изолированной системы двухатомных молекул, а также в случае, если двухатомный газ составляет небольшую примесь в инертном газе, были получены точные аналитические решения уравнений для заселенностей колебательных уровней при нескольких начальных распределениях. На основе этого решения для системы гармонических осцилляторов было доказано свойство канонической инвариантности решения, заключающееся в сохранении в процессе релаксации формы начального больцмановского распределения по колебательным уровням с колебательной температурой, отличной от поступательной. Этот результат позволил обосновать переход от уравнений для заселенностей колебательных уровней к одному уравнению для колебательной температуры в пространственно однородном газе, состоящем из гармонических осцилляторов. Значительно позднее, только в 80-е годы, началось изучение поуровневой колебательной, а затем и химической кинетики в конкретных потоках газов, в частности, за ударными волнами [40, 176, 96, 221, 238, 273, 206, 210, 55], в пограничном слое [224, 105, 104, 106, 135, 107], в окрестности точки торможения у поверхности затупленного тела [243, 133], в соплах [260, 264, 149, 147, 148, 214], в электрических разрядах [179, 73], в системах с оптической накачкой [151, 166, 276, 250, 251]. Такой подход позволяет не только найти распределения частиц по колебательным и химическим сортам, сильно отличающиеся от равновесных, но и оценить их влияние на газодинамические параметры и диссипативные свойства потока, в частности, на такие важные характеристики, как температура и поток энергии. Некоторые результаты применения приближения поуровневой кинетики к конкретным течениям реагирующих газов и сравнение их с результатами, полученными на основе более простых моделей, обсуждаются в главах 7–9 (см. также обзор [56]).

### § 2.3. Функция распределения в первом приближении

Рассмотрим линейные интегральные уравнения для функции распределения в первом приближении обобщенного метода Энского—Чепмена:  $f_{cij}^{(1)} = f_{cij}^{(0)} \varphi_{cij}$ . Эти уравнения следуют из кинетических уравнений (1.38), (1.64). В уравнениях (1.64) линеаризованный оператор наиболее частых столкновений будем записывать в форме, используемой в [90, 145] для смеси газов:

$$J_{cij}^{\text{rap}}(\varphi) = - \sum_{dk} n_{ci} n_{dk} I_{cijdk}(\varphi).$$

Здесь

$$I_{cijdk}(\varphi) = \frac{1}{n_{ci} n_{dk}} \sum_{lj'l'} \int f_{cij}^{(0)} f_{dkl}^{(0)} (\varphi_{cij} + \varphi_{dkl} - \varphi_{cij'} - \varphi_{dkl'}) \times \\ \times g \sigma_{cd,ijkl}^{j'l'} d^2 \Omega d \mathbf{u}_d, \quad (2.24)$$

где  $\sigma_{cd,ijkl}^{j'l'}$  — дифференциальное сечение упругих столкновений (при  $j = j'$  и  $l = l'$ ) и столкновений, приводящих к обмену вращательной энергией. Тогда уравнения для  $\varphi_{cij}$  можно записать в виде

$$- \sum_{dk} n_{ci} n_{dk} I_{cijdk}(\varphi) = D f_{cij}^{(0)} - J_{cij}^{\text{sl}(0)}. \quad (2.25)$$

Выражение для  $D f_{cij}^{(0)}$  в уравнении (2.25) получаем при дифференцировании функций распределения нулевого приближения (2.4), (2.5) с учетом уравнений переноса в нулевом приближении (2.21)–(2.23):

$$D f_{cij}^{(0)} = f_{cij}^{(0)} \left\{ \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} - \frac{5}{2} + \frac{\varepsilon_j^{ci} - \langle \varepsilon^{ci} \rangle_{\text{rot}}}{kT} \right) \mathbf{c}_c \cdot \nabla \ln T + \right. \\ + \frac{n}{n_{ci}} \mathbf{c}_c \cdot \mathbf{d}_{ci} + \frac{m_c}{kT} \left( \mathbf{c}_c \mathbf{c}_c - \frac{1}{3} c_c^2 \mathbf{I} \right) : \nabla \mathbf{v} + \frac{R_{ci}^{(0)}}{n_{ci}} + \\ + \left[ \frac{m_c c_c^2}{3kT} - 1 - \frac{p}{\rho T (c_{\text{tr}} + c_{\text{rot}})} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} - \frac{3}{2} + \frac{\varepsilon_j^{ci} - \langle \varepsilon^{ci} \rangle_{\text{rot}}}{kT} \right) \right] \nabla \cdot \mathbf{v} - \\ \left. - \frac{\sum_{ci} R_{ci}^{(0)} \left( \frac{3}{2} kT + \langle \varepsilon_j^{ci} \rangle_{\text{rot}} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c \right)}{\rho T (c_{\text{tr}} + c_{\text{rot}})} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} - \frac{3}{2} + \frac{\varepsilon_j^{ci} - \langle \varepsilon^{ci} \rangle_{\text{rot}}}{kT} \right) \right\}. \quad (2.26)$$

Здесь  $\mathbf{d}_{ci}$  — диффузионная термодинамическая сила для молекул сорта  $c$  на колебательном уровне  $i$ :

$$\mathbf{d}_{ci} = \nabla \left( \frac{n_{ci}}{n} \right) + \left( \frac{n_{ci}}{n} - \frac{\rho_{ci}}{\rho} \right) \nabla \ln p. \quad (2.27)$$

Напомним, что  $n_{ci} = n_{c,a}$  для атомарных компонентов. Удельные теплосемкости поступательных и вращательных степеней свободы  $c_{tr}$  и  $c_{rot}$  определяются выражениями (1.23), (1.22). Средняя вращательная энергия  $\langle \varepsilon^{ci} \rangle_{rot}$ , входящая в уравнение (2.26), задается формулой

$$\langle \varepsilon^{ci} \rangle_{rot} = \frac{1}{Z_{ci}^{rot}} \sum_j s_j^{ci} \varepsilon_j^{ci} \exp \left( -\frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT} \right) \quad (2.28)$$

и связана с удельной вращательной энергией молекул сорта  $c$  на колебательном уровне  $i$ :

$$\langle \varepsilon^{ci} \rangle_{rot} = m_c E_{rot,ci}. \quad (2.29)$$

С учетом уравнения (2.26) решение уравнений (2.25) находим в следующем структурном виде:

$$\begin{aligned} f_{cij}^{(1)} = f_{cij}^{(0)} & \left( -\frac{1}{n} \mathbf{A}_{cij} \cdot \nabla \ln T - \frac{1}{n} \sum_{dk} \mathbf{D}_{cij}^{dk} \cdot \mathbf{d}_{dk} - \frac{1}{n} \mathbf{B}_{cij} : \nabla \mathbf{v} - \right. \\ & \left. - \frac{1}{n} F_{cij} \nabla \cdot \mathbf{v} - \frac{1}{n} G_{cij} \right). \end{aligned} \quad (2.30)$$

Функция распределения первого порядка  $f_{cij}^{(1)}$  зависит от градиентов всех макропараметров: температуры  $T$ , скорости  $\mathbf{v}$ , а также заселенностей колебательных уровней  $n_{ci}$  и числовых плотностей атомов  $n_{c,a}$ , входящих в выражение (2.27) для диффузионной термодинамической силы  $\mathbf{d}_{ci}$ . Свободный член  $G_{cij}$  в выражении (2.30) связан с наличием в системе медленных процессов: неравновесных химических реакций и переходов колебательной энергии.

Функции  $\mathbf{A}_{cij}$  и  $\mathbf{D}_{cij}^{dk}$  являются векторными функциями собственной скорости  $\mathbf{c}_c$ ,  $\mathbf{B}_{cij}$  — тензорные функции  $\mathbf{c}_c$ , а  $F_{cij}$  и  $G_{cij}$  — скалярные функции. Эти функции зависят также от макропараметров потока, а через них — от  $\mathbf{r}$  и  $t$ . Следуя [90],  $\mathbf{A}_{cij}$  и  $\mathbf{D}_{cij}^{dk}$  можно представить в виде

$$\mathbf{A}_{cij} \equiv A_{cij}(c_c) \mathbf{c}_c, \quad \mathbf{D}_{cij}^{dk} \equiv D_{cij}^{dk}(c_c) \mathbf{c}_c,$$

а функцию  $\mathbf{B}_{cij}$  записать как

$$\mathbf{B}_{cij} \equiv B_{cij}(c_c) \left( \mathbf{c}_c \mathbf{c}_c - \frac{1}{3} c_c^2 \mathbf{I} \right),$$

где  $A_{cij}$ ,  $D_{cij}^{dk}$ ,  $B_{cij}$  представляют собой скалярные функции от модуля собственной скорости  $c_c$ .

Подставляя выражение (2.30) в интегральные уравнения (2.25) и приравнявая коэффициенты при градиентах одинаковых макропараметров, получаем линейные интегральные уравнения для функций  $\mathbf{A}_{cij}$ ,  $\mathbf{D}_{cij}^{dk}$ ,  $\mathbf{B}_{cij}$ ,  $F_{cij}$  и  $G_{cij}$  ( $c = 1, \dots, L$ ,  $i = 0, \dots, L_c$ ,  $j = 0, 1, \dots, L_{ci}$ ,  $L_{ci}$  — число вращательных уровней в молекуле сорта  $c$ ,  $i$ ) [209]:

$$\sum_{dk} \frac{n_{ci} n_{dk}}{n^2} I_{cijdk}(\mathbf{A}) = \frac{1}{n} f_{cij}^{(0)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} - \frac{5}{2} + \frac{\varepsilon_j^{ci} - \langle \varepsilon^{ci} \rangle_{\text{rot}}}{kT} \right) \mathbf{c}_c, \quad (2.31)$$

$$\sum_{dk} \frac{n_{ci} n_{dk}}{n^2} I_{cijdk}(\mathbf{D}^{bn}) = \frac{1}{n_{ci}} f_{cij}^{(0)} \left( \delta_{cb} \delta_{in} - \frac{\rho_{ci}}{\rho} \right) \mathbf{c}_c, \quad (2.32)$$

$$b = 1, \dots, L, \quad n = 0, 1, \dots, L_c,$$

$$\sum_{dk} \frac{n_{ci} n_{dk}}{n^2} I_{cijdk}(\mathbf{B}) = \frac{m_c}{nkT} f_{cij}^{(0)} \left( \mathbf{c}_c \mathbf{c}_c - \frac{1}{3} c_c^2 \mathbf{I} \right), \quad (2.33)$$

$$\begin{aligned} \sum_{dk} \frac{n_{ci} n_{dk}}{n^2} I_{cijdk}(F) = \frac{1}{n} f_{cij}^{(0)} \left[ \frac{m_c c_c^2}{3kT} - 1 - \right. \\ \left. - \frac{p}{\rho T (c_{\text{tr}} + c_{\text{rot}})} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} - \frac{3}{2} + \frac{\varepsilon_j^{ci} - \langle \varepsilon^{ci} \rangle_{\text{rot}}}{kT} \right) \right], \end{aligned} \quad (2.34)$$

$$\begin{aligned} \sum_{dk} \frac{n_{ci} n_{dk}}{n^2} I_{cijdk}(G) = -\frac{1}{n} J_{cij}^{\text{sl}(0)} + \frac{1}{n} f_{cij}^{(0)} \left[ \frac{R_{ci}^{(0)}}{n_{ci}} - \right. \\ \left. - \frac{\sum_{ci} R_{ci}^{(0)} \left( \frac{3}{2} kT + \langle \varepsilon_j^{ci} \rangle_{\text{rot}} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c \right)}{\rho T (c_{\text{tr}} + c_{\text{rot}})} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} - \frac{3}{2} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\varepsilon_j^{ci} - \langle \varepsilon^{ci} \rangle_{\text{rot}}}{kT} \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Уравнения для функций  $\mathbf{A}_{cij}$ ,  $\mathbf{B}_{cij}$ ,  $\mathbf{D}_{cij}^{dk}$ ,  $F_{cij}$  содержат только линейризованный интегральный оператор наиболее частых столкновений, в то время как в свободные члены уравнений для функции  $G_{cij}$  входит еще и оператор медленных процессов в нулевом приближении.

Единственность решения интегральных уравнений (2.31)–(2.35) обеспечивается дополнительными условиями, полученными из условий нормировки функции распределения (2.8)–(2.11), (2.14), (2.15) [209]:

$$\sum_{cij} m_c \int f_{cij}^{(0)} A_{cij} c_c^2 d\mathbf{u}_c = 0, \quad (2.36)$$

$$\sum_{cij} m_c \int f_{cij}^{(0)} D_{cij}^{dk} c_c^2 d\mathbf{u}_c = 0, \quad d = 1, \dots, L, \quad k = 0, \dots, L_d, \quad (2.37)$$

$$\sum_j \int f_{cij}^{(0)} F_{cij} d\mathbf{u}_c = 0, \quad c = 1, \dots, L, \quad i = 0, \dots, L_c, \quad (2.38)$$

$$\sum_j \int f_{cij}^{(0)} G_{cij} d\mathbf{u}_c = 0, \quad c = 1, \dots, L, \quad i = 0, \dots, L_c, \quad (2.39)$$

$$\sum_{cij} \int f_{cij}^{(0)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2} + \varepsilon_j^{ci} \right) F_{cij} d\mathbf{u}_c = 0, \quad (2.40)$$

$$\sum_{cij} \int f_{cij}^{(0)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2} + \varepsilon_j^{ci} \right) G_{cij} d\mathbf{u}_c = 0. \quad (2.41)$$

Кроме того, благодаря соотношениям

$$\sum_{ci} n_{ci}/n = 1, \quad \sum_{ci} \rho_{ci}/\rho = 1$$

диффузионные термодинамические силы не являются линейно независимыми:

$$\sum_{ci} \mathbf{d}_{ci} = 0.$$

Поэтому к условию (2.37) необходимо добавить еще одно ограничение [145, 209]:

$$\sum_{dk} \frac{\rho_{dk}}{\rho} \mathbf{D}_{cij}^{dk} = 0. \quad (2.42)$$

Уравнения (2.31)–(2.35) совместно с условиями (2.36)–(2.42) имеют единственное решение.

#### § 2.4. Поточные члены

Выразим поточные члены в уравнениях (2.16)–(2.18) через градиенты определяющих макропараметров. Подставляя функцию распределения первого приближения (2.30) в определение тензора напряжений (1.13), получаем

$$\mathbf{P} = (p - p_{\text{rel}}) \mathbf{I} - 2\eta \mathbf{S} - \zeta \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbf{I}. \quad (2.43)$$

Здесь  $p_{\text{rel}}$  — релаксационное давление;  $\eta$  и  $\zeta$  — коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости. Дополнительные слагаемые в диагональных членах тензора напряжений, содержащие коэффициент объемной вязкости и релаксационное давление, появляются в данных условиях вследствие быстрого неупругого TR-обмена поступательной и вращательной энергией и RR-обмена вращательной энергией молекул. Появление релаксационного давления обусловлено, кроме этого, замедленными процессами колебательной и химической релаксации, характерное время которых сравнимо с газодинамическим. В отсутствие медленных релаксационных процессов  $p_{\text{rel}} = 0$ . Коэффициенты переноса, входящие в выражение (2.43), определяются через функции  $\mathbf{B}_{cij}$ ,  $F_{cij}$ ,  $G_{cij}$  по следующим формулам:

$$\eta = \frac{kT}{10} [\mathbf{B}, \mathbf{B}], \quad \zeta = kT [F, F], \quad p_{\text{rel}} = kT [F, G]. \quad (2.44)$$

В этих формулах через  $[A, B]$  (где  $A, B$  — некоторые произвольные функции молекулярных скоростей) обозначены билинейные формы, содержащие линейризованный оператор столкновений. В кинетической теории газов такие билинейные формы называются интегральными скобками (или иногда скобочными интегралами). В рассматриваемом здесь приближении поуровневой кинетики интегральные скобки, входящие в (2.44), вводятся по аналогии с [90], где рассматривается смесь нереагирующих газов. Однако в отличие от [90] в нашем случае интегральные скобки содержат лишь оператор быстрых процессов.

Введем сначала парциальные интегральные скобки:

$$\begin{aligned} [A, B]_{cidk}' &= \frac{1}{2n_{ci}n_{dk}} \sum_{jlj'l'} \int f_{cij}^{(0)} f_{dkl}^{(0)} (B_{cij} - B_{cij'}) \times \\ &\times (A_{cij} - A_{cij'}) g\sigma_{cd,ijkl}^{j'l'} d^2\Omega d\mathbf{u}_c d\mathbf{u}_d, \end{aligned} \quad (2.45)$$

$$\begin{aligned} [A, B]_{cidk}'' &= \frac{1}{2n_{ci}n_{dk}} \sum_{jlj'l'} \int f_{cij}^{(0)} f_{dkl}^{(0)} (B_{cij} - B_{cij'}) \times \\ &\times (A_{dkl} - A_{dkl'}) g\sigma_{cd,ijkl}^{j'l'} d^2\Omega d\mathbf{u}_c d\mathbf{u}_d. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Индексы у скобок означают, что интегралы вычисляются для столкновений молекул химических сортов  $c$  и  $d$ , находящихся на колебательных уровнях  $i$  и  $k$ .

Полные интегральные скобки  $[A, B]$  получаем из (2.45), (2.46) в результате суммирования по сортам сталкивающихся частиц:

$$[A, B] = \sum_{cidk} \frac{n_{ci}n_{dk}}{n^2} ([A, B]_{cidk}' + [A, B]_{cidk}''). \quad (2.47)$$

Подчеркнем еще раз, что интегральные скобки определяются сечениями наиболее вероятных столкновений. При условии (1.43) это упругие столкновения и столкновения, ведущие к обмену поступательной и вращательной энергией. В случае слабого отклонения от равновесия, рассмотренного, например, в [90], интегральные скобки зависят от сечений всех столкновений.

Скорость диффузии  $\mathbf{V}_{ci}$  молекул сорта  $c$ , находящихся на колебательном уровне  $i$ , в поуровневом приближении имеет вид, определяемый функцией распределения первого приближения (2.30) [145, 209]:

$$\mathbf{V}_{ci} = - \sum_{dk} D_{cidk} \mathbf{d}_{dk} - D_{Tci} \nabla \ln T, \quad (2.48)$$

где  $D_{cidk}$  и  $D_{Tci}$  — коэффициенты диффузии и термодиффузии для каждого химического и колебательного сорта:

$$D_{cidk} = \frac{1}{3n} [\mathbf{D}^{ci}, \mathbf{D}^{dk}], \quad D_{Tci} = \frac{1}{3n} [\mathbf{D}^{ci}, \mathbf{A}]. \quad (2.49)$$

Поток полной энергии в первом приближении обобщенного метода Энскога—Чепмена находится путем подстановки выражения (2.30) в формулу (1.14):

$$\mathbf{q} = -\lambda' \nabla T - p \sum_{ci} D_{Tci} \mathbf{d}_{ci} + \sum_{ci} \left( \frac{5}{2} kT + \langle \varepsilon^{ci} \rangle_{\text{rot}} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c \right) n_{ci} \mathbf{V}_{ci}, \quad (2.50)$$

где

$$\lambda' = \lambda_{\text{tr}} + \lambda_{\text{rot}} = \frac{k}{3} [\mathbf{A}, \mathbf{A}] \quad (2.51)$$

— коэффициент теплопроводности. Коэффициенты  $\lambda_{\text{tr}}$  и  $\lambda_{\text{rot}}$  описывают перенос энергии, связанный с упругими столкновениями и неупругими TR- и RR-переходами вращательной энергии. Следует отметить, что все коэффициенты переноса определяются сечениями столкновений в быстрых процессах, которыми в данном случае являются упругие столкновения и переходы вращательной энергии, а релаксационное давление зависит также от сечений столкновений в медленных процессах колебательной и химической релаксации. Следовательно, в приближении поуровневой кинетики переходы колебательной энергии не дают вклада в теплопроводность. Перенос колебательной энергии в данном приближении происходит вследствие диффузии колебательно-возбужденных молекул и описывается, в частности, введением независимых коэффициентов диффузии для каждого колебательного уровня.

Анализируя выражения (2.48), (2.50), (2.27), можно отметить, что поток энергии и скорости диффузии содержат не только градиенты

температуры и концентраций атомарных компонентов, но также градиенты заселенностей всех колебательных уровней. Этим  $\mathbf{V}_{ci}$  и  $\mathbf{q}$  в поуровневом приближении отличаются от скорости диффузии и теплового потока во всех известных формулах, полученных в околоравновесном приближении для нереагирующей или реагирующей смеси газов, а также на основании тех или иных квазистационарных распределений молекул по колебательным уровням. Сравнение потоковых членов в многотемпературных и однотемпературных (химически равновесных и неравновесных) приближениях с выражениями (2.48), (2.50) проводится в главах 3, 4.

Итак, в приближении поуровневой кинетики функция распределения в каждом приближении определяется через заселенности колебательных уровней молекул, плотности атомарных компонентов, макроскопическую скорость и температуру газа. Функции распределения в нулевом и первом приближениях (2.4) и (2.30) описывают соответственно равновесное и слабонеравновесное распределения по скоростям и вращательным уровням, в то время как распределение по колебательным и химическим сортам может быть существенно неравновесным. Уравнения для макропараметров  $n_{ci}(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ ,  $T(\mathbf{r}, t)$  в нулевом и первом приближениях представляют собой уравнения сохранения импульса и полной энергии и уравнения поуровневой колебательной и химической кинетики соответственно в приближении идеального и вязкого газа. Потоковые члены в уравнениях переноса выражаются через градиенты температуры, заселенностей колебательных уровней и плотностей атомарных компонентов, а коэффициенты переноса определяются посредством решения линейных интегральных уравнений, содержащих оператор быстрых процессов. Алгоритмы для вычисления коэффициентов переноса даны в главе 5.

В главах 7–9 приведены результаты, полученные на основе применения изложенного подхода к конкретным задачам неравновесной газодинамики.

## § 2.5. Релаксационные члены

Для окончательного замыкания системы уравнений (2.16)–(2.18) необходимо, кроме представления потоковых членов, выразить через макропараметры и релаксационные члены  $R_{ci}$  в уравнениях (2.16). Также, как при рассмотрении потоковых членов, ограничимся нулевым и первым приближениями функции распределения. Подставим функцию распределения первого приближения  $f_{cij} = f_{cij}^{(0)}(1 + \varphi_{cij})$  в формулы (2.19) для релаксационных членов  $R_{ci}$ . В результате, учитывая выражения (2.4), (2.5) и (2.30) для  $f_{cij}^{(0)}$  и  $f_{cij}^{(1)}$ , получаем следующие



выражения для  $R_{ci}$ :

$$R_{ci}^{\text{vibr}} = \sum_{dk i' k'} \left( n_{ci'} n_{dk'} k_{c, i' i}^{d, k' k} - n_{ci} n_{dk} k_{c, ii'}^{d, kk'} \right), \quad (2.52)$$

$$R_{ci}^{\text{react}} = R_{ci}^{2 \rightleftharpoons 2} + R_{ci}^{2 \rightleftharpoons 3},$$

$$R_{ci}^{2 \rightleftharpoons 2} = \sum_{dc' d'} \sum_{ki' k'} \left( n_{c' i'} n_{d' k'} k_{c' i', ci}^{d' k', dk} - n_{ci} n_{dk} k_{ci, c' i'}^{dk, d' k'} \right), \quad (2.53)$$

$$R_{ci}^{2 \rightleftharpoons 3} = \sum_{dk} n_{dk} \left( n_{c'} n_{f'} k_{\text{rec}, ci}^{dk} - n_{ci} k_{ci, \text{diss}}^{dk} \right). \quad (2.54)$$

Здесь введены коэффициенты скорости энергообмена:

$$A_{ci} + A_{dk} \rightleftharpoons A_{ci'} + A_{dk'}, \quad (2.55)$$

обменных химических реакций:

$$A_{ci} + A_{dk} \rightleftharpoons A_{c' i'} + A_{d' k'} \quad (2.56)$$

и реакций диссоциации–рекомбинации:

$$A_{ci} + A_{dk} \rightleftharpoons A_{c'} + A_{f'} + A_{dk}. \quad (2.57)$$

Коэффициенты скорости прямых реакций (2.55)–(2.57) (при столкновении частиц  $A_{ci}$  и  $A_{dk}$ ) обозначены соответственно  $k_{c, ii'}^{d, kk'}$ ,  $k_{ci, c' i'}^{dk, d' k'}$ ,  $k_{ci, \text{diss}}^{dk}$ , коэффициент скорости рекомбинации —  $k_{\text{rec}, ci}^{dk}$ . Заметим, что если  $k' = k$ , то уравнение (2.55) описывает VT(TV)-переходы молекулы  $A_{ci}$  при столкновении с молекулой  $A_{dk}$

$$A_{ci} + A_{dk} \rightleftharpoons A_{ci'} + A_{dk},$$

с коэффициентом скорости прямого перехода  $k_{c, ii'}^{dk}$ . Если  $d$  — атомарный сорт, то реакция (2.55) имеет вид

$$A_{ci} + A_d \rightleftharpoons A_{ci'} + A_d,$$

а соответствующий коэффициент скорости прямого перехода —  $k_{c, ii'}^d$ .

В случае если  $k \neq k'$ , то реакция (2.55) описывает VV<sub>1</sub>-обмен колебательной энергией между молекулами одного и того же сорта при  $c = d$  и VV<sub>2</sub>-обмен между молекулами разных сортов при  $c \neq d$ . Заметим, что VV<sub>1</sub>- и VV<sub>2</sub>-обмены колебательной энергией обычно сопровождаются переходом части колебательной энергии в поступательную и вращательную, поэтому иногда их называют VVT- и VVR-переходами соответственно. Как уже отмечалось ранее, одновременный обмен энергией трех видов при одном столкновении является менее вероятным и обычно не учитывается при записи кинетических уравнений.

В реакциях диссоциации и рекомбинации (2.57) частица  $A_{dk}$  также может быть молекулой или атомом, и соответственно вводятся разные коэффициенты скорости диссоциации:  $k_{\text{rec}, ci}^{dk}$ ,  $k_{\text{rec}, ci}^d$ . Напомним, что

здесь рассматривается диссоциация только двухатомных молекул, поэтому в результате диссоциации образуются только атомы и рекомбинируют только атомы. Кроме того, предполагается, что энергетическое состояние молекулы, играющей роль партнера в реакции (2.57), не меняется.

Запишем выражения для скорости указанных процессов с учетом вида функции распределения в нулевом и первом приближениях. Сна-

чала рассмотрим коэффициенты скорости обмена колебательной энергией (2.55):

$$k_{c,ii'}^{d,kk'} = \sum_{jlj'l'} \int \frac{f_{cij}^{(0)} f_{dkl}^{(0)}}{n_{ci} n_{dk}} [1 + (\varphi_{cij} + \varphi_{dkl})] g \sigma_{cd,ijkl}^{i'j'k'l'} d^2 \Omega d\mathbf{u}_d d\mathbf{u}_c. \quad (2.58)$$

Подставим в (2.58) выражения для  $f_{cij}^{(0)}$  и  $\varphi_{cij}$  из (2.4) и (2.30). Учитывая обращение в нуль интегралов от нечетных функций по полному интервалу скоростей, нетрудно убедиться, что  $k_{c,ii'}^{d,kk'}$  зависят только от функций  $F_{cij}$  и  $G_{cij}$ , входящих в уравнение (2.30) для  $f_{cij}^{(1)} = f_{cij}^{(0)} \varphi_{cij}$ . В результате получаем следующие формулы для  $k_{c,ii'}^{d,kk'}$ :

$$k_{c,ii'}^{d,kk'} = k_{c,ii'}^{d,kk'(0)}(T) + k_{c,ii'}^{d,kk'(1)}(n_{ci}, T) + \nabla \cdot \mathbf{v} k_{c,ii'}^{d,kk'(2)}(n_{ci}, T). \quad (2.59)$$

В этом выражении

$$k_{c,ii'}^{d,kk'(0)} = \frac{4\pi}{Z_{ci}^{\text{rot}} Z_{dk}^{\text{rot}}} \left( \frac{m_{cd}}{2\pi kT} \right)^{3/2} \sum_{jlj'l'} \int \exp \left( -\frac{m_{cd} g^2}{2kT} \right) \times \\ \times s_j^{ci} s_l^{dk} \exp \left( -\frac{\varepsilon_j^{ci} + \varepsilon_l^{dk}}{kT} \right) g^3 \tilde{\sigma}_{cd,ijkl}^{i'j'k'l'} dg, \quad (2.60)$$

$m_{cd}$  — приведенная масса сталкивающихся частиц,  $\tilde{\sigma}_{cd,ijkl}^{i'j'k'l'}$  — интегральное сечение неупругих столкновений, получающееся в результате интегрирования дифференциального сечения неупругого рассеяния по телесным углам, в которые попадает вектор относительной скорости до и после столкновения:

$$\tilde{\sigma}_{cd,ijkl}^{i'j'k'l'}(g) = \frac{1}{4\pi} \int \sigma_{cd,ijkl}^{i'j'k'l'}(\mathbf{g}, \Omega) d^2 \Omega d^2 \Omega'.$$

Обычно полагают, что сечение столкновения зависит лишь от модуля относительной скорости  $g$ . Тогда

$$\tilde{\sigma}_{cd,ijkl}^{i'j'k'l'}(g) = \int \sigma_{cd,ijkl}^{i'j'k'l'}(g, \Omega) d^2 \Omega.$$

Коэффициенты  $k_{c,ii'}^{d,kk'(1)}$ ,  $k_{c,ii'}^{d,kk'(2)}$  находим по формулам

$$k_{c,ii'}^{d,kk'(1)} = \sum_{jlj'l'} \int \frac{f_{cij}^{(0)} f_{dkl}^{(0)}}{n_{ci} n_{dk}} (G_{cij} + G_{dkl}) g \sigma_{cd,ijkl}^{i'j'k'l'} d^2 \Omega d\mathbf{u}_d d\mathbf{u}_c, \quad (2.61)$$

$$k_{c,ii'}^{d,kk'(2)} = \sum_{jlj'l'} \int \frac{f_{cij}^{(0)} f_{dkl}^{(0)}}{n_{ci} n_{dk}} (F_{cij} + F_{dkl}) g \sigma_{cd,ijkl}^{i'j'k'l'} d^2 \Omega d\mathbf{u}_d d\mathbf{u}_c. \quad (2.62)$$

Коэффициенты  $k_{c,ii'}^{d,kk'(0)}$  определяются распределением Максвелла—Больцмана по скоростям и вращательным уровням, в то время

как коэффициенты  $k_{c, ii'}^{d, kk'(1)}$  и  $k_{c, ii'}^{d, kk'(2)}$  учитывают отклонения от этого распределения.

Из приведенных формул видно, что в нулевом приближении коэффициенты скорости энергообмена зависят от температуры газа и совпадают с коэффициентами скорости, обычно вводимыми феноменологически [86, 25]. Эти коэффициенты имеют смысл числа переходов в единицу времени и могут быть выражены через вероятности переходов при одном столкновении. Для VT-обмена ( $k = k'$  или  $d$  — атом)

$$k_{c, ii'}^{d(0)} = \frac{Z_d}{n_d} P_{c, ii'}^{(d)},$$

где  $P_{c, ii'}^{(d)}$  — вероятность VT-перехода в молекуле сорта  $c$  с уровня  $i$  на уровень  $i'$  при столкновении с частицей сорта  $d$ ;  $Z_d$  — число столкновений молекул сорта  $c$  с частицами  $d$  в единицу времени.

Для VV-обмена

$$k_{c, ii'}^{d, kk'(0)} = \frac{Z_d}{n_d} Q_{c, ii'}^{d, kk'},$$

$Q_{c, ii'}^{d, kk'}$  — вероятность VV-обмена (2.55).

Обычно в теории релаксационных процессов и при решении задач неравновесной газодинамики используются коэффициенты скорости переходов и реакций в нулевом приближении, соответствующем максвелл-больцмановскому распределению по скоростям и вращательным уровням. Аналитические методы расчета вероятностей переходов колебательной энергии в этом приближении подробно рассмотрены в работах [86, 25]. Приближенные формулы, аппроксимирующие результаты численного решения задачи о динамике столкновений для различных газов, даны в [139]. Выражения для коэффициентов скорости переходов, полученные на основе разных моделей, можно найти в [91]. Представления для коэффициентов скорости переходов колебательной энергии, рекомендуемые разными авторами, кратко анализируются в главе 6.

Коэффициенты скорости энергообмена в первом приближении зависят не только от температуры, но и от заселенностей колебательных уровней и, кроме того, содержат член, пропорциональный  $\nabla \cdot \mathbf{v}$ . Очевидно, что в пространственно однородном газе с быстрыми и медленными процессами добавка к коэффициентам скорости в первом приближении содержит лишь первый член. Кроме того, член, содержащий  $\nabla \cdot \mathbf{v}$ , обращается в нуль, если все неравновесные процессы в потоке газа происходят на временах порядка макроскопического времени  $\theta$ , а к быстрому процессу относятся только упругие столкновения. Это имеет место в случае замедленной вращательной релаксации, например, в смеси легких молекул.

Очевидно, что формулы (2.60)–(2.62) упрощаются для VT-переходов, при которых частица  $A_{dk}$  является атомом или  $k' = k$ . В частности, при столкновении с атомом

$$k_{c, ii'}^{d(0)} = \frac{4\pi}{Z_{ci}^{\text{rot}}} \left( \frac{m_{cd}}{2\pi kT} \right)^{3/2} \sum_{jj'} \int \exp \left( -\frac{m_{cd}g^2}{2kT} \right) \times \\ \times s_j^{ci} \exp \left( -\frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT} \right) g^3 \tilde{\sigma}_{cd, ij}^{i'j'} dg, \quad (2.63)$$

$$k_{c, ii'}^{d(1)} = \sum_{jj'} \int \frac{f_{cij}^{(0)} f_d^{(0)}}{n_{ci} n_d} (G_{cij} + G_d) g \sigma_{cd, ij}^{i'j'} d^2 \Omega d\mathbf{u}_d d\mathbf{u}_c, \\ k_{c, ii'}^{d(2)} = \sum_{jj'} \int \frac{f_{cij}^{(0)} f_d^{(0)}}{n_{ci} n_d} (F_{cij} + F_d) g \sigma_{cd, ij}^{i'j'} d^2 \Omega d\mathbf{u}_d d\mathbf{u}_c.$$

Аналогично записываются формулы для коэффициентов скорости химических реакций:

$$k_{(\gamma)} = k_{(\gamma)}^{(0)}(T) + k_{(\gamma)}^{(1)}(n_{ci}, T) + \nabla \cdot \mathbf{v} k_{(\gamma)}^{(2)}(n_{ci}, T), \quad (2.64)$$

где через  $k_{(\gamma)}$  при  $\gamma = 1, 2, 3$  обозначены соответственно коэффициенты скорости обменных реакций, рекомбинации и диссоциации  $k_{ci, c'i'}^{dk, d'k'}$ ,  $k_{\text{rec}, ci}^{dk}$  и  $k_{ci, \text{diss}}^{dk}$ .

Теперь запишем выражения для коэффициентов скорости химических реакций в нулевом и первом приближениях. Для обменных реакций получим

$$k_{ci, c'i'}^{dk, d'k'(0)} = \frac{4\pi}{Z_{ci}^{\text{rot}} Z_{dk}^{\text{rot}}} \left( \frac{m_{cd}}{2\pi kT} \right)^{3/2} \sum_{jlj'l'} \int \exp \left( -\frac{m_{cd}g^2}{2kT} \right) \times \\ \times s_j^{ci} s_l^{dk} \exp \left( -\frac{\varepsilon_j^{ci} + \varepsilon_l^{dk}}{kT} \right) g^3 \tilde{\sigma}_{cd, ijkl}^{c'd', i'j'k'l'} dg, \quad (2.65)$$

$$k_{ci, c'i'}^{dk, d'k'(1)} = \sum_{jlj'l'} \int \frac{f_{cij}^{(0)} f_{dkl}^{(0)}}{n_{ci} n_{dk}} (G_{cij} + G_{dkl}) g \sigma_{cd, ijkl}^{c'd', i'j'k'l'} d^2 \Omega d\mathbf{u}_d d\mathbf{u}_c, \quad (2.66)$$

$$k_{ci, c'i'}^{dk, d'k'(2)} = \sum_{jlj'l'} \int \frac{f_{cij}^{(0)} f_{dkl}^{(0)}}{n_{ci} n_{dk}} (F_{cij} + F_{dkl}) g \sigma_{cd, ijkl}^{c'd', i'j'k'l'} d^2 \Omega d\mathbf{u}_d d\mathbf{u}_c. \quad (2.67)$$

Здесь  $\tilde{\sigma}_{cd, ijkl}^{c'd', i'j'k'l'}$  — интегральное сечение столкновения, приводящего к бимолекулярной химической реакции.

Коэффициенты скорости рекомбинации в нулевом приближении можно представить в виде

$$k_{\text{rec}, ci}^{dk(0)} = k_{\text{rec}, ci}^{d(0)} = \frac{(m_{c'} m_{f'} m_d)^{3/2}}{(2\pi kT)^{9/2}} \sum_j \int \sigma_{c'f'd}^{\text{rec}, cij}(\mathbf{u}_{c'}, \mathbf{u}_{f'}, \mathbf{u}'_d, \mathbf{u}_c, \mathbf{u}_d) \times \\ \times \exp\left(-\frac{m_{c'} u_{c'}^2 + m_{f'} u_{f'}^2 + m_d u_d'^2}{2kT}\right) d\mathbf{u}_{c'} d\mathbf{u}_{f'} d\mathbf{u}'_d d\mathbf{u}_c d\mathbf{u}_d. \quad (2.68)$$

В первом приближении получаем

$$k_{\text{rec}, ci}^{dk(1)} = \sum_{jl} \int \frac{f_{c'}^{(0)} f_{f'}^{(0)} f_{dkl}^{(0)}}{n_{c'} n_{f'} n_{dk}} (G_{c'} + G_{f'} + G_{dkl}) \times \\ \times \sigma_{c'f'd}^{\text{rec}, cij} d\mathbf{u}_{c'} d\mathbf{u}_{f'} d\mathbf{u}'_d d\mathbf{u}_c d\mathbf{u}_d, \quad (2.69)$$

$$k_{\text{rec}, ci}^{dk(2)} = \sum_{jl} \int \frac{f_{c'}^{(0)} f_{f'}^{(0)} f_{dkl}^{(0)}}{n_{c'} n_{f'} n_{dk}} (F_{c'} + F_{f'} + F_{dkl}) \times \\ \times \sigma_{c'f'd}^{\text{rec}, cij} d\mathbf{u}_{c'} d\mathbf{u}_{f'} d\mathbf{u}'_d d\mathbf{u}_c d\mathbf{u}_d. \quad (2.70)$$

Коэффициенты скорости диссоциации в нулевом приближении имеют вид [222, 71, 197]

$$k_{ci, \text{diss}}^{dk(0)} = k_{ci, \text{diss}}^{d(0)} = \frac{4\pi}{Z_{ci}^{\text{rot}}} \left(\frac{m_{cd}}{2\pi kT}\right)^{3/2} \sum_j \int \exp\left(-\frac{m_{cd} g^2}{2kT}\right) \times \\ \times s_j^{ci} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT}\right) g^3 \tilde{\sigma}_{cij, d}^{\text{diss}} dg, \quad (2.71)$$

где интегральное сечение реакции диссоциации дано соотношением

$$\tilde{\sigma}_{cij, d}^{\text{diss}} = \int \sigma_{cij, d}^{\text{diss}}(g, \mathbf{u}_{c'}, \mathbf{u}_{f'}, \mathbf{u}'_d) d\mathbf{u}_{c'} d\mathbf{u}_{f'} d\mathbf{u}'_d.$$

В первом приближении

$$k_{ci, \text{diss}}^{dk(1)} = \sum_{jl} \int \frac{f_{cij}^{(0)} f_{dkl}^{(0)}}{n_{ci} n_{dk}} (G_{cij} + G_{dkl}) \sigma_{cij, d}^{\text{diss}} d\mathbf{u}_c d\mathbf{u}_d d\mathbf{u}_{c'} d\mathbf{u}_{f'} d\mathbf{u}'_d, \quad (2.72)$$

$$k_{ci, \text{diss}}^{dk(2)} = \sum_{jl} \int \frac{f_{cij}^{(0)} f_{dkl}^{(0)}}{n_{ci} n_{dk}} (F_{cij} + F_{dkl}) \sigma_{cij, d}^{\text{diss}} d\mathbf{u}_c d\mathbf{u}_d d\mathbf{u}_{c'} d\mathbf{u}_{f'} d\mathbf{u}'_d. \quad (2.73)$$

Поскольку предполагается, что сечения столкновений с диссоциацией  $\sigma_{cij, d}^{\text{diss}}$  и рекомбинацией  $\sigma_{c'f'd}^{\text{rec}, cij}$  не зависят от колебательного уровня  $k$  партнера  $A_{dk}$  в реакции (2.57), коэффициенты скорости диссоциации и рекомбинации в нулевом приближении также не зависят от  $k$ :

$$k_{ci, \text{diss}}^{dk(0)} = k_{ci, \text{diss}}^{d(0)}, \quad k_{\text{rec}, ci}^{dk(0)} = k_{\text{rec}, ci}^{d(0)}.$$

Соотношения, связывающие коэффициенты скорости прямых и обратных процессов, происходящих при столкновениях, следуют из соотношений детального баланса (1.31)–(1.33) после их осреднения с учетом максвелл-больцмановского распределения по скоростям и вращательным энергиям [70, 71, 159, 197, 161]. Для коэффициентов скорости переходов колебательной энергии справедливо соотношение

$$k_{c,i'i}^{d,k'k(0)} = k_{c,ii'}^{d,kk'(0)} \frac{s_i^c s_k^d}{s_{i'}^c s_{k'}^d} \frac{Z_{ci}^{\text{rot}} Z_{dk}^{\text{rot}}}{Z_{ci'}^{\text{rot}} Z_{dk'}^{\text{rot}}} \exp\left(\frac{\varepsilon_{i'}^c + \varepsilon_{k'}^d - \varepsilon_i^c - \varepsilon_k^d}{kT}\right), \quad (2.74)$$

$s_i^c$  — колебательный статистический вес. Аналогично для химически реактивных столкновений (2.56) и (2.57)

$$k_{c'i',ci}^{d'k',dk(0)} = k_{ci,c'i'}^{dk,d'k'(0)} \frac{s_i^c s_k^d}{s_{i'}^c s_{k'}^d} \left(\frac{m_c m_d}{m_{c'} m_{d'}}\right)^{3/2} \frac{Z_{ci}^{\text{rot}} Z_{dk}^{\text{rot}}}{Z_{c'i'}^{\text{rot}} Z_{d'k'}^{\text{rot}}} \times \\ \times \exp\left(\frac{\varepsilon_{i'}^{c'} + \varepsilon_{k'}^{d'} - \varepsilon_i^c - \varepsilon_k^d}{kT}\right) \exp\left(\frac{D_c + D_d - D_{c'} - D_{d'}}{kT}\right), \quad (2.75)$$

$$k_{\text{rec},ci}^{d(0)} = k_{ci,\text{diss}}^{d(0)} s_i^c \left(\frac{m_c}{m_{c'} m_{f'}}\right)^{3/2} h^3 (2\pi kT)^{-3/2} Z_{ci}^{\text{rot}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c - D_c}{kT}\right). \quad (2.76)$$

В последней формуле  $m_c = m_{c'} + m_{f'}$ .

Для двухатомных молекул обычно  $s_i^c = 1$ . Кроме того, для модели жесткого ротатора вращательная статистическая сумма не зависит от номера колебательного уровня  $Z_{ci}^{\text{rot}} = Z_c^{\text{rot}}$ . В этом случае отношения коэффициентов скорости прямых и обратных реакций имеют вид

$$K_{c,i'i}^{d,k'k(0)} = \frac{k_{c,i'i}^{d,k'k(0)}}{k_{c,ii'}^{d,kk'(0)}} = \exp\left(\frac{\varepsilon_{i'}^c + \varepsilon_{k'}^d - \varepsilon_i^c - \varepsilon_k^d}{kT}\right), \quad (2.77)$$

$$K_{c'i',ci}^{d'k',dk(0)} = \frac{k_{c'i',ci}^{d'k',dk(0)}}{k_{ci,c'i'}^{dk,d'k'(0)}} = \left(\frac{m_c m_d}{m_{c'} m_{d'}}\right)^{3/2} \frac{Z_c^{\text{rot}} Z_d^{\text{rot}}}{Z_{c'}^{\text{rot}} Z_{d'}^{\text{rot}}} \times \\ \times \exp\left(\frac{\varepsilon_{i'}^{c'} + \varepsilon_{k'}^{d'} - \varepsilon_i^c - \varepsilon_k^d}{kT}\right) \exp\left(\frac{D_c + D_d - D_{c'} - D_{d'}}{kT}\right), \quad (2.78)$$

$$K_{\text{rec-diss},ci}^{d(0)} = \frac{k_{\text{rec},ci}^{d(0)}}{k_{ci,\text{diss}}^{d(0)}} = \left(\frac{m_c}{m_{c'} m_{f'}}\right)^{3/2} h^3 (2\pi kT)^{-3/2} \times \\ \times Z_c^{\text{rot}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c - D_c}{kT}\right). \quad (2.79)$$

Формулы (2.74), (2.75) и соответственно (2.77) и (2.78) упрощаются, если партнером по столкновению является атом. Формулы (2.74) и (2.77) имеют более простой вид и при столкновении двух молекул, если состояние молекулы-партнера не меняется в результате соударения.

### Глава 3

## Многотемпературные модели в теории процессов переноса и релаксации

Подход, изложенный в предыдущей главе, позволяет построить наиболее строгую модель динамики реагирующих газов при сильной колебательной и химической неравновесности, так как дает возможность учитывать поуровневую колебательную и химическую кинетику при определении газодинамических параметров потока. Однако практическая реализация такого подхода вызывает серьезные трудности. Отметим две наиболее важные из них. Во-первых, решение системы уравнений гидродинамики совместно с уравнениями поуровневой кинетики требует рассмотрения большого числа уравнений для заселенностей колебательных уровней всех молекулярных компонентов смеси, что связано с большими затратами машинного времени. Более того, при моделировании течений вязких газов в приближении Навье—Стокса на каждом шаге численного интегрирования необходим расчет большого числа коэффициентов переноса, в частности, коэффициентов диффузии, различных для разных уровней, что еще более усложняет исследование конкретных течений.

Вторая принципиальная трудность состоит в том, что для решения полной системы макроскопических уравнений в поуровневом приближении необходимо знание коэффициентов скорости всех переходов колебательной энергии и коэффициентов скорости химических реакций, зависящих от температуры газа и колебательных уровней реагентов и продуктов реакций. Экспериментальные и теоретические данные относительно таких коэффициентов, и тем более относительно сечений неупругого взаимодействия, весьма ограничены. В связи с этим представляют практический интерес более простые модели, основанные на квазистационарных распределениях. При использовании таких моделей заселенности колебательных уровней выражаются через небольшое число макропараметров, вследствие чего неравновесная кинетика описывается с помощью меньшего числа уравнений, чем в поуровневом приближении. Обычно применяемое бальцмановское распределение с



колебательной температурой, отличной от температуры газа, оказывается необоснованным при сильном колебательном возбуждении, так как оно верно лишь для модели гармонического осциллятора, реально описывающей только нижние колебательные состояния. В настоящей главе из кинетических уравнений выводятся небольшие расщепления, учитывающие аангармоничность колебаний и справедливые в условиях сильного колебательного возбуждения. На основе этих распределений строится теория процессов переноса и релаксации.

### § 3.1. Обобщенное распределение Тринора для смеси газов

Из экспериментов известно [25], что в колебательно-возбужденном газе близкий к резонансному обмен колебательной энергией между молекулами одного и того же сорта происходит значительно быстрее, чем нерезонансный обмен колебательной энергией при столкновении молекул разных сортов, переходы колебательной энергии в другие виды энергии и химические реакции. При этом выполняется следующее условие для характерных времен релаксации:

$$\tau_{\text{el}} \lesssim \tau_{\text{rot}} < \tau_{\text{VV}_1} \ll \tau_{\text{VV}_2} < \tau_{\text{TRV}} < \tau_{\text{react}} \sim \theta, \quad (3.1)$$

$\tau_{\text{VV}_1}$  — среднее время между столкновениями молекул одного сорта, приводящими к обмену колебательной энергией;  $\tau_{\text{VV}_2}$  — среднее время между столкновениями молекул разных химических сортов, при которых они обмениваются колебательной энергией.

Будем рассматривать течение многокомпонентной реагирующей смеси газов при условии (3.1). В этом случае в кинетических уравнениях для функции распределения (1.38) оператор быстрых процессов кроме упругих столкновений и столкновений с переходами вращательной энергии описывает также  $\text{VV}_1$ -переходы колебательной энергии между молекулами одного и того же химического сорта:

$$J_{cij}^{\text{rap}} = J_{cij}^{\text{el}} + J_{cij}^{\text{rot}} + J_{cij}^{\text{VV}_1}. \quad (3.2)$$

Оператор  $J_{cij}^{\text{sl}}$  включает в себя операторы  $\text{VV}_2$ -обмена между молекулами разных сортов, а также операторы, описывающие переход колебательной энергии в поступательную и вращательную ( $J_{cij}^{\text{TRV}}$ ) и химические реакции ( $J_{cij}^{\text{react}}$ ):

$$J_{cij}^{\text{sl}} = J_{cij}^{\text{VV}_2} + J_{cij}^{\text{TRV}} + J_{cij}^{\text{react}}. \quad (3.3)$$

Для решения уравнений (1.38) с операторами столкновений (3.2) и (3.3) функция распределения раскладывается в обобщенный ряд Энскога—Чепмена по малому параметру  $\varepsilon = \tau_{\text{VV}_1}/\theta$ . В нулевом при-

ближении имеем следующее уравнение для функции распределения:

$$J_{cij}^{\text{el}(0)} + J_{cij}^{\text{rot}(0)} + J_{cij}^{\text{VV}_1(0)} = 0. \quad (3.4)$$

Решение этих уравнений определяется аддитивными инвариантами столкновений быстрого процесса. Кроме инвариантов

$$\psi_{cij}^{(\nu)} = m_c u_{c\nu}, \quad \nu = 1, 2, 3, \quad \psi_{cij}^{(4)} = m_c u_c^2 / 2 + \varepsilon_j^{ci} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c,$$

сохраняющихся при любых столкновениях, в рассматриваемых условиях существуют дополнительные независимые инварианты наиболее частых столкновений:

$$\psi_{cij}^{(\mu+4)} = i_c, \quad \mu = 1, \dots, L_m,$$

$L_m$  — число молекулярных сортов,  $i_c$  — число колебательных квантов в молекулярном сорте  $c$ , и

$$\psi_{cij}^{(\lambda+L_m+4)} = a_c, \quad \lambda = 1, \dots, L,$$

где  $a_c$  — любые величины, не зависящие от скорости, колебательного  $i$  и вращательного  $j$  уровней и произвольно зависящие от химического сорта  $c$  частицы.

Инварианты  $\psi_{cij} = i_c$  отражают важную особенность столкновений молекул одного и того же химического сорта с  $\text{VV}_1$ -обменом колебательной энергией: при таких столкновениях сохраняется общее число колебательных квантов в системе сталкивающихся частиц. Существование этого инварианта при  $\text{VV}$ -обмене колебательными квантами в однокомпонентном газе было впервые отмечено в работе [271]. На основании данных относительно вероятностей переходов колебательной энергии было замечено, что в однокомпонентном газе более вероятными являются столкновения с близким к резонансному обмену колебательной энергией между молекулами. При таком столкновении колебательная энергия не сохраняется вследствие дефекта резонанса, вызванного неэквидистантностью колебательных уровней реальных молекул:

$$\varepsilon_i + \varepsilon_k = \varepsilon_{i'} + \varepsilon_{k'} + \Delta\varepsilon,$$

$\Delta\varepsilon$  — дефект резонанса. Однако при этих столкновениях сохраняется число колебательных квантов в системе сталкивающихся частиц, так как с наибольшей вероятностью происходит одноквантовый обмен колебательной энергией:

$$\varepsilon_i + \varepsilon_k = \varepsilon_{i\pm 1} + \varepsilon_{k\mp 1} + \Delta\varepsilon,$$

при этом

$$i + k = (i \pm 1) + (k \mp 1). \quad (3.5)$$

Число квантов сохраняется и при обмене несколькими квантами:

$$i + k = (i \pm m) + (k \mp m), \quad m > 1. \quad (3.6)$$

С учетом сохранения числа квантов при VV-обмене в работе [271] было получено неравновесное квазистационарное решение уравнений баланса заселенностей колебательных уровней. Это решение получило название распределения Тринора. Если ограничиться рассмотрением спектра гармонического осциллятора, то дефект резонанса при VV-обмене равен нулю, и аддитивным инвариантом является колебательная энергия  $\varepsilon_i^c$ . Тогда распределение Тринора переходит в неравновесное распределение Больцмана с колебательной температурой, отличной от температуры газа.

В смеси газов при VV<sub>1</sub>-обмене колебательной энергией молекул одного химического сорта сохраняется число колебательных квантов этого сорта, и для каждого сорта  $c$  выполняются условия (3.5), (3.6):

$$i_c + k_c = (i_c \pm m_c) + (k_c \mp m_c), \quad m_c \geq 1.$$

Существование инвариантов  $\psi_{cij} = a_c$  объясняется тем, что в быстром процессе при условии (3.1) химические реакции, относящиеся к медленным процессам, остаются замороженными.

Записывая уравнения (3.4) в форме (1.53) и учитывая систему аддитивных инвариантов, получаем решения этих уравнений в виде

$$f_{cij}^{(0)} = \left( \frac{m_c}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{n_c}{Z_c^{\text{int}}} s_{ij}^c \exp \left( -\frac{m_c c_c^2}{2kT} - \frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT} - \frac{\varepsilon_i^c}{kT} - \vartheta_c i_c \right). \quad (3.7)$$

Здесь  $Z_c^{\text{int}}$  — неравновесная статистическая сумма по внутренним степеням свободы:

$$Z_c^{\text{int}} = \sum_{ij} s_{ij}^c \exp \left( -\frac{\varepsilon_{ij}^c}{kT} - \vartheta_c i_c \right).$$

Если считать, что вращательная энергия не зависит от колебательного состояния молекулы (модель жесткого ротатора), то  $s_{ij}^c = s_i^c s_j^c$ , и статистическая сумма обладает свойством мультипликативности:

$$Z_c^{\text{int}} = Z_c^{\text{rot}} Z_c^{\text{vibr}}, \quad (3.8)$$

где  $Z_c^{\text{rot}}$  описывается формулой (2.7), а  $Z_c^{\text{vibr}}$  — неравновесная колебательная статистическая сумма для молекул сорта  $c$ :

$$Z_c^{\text{vibr}} = \sum_i s_i^c \exp \left( -\frac{\varepsilon_i^c}{kT} - \vartheta_c i_c \right). \quad (3.9)$$

Функции (3.7) описывают равновесное максвелл-больцмановское распределение молекул газа по скоростям и уровням вращательной энергии и неравновесное распределение по колебательным уровням

и химическим сортам. Для заселенностей колебательных уровней из (3.7) получаем

$$n_{ci} = \frac{n_c}{Z_c^{\text{vibr}}} s_i^c \exp \left( -\frac{\varepsilon_i^c}{kT} - \vartheta_c i_c \right), \quad (3.10)$$

или

$$n_{ci} = n_{c0} \frac{s_i^c}{s_0^c} \exp \left( -\frac{\varepsilon_i^c - \varepsilon_0^c}{kT} - \vartheta_c i_c \right). \quad (3.11)$$

Функция распределения определяется макропараметрами  $n_c$ ,  $\mathbf{v}$ ,  $T$  и  $\vartheta_c$ . Дополнительный параметр  $\vartheta_c$  связан с дополнительным аддитивным инвариантом  $i_c$  и вводится с помощью среднего числа колебательных квантов  $W_c$  в молекулах сорта  $c$ :

$$\rho_c W_c = \sum_{ij} i_c \int f_{cij} d\mathbf{u}_c.$$

Далее для простоты обозначений индекс “ $c$ ” при номере колебательного уровня  $i_c$  опускаем. По аналогии с однокомпонентным газом [271] можно ввести температуру первого колебательного уровня  $T_1^c$  для каждого молекулярного сорта  $c$ . Положим

$$\frac{n_{c1}}{n_{c0}} = \frac{s_1^c}{s_0^c} \exp \left( -\frac{\varepsilon_1^c - \varepsilon_0^c}{kT_1^c} \right).$$

Тогда, записывая (3.11) при  $i = 1$  и сравнивая с последним выражением, получаем

$$\vartheta_c = \frac{\varepsilon_1^c - \varepsilon_0^c}{k} \left( \frac{1}{T_1^c} - \frac{1}{T} \right). \quad (3.12)$$

Далее в этой главе колебательная энергия  $\varepsilon_i^c$  и энергия первого уровня  $\varepsilon_1^c$  сорта  $c$  отсчитываются от энергии нулевого уровня по формулам (1.5), (1.6). С учетом формул (1.5), (3.12) выражение (3.9) для колебательной статистической суммы  $Z_c^{\text{vibr}}$  принимает вид

$$Z_c^{\text{vibr}} = Z_c^{\text{vibr}}(T, T_1^c) = \sum_i s_i^c \exp \left( -\frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} - \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c} \right). \quad (3.13)$$

Выражение (3.10) для заселенностей колебательных уровней молекул сорта  $c$  можно переписать в виде

$$n_{ci} = \frac{n_c}{Z_c^{\text{vibr}}(T, T_1^c)} s_i^c \exp \left( -\frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} - \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c} \right). \quad (3.14)$$

Зависимость  $n_{ci}$  от двух температур ( $T$  и  $T_1^c$ ) объясняется тем, что в быстром процессе поступательно-вращательные и колебательные степени свободы не являются изолированными вследствие нерезонансного характера  $VV_1$ -обмена.

Формула (3.14) дает неравновесное квазистационарное распределение Тринора [271] в многокомпонентной смеси газов. Следует отметить, что, как и в однокомпонентном газе, распределение (3.14) правильно описывает заселенности только нижних уровней  $i_c \leq i_{c*}$ , где  $i_{c*}$  соответствует минимуму функции  $n_{ci}$ . Это объясняется тем, что дополнительный аддитивный инвариант  $\psi_{cij} = i_c$  существует только на уровнях  $i_c \leq i_{c*}$ . При столкновениях молекул, находящихся на более высоких уровнях  $i_c > i_{c*}$ , вероятности VV<sub>1</sub>-обмена сравнимы с вероятностями VV<sub>2</sub>-обмена и VT-переходов колебательной энергии. Величину  $i_{c*}$  находят из соотношения

$$\left. \frac{\partial n_{ci}}{\partial i} \right|_{i_{c*}} = 0.$$

Она равна [25]

$$i_{c*} = \frac{\varepsilon_1^c}{2\alpha_c h \nu_c} \frac{T}{T_1^c} + \frac{1}{2}. \quad (3.15)$$

При высоких температурах газа, если  $T \gg T_1^c$ , уровень  $i_{c*}$  оказывается близким к последнему колебательному уровню  $i_c = L_c$ , значение которого можно найти, приравняв колебательную энергию  $\varepsilon_{L_c}^c$  к энергии диссоциации молекул  $D_c$ . Следовательно, при  $T \gg T_1^c$  распределение Тринора справедливо практически для всей совокупности колебательных уровней.

Для сильно возбужденного газа с большим запасом колебательной энергии ( $T_1^c \gg T$ ) минимум распределения Тринора расположен достаточно низко, а его возрастающая ветвь физически не может быть реализована. В этом случае необходимо учитывать различные механизмы релаксации на разных группах колебательных уровней. Неравновесные колебательные распределения, учитывающие этот эффект, были получены для однокомпонентного газа в работах [24, 25, 23, 203, 52, 53] и будут рассмотрены в § 3.7.

В условиях, при которых ангармоничностью колебаний можно пренебречь, распределение (3.14) переходит в неравновесное больцмановское распределение с колебательной температурой молекулярных компонентов  $T_v^c = T_1^c$ , отличающейся от температуры газа  $T$ :

$$n_{ci} = \frac{n_c}{Z_c^{\text{vibr}}} s_i^c \exp \left( -\frac{\varepsilon_i^c}{kT_1^c} \right), \quad (3.16)$$

колебательная статистическая сумма имеет вид

$$Z_c^{\text{vibr}} = Z_c^{\text{vibr}}(T_1^c) = \sum_i s_i^c \exp \left( -\frac{\varepsilon_i^c}{kT_1^c} \right). \quad (3.17)$$

В (3.16), (3.17)  $\varepsilon_i^c = i\varepsilon_1^c = i\hbar c\omega_c^c = i\hbar\nu_c$ . Если считать число уровней бесконечным, то колебательная энергия единицы массы  $E_{\text{vibr},c}$  дается

формулой (1.25), в которую вместо температуры газа  $T$  входит колебательная температура компонента  $c$   $T_v^c$ .

В термически равновесном случае колебательные температуры всех компонентов равны температуре газа:  $T_1^c = T$ , и распределение Тринора (3.14) сводится к однотемпературному распределению:

$$n_{ci} = \frac{n_c}{Z_c^{\text{vibr}}} s_i^c \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c}{kT}\right), \quad (3.18)$$

$$Z_c^{\text{vibr}} = Z_c^{\text{vibr}}(T) = \sum_i s_i^c \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c}{kT}\right). \quad (3.19)$$

На рис. 3.1 распределение Тринора (3.14) (1) сравнивается с неравновесным больцмановским распределением (3.16) с колебательной тем-

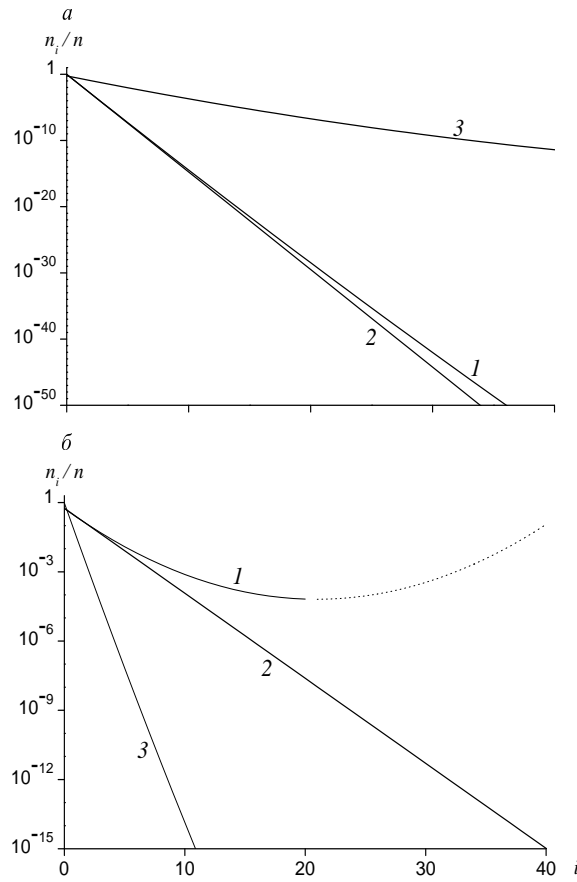


Рис. 3.1. Заселенности колебательных уровней в молекулярном азоте  $N_2$ .

пературой  $T_1$  (2) и равновесным больцмановским распределением (3.18) с температурой  $T$  (3). Распределения рассчитывались в молекулярном азоте при температуре  $T = 4000$ ,  $T_1 = 1000$  К (рис. 3.1,а) и  $T = 1000$ ,  $T_1 = 4000$  К (рис. 3.1,б). В обоих случаях равновесное больцмановское распределение сильно отличается от неравновесных, при  $T_1/T < 1$  оно лежит существенно выше, а при  $T_1/T > 1$  — значительно ниже неравновесных распределений. В случае  $T_1/T < 1$ , когда колебательная энергия меньше поступательной, неравновесные распределения Тринора и Больцмана сближаются, а при большом запасе колебательной энергии ( $T_1/T > 1$ ) триноровское распределение расположено заметно выше больцмановского во всем диапазоне квантовых чисел  $i$ . Возрастающая ветвь распределения Тринора, не реализующаяся на практике, представлена пунктирной линией.

В случае если колебательные кванты всех или некоторых молекулярных компонентов смеси различаются незначительно, то для этих компонентов выполняется условие

$$\tau_{VV_1} \sim \tau_{VV_2} \ll \tau_{TRV}. \quad (3.20)$$

При таком условии соответствующие параметры  $\vartheta_c$  в уравнении (3.7) близки по значению. Тогда колебательные температуры не являются независимыми и связаны отношениями, следующими из равенства параметров  $\vartheta_c$ . В системе гармонических осцилляторов при условии (3.20), выполняющемся для всех сортов, формируется двухтемпературное квазистационарное распределение с единой колебательной температурой  $T_v^c = T_v \forall c$ . Предположение равенства колебательных температур разных компонентов удобно при практическом использовании, но пределы его применимости ограничены. Эмпирическая двухтемпературная модель для смеси реагирующих газов описана в работах [246, 247].

### § 3.2. Макропараметры и удельные теплоемкости

Функция распределения (3.7) зависит от макропараметров  $n_c(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ ,  $T(\mathbf{r}, t)$ ,  $T_1^c(\mathbf{r}, t)$ . В отличие от поуровневого приближения число определяющих макропараметров в данном случае сокращается и вместо заселенностей всех колебательных уровней  $n_{ci}$  содержит температуры  $T_1^c$  и числовые плотности  $n_c$  химических компонентов.

Запишем условия нормировки для функции распределения в рассматриваемом квазистационарном приближении. В обобщенном методе Энскога—Чепмена в условиях быстрых и медленных процессов (см. § 1.4 и 2.1) функция распределения нормируется относительно макропараметров, соответствующих аддитивным инвариантам наиболее вероятных столкновений. Причем, как и в классическом методе

Энскога—Чепмена, определяющие макропараметры не раскладываются в ряды по малому параметру, и полные макропараметры определяются уже функцией распределения нулевого приближения.

С учетом сказанного получаем условия нормировки в виде

$$\sum_{ij} \int f_{cij} d\mathbf{u}_c = \sum_{ij} \int f_{cij}^{(0)} d\mathbf{u}_c = n_c, \quad c = 1, \dots, L, \quad (3.21)$$

$$\sum_{cij} m_c \int \mathbf{u}_c f_{cij} d\mathbf{u}_c = \sum_{cij} m_c \int \mathbf{u}_c f_{cij}^{(0)} d\mathbf{u}_c = \rho \mathbf{v}, \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} \sum_{cij} \int \left( \frac{m_c c_c^2}{2} + \varepsilon_j^c + \varepsilon_i^c \right) f_{cij} d\mathbf{u}_c &= \sum_{cij} \int \left( \frac{m_c c_c^2}{2} + \varepsilon_j^c + \varepsilon_i^c \right) f_{cij}^{(0)} d\mathbf{u}_c = \\ &= \frac{3}{2} n k T + \sum_{c=1}^{L_m} \rho_c E_{\text{rot},c}(T) + \sum_{c=1}^{L_m} \rho_c E_{\text{vibr},c}(T, T_1^c), \end{aligned} \quad (3.23)$$

$$\sum_{ij} i \int f_{cij} d\mathbf{u}_c = \sum_{ij} i \int f_{cij}^{(0)} d\mathbf{u}_c = \rho_c W_c(T, T_1^c), \quad c = 1, \dots, L_m. \quad (3.24)$$

При записи условия (3.23) учтены формула (1.10) и условие (3.21).

Условия (3.23), (3.24) отличаются от условий нормировки в приближении поуровневой кинетики (2.8)–(2.11), (2.14), (2.15). Согласно условиям (2.12) и (2.14), функция распределения в приближении поуровневой кинетики нормирована не только относительно полной энергии, но также относительно поступательно-вращательной энергии (а следовательно, и колебательной энергии). Это объясняется тем, что в быстром процессе поступательно-вращательная и колебательная энергия сохраняется, а переходы поступательно-вращательной энергии в колебательную осуществляются лишь в медленном процессе. В обобщенном многотемпературном приближении (3.7) эти виды энергии не сохраняются отдельно друг от друга, так как в число быстрых процессов входит  $VV_1$ -обмен колебательными квантами с ненулевым дефектом резонанса. Поэтому функция распределения нормирована относительно суммарной энергии поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы, а также относительно общего числа колебательных квантов каждого молекулярного сорта.

Температура газа в приближении поуровневой кинетики, как уже отмечалось ранее, определяется по равновесной энергии поступательных и вращательных степеней свободы. В обобщенном многотемпературном приближении из условий нормировки (3.23), (3.24) следует, что температура газа  $T$  и температуры первых колебательных уровней компонентов  $T_1^c$  определяются совместно по суммарной энергии поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы и числу колебательных квантов в молекулярных сортах.



В системе гармонических осцилляторов условия нормировки отличаются от (3.23), (3.24). Это связано с тем, что  $VV_1$ -обмен является резонансным, и в быстром процессе одновременно сохраняются поступательно-вращательная и колебательная энергия. Температура газа определяется по поступательно-вращательной энергии, а колебательная температура  $T_v$  — по колебательной энергии.

Для модели ангармонического осциллятора колебательная энергия молекул сорта  $c$  зависит от двух температур ( $T, T_1^c$ ) и определяется выражением

$$\rho_c E_{\text{vibr},c}(T, T_1^c) = \sum_i \varepsilon_i^c n_{ci}(T, T_1^c).$$

Принимая во внимание распределение (3.14), имеем

$$E_{\text{vibr},c}(T, T_1^c) = \frac{1}{m_c Z_c^{\text{vibr}}(T, T_1^c)} \sum_i s_i^c \varepsilon_i^c \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} - \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c}\right). \quad (3.25)$$

Аналогично выражение для среднего числа колебательных квантов сорта  $c$  принимает вид

$$W_c(T, T_1^c) = \frac{1}{m_c Z_c^{\text{vibr}}(T, T_1^c)} \sum_i s_i^c i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} - \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c}\right). \quad (3.26)$$

Поскольку в неравновесных условиях полная энергия системы зависит от двух температур ( $T, T_1^c$ ), то для описания термодинамических свойств системы полезно ввести две составляющие удельной теплоемкости колебательных степеней свободы, определяя их как производные от колебательной энергии по каждой из температур  $T$  и  $T_1^c$ :

$$c_{v,c}^T(T, T_1^c) = \frac{\partial E_{\text{vibr},c}}{\partial T}, \quad (3.27)$$

$$c_{v,c}^{T_1}(T, T_1^c) = \frac{\partial E_{\text{vibr},c}}{\partial T_1^c}, \quad (3.28)$$

где колебательная энергия описывается выражением (3.25). Величины  $c_{v,c}^T, c_{v,c}^{T_1}$  будем называть неравновесными модифицированными удельными теплоемкостями колебательных степеней свободы. Для упрощения записи в обозначениях модифицированных колебательных теплоемкостей  $c_{v,c}^T, c_{v,c}^{T_1}$  вместо индекса “vibr” используется индекс “v”.

Кроме того, введем коэффициенты, связанные с числом колебательных квантов (3.26):

$$c_{w,c}^T(T, T_1^c) = \frac{\varepsilon_1^c \partial W_c}{\partial T}, \quad (3.29)$$

$$c_{w,c}^{T_1}(T, T_1^c) = \frac{\varepsilon_1^c \partial W_c}{\partial T_1^c}. \quad (3.30)$$

Эти величины можно трактовать как частичные колебательные теплоемкости, поскольку они определяются производными по температурам  $T$  и  $T_1^c$  не от полной энергии, а лишь от ее части, равной  $\varepsilon_1^c W_c$ . В отличие от полных колебательных теплоемкостей (3.27), (3.28) частичные теплоемкости (3.29), (3.30) обозначены индексом “w”. В дальнейшем индексом “w” будем обозначать параметры, связанные со средним числом колебательных квантов  $W_c$ .

Модифицированные колебательные теплоемкости, рассчитанные по формулам (3.27)–(3.30), зависят от двух температур ( $T$ ,  $T_1^c$ ) и существенно отличаются от равновесной теплоемкости, а также от колебательной составляющей теплоемкости, определенной для гармонического осциллятора. Для модели гармонического осциллятора колебательная энергия молекул сорта  $c$  не зависит от поступательной температуры  $T$ . Кроме того, колебательная энергия  $E_{\text{vibr},c}$  и среднее число колебательных квантов  $W_c$  связаны простым соотношением

$$E_{\text{vibr},c}(T_v^c) = \varepsilon_1^c W_c(T_v^c) = \frac{1}{m_c Z_c^{\text{vibr}}(T_v^c)} \sum_i s_i^c \varepsilon_i^c \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c}{kT_v^c}\right). \quad (3.31)$$

Данное соотношение позволяет интерпретировать величину  $\varepsilon_1^c W_c$  для ангармонических осцилляторов как гармоническую составляющую полной колебательной энергии  $E_{\text{vibr},c}$ .

Из равенства (3.31) следует, что в системе гармонических осцилляторов для каждого молекулярного сорта существует только одна колебательная теплоемкость  $c_{v,c}^{T_v}$ , и эта теплоемкость полностью определяется колебательной температурой  $T_v^c$ :

$$c_{v,c}^{T_v}(T_v^c) = \frac{\partial E_{\text{vibr},c}}{\partial T_v^c}, \quad (3.32)$$

$$c_{v,c}^T = c_{w,c}^T = 0, \quad c_{w,c}^{T_v} = c_{v,c}^{T_v}.$$

При учете бесконечного числа уровней окончательная формула для  $c_{v,c}^{T_v}(T_v^c)$  совпадает с выражением (1.26) для равновесной удельной теплоемкости колебательных степеней свободы, в которое вместо  $T$  подставляется колебательная температура  $T_v^c$ . Результаты расчетов неравновесных теплоемкостей в однокомпонентном газе приведены в § 3.7.

### § 3.3. Уравнения переноса в многотемпературном приближении

Уравнения переноса для макропараметров  $n_c(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ ,  $T(\mathbf{r}, t)$ ,  $T_1^c(\mathbf{r}, t)$  были получены в [145, 144]. Замкнутая система уравнений динамики реагирующей многокомпонентной смеси состоит из уравнений для концентраций химических компонентов, уравнений сохранения импульса и полной энергии и дополнительных релаксационных

уравнений для средних чисел колебательных квантов  $W_c$  каждого молекулярного сорта  $c$ :

$$\frac{dn_c}{dt} + n_c \nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot (n_c \mathbf{V}_c) = R_c^{\text{react}}, \quad c = 1, \dots, L, \quad (3.33)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{P} = 0, \quad (3.34)$$

$$\rho \frac{dU}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{q} + \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} = 0, \quad (3.35)$$

$$\rho_c \frac{dW_c}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{q}_{w,c} = R_c^w - W_c m_c R_c^{\text{react}} + W_c \nabla \cdot (\rho_c \mathbf{V}_c), \quad (3.36)$$

$$c = 1, \dots, L_m.$$

Уравнения сохранения импульса и полной энергии (3.34) и (3.35) по форме совпадают с уравнениями (2.17) и (2.18), полученными в приближении поуровневой кинетики. Следует, однако, учесть, что в многотемпературном приближении полная энергия зависит от  $T$ ,  $T_1^c$  и  $n_c$ , а потоковые члены определяются градиентами этих макропараметров (см. § 3.5). Скорость диффузии  $\mathbf{V}_c$  в уравнениях многотемпературной химической кинетики (3.33) вводится формулой (1.11). Правые части уравнений (3.33) определяются оператором столкновений, приводящих к химическим реакциям

$$R_c^{\text{react}} = \sum_{ij} \int J_{cij}^{\text{react}} d\mathbf{u}_c. \quad (3.37)$$

Правые части уравнений (3.36) для чисел колебательных квантов определяются интегральными операторами столкновений всех медленных процессов:  $VV_2$ - и  $TRV$ -переходов колебательной энергии и химических реакций,

$$R_c^w = \sum_{ij} i \int J_{cij}^{\text{sl}} d\mathbf{u}_c = R_c^{w, VV_2} + R_c^{w, TRV} + R_c^{w, \text{react}}. \quad (3.38)$$

Величина  $\mathbf{q}_{w,c}$  в уравнении (3.36) имеет смысл потока числа колебательных квантов в молекулах сорта  $c$  и также вводится на основе дополнительного аддитивного инварианта быстрых процессов  $i_c$ :

$$\mathbf{q}_{w,c} = \sum_{ij} i \int \mathbf{c}_c f_{cij} d\mathbf{u}_c.$$

Таким образом, уравнения неравновесной химической кинетики (3.33), уравнения сохранения импульса и полной энергии (3.34), (3.35), а также релаксационные уравнения для чисел колебательных квантов

в молекулярных компонентах  $W_c$  (3.36) образуют замкнутую систему уравнений для макропараметров потока реагирующей смеси газов в обобщенном многотемпературном приближении. Очевидно, что система (3.33)–(3.36) значительно проще системы уравнений поуровневого приближения (2.16)–(2.18), поскольку содержит существенно меньшее число уравнений: вместо  $\sum_c L_c$  ( $c = 1, 2, \dots, L_m$  — сорт молекул) уравнений для заселенностей колебательных уровней решается  $L_m$  уравнений для чисел колебательных квантов и  $L_m$  уравнений для числовых плотностей молекул разных сортов ( $L_c$  — число колебательных уровней молекул сорта  $c$ ,  $L_m$  — число молекулярных компонентов в смеси). Так, для смеси, состоящей из молекул и атомов азота, вместо 46 уравнений для заселенностей имеем только одно релаксационное уравнение для  $W$  и уравнение для числовой плотности молекул. При рассмотрении важной для приложений 5-компонентной воздушной смеси  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $NO$ ,  $N$ ,  $O$  в поуровневом приближении необходимо решать  $L_{N_2} + L_{O_2} + L_{NO} = 114$  уравнений для заселенностей колебательных уровней, а в многотемпературном приближении они сводятся к шести уравнениям: трем уравнениям для молекулярных концентраций и трем уравнениям для  $T_1^{N_2}$ ,  $T_1^{O_2}$ ,  $T_1^{NO}$ .

В системе гармонических осцилляторов уравнения для чисел колебательных квантов  $W_c$  (3.36) сводятся к уравнениям для колебательной энергии (см. соотношение (3.31)):

$$\rho_c \frac{dE_{\text{vibr},c}}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{q}_{\text{vibr},c} = R_c^{\text{vibr}} - E_{\text{vibr},c} m_c R_c^{\text{react}} + E_{\text{vibr},c} \nabla \cdot (\rho_c \mathbf{V}_c),$$

$$c = 1, 2, \dots, L_m,$$

при этом

$$\mathbf{q}_{\text{vibr},c} = \varepsilon_1^c \mathbf{q}_{w,c}, \quad R_c^{\text{vibr}} = \varepsilon_1^c R_c^w.$$

В нулевом приближении метода Энского—Чепмена, учитывая распределение (3.7), получаем

$$\mathbf{q}^{(0)} = \mathbf{q}_{w,c}^{(0)} = 0, \quad \mathbf{V}_c^{(0)} = 0, \quad \mathbf{P}^{(0)} = p \mathbf{I},$$

и система (3.33)–(3.36) принимает вид

$$\frac{dn_c}{dt} + n_c \nabla \cdot \mathbf{v} = R_c^{\text{react}(0)}, \quad c = 1, \dots, L, \quad (3.39)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla p = 0, \quad (3.40)$$

$$\rho \frac{dU}{dt} + p \nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (3.41)$$

$$\rho_c \frac{dW_c}{dt} = R_c^w(0) - m_c W_c R_c^{\text{react}(0)}, \quad c = 1, \dots, L_m. \quad (3.42)$$

Правые части уравнений (3.39), (3.42) определяются выражениями

$$R_c^{\text{react}(0)} = \sum_{ij} \int J_{cij}^{\text{react}(0)} d\mathbf{u}_c,$$

$$R_c^{\text{w}(0)} = \sum_{ij} \int iJ_{cij}^{\text{sl}(0)} d\mathbf{u}_c$$

и содержат операторы VV<sub>2</sub>- и TRV-обмена колебательной энергией и химических реакций.

### § 3.4. Функция распределения первого приближения

В обобщенном многотемпературном приближении линейные интегральные уравнения для функции распределения первого порядка принимают следующий вид:

$$-\sum_d n_c n_d I_{cijd}(\varphi) = Df_{cij}^{(0)} - J_{cij}^{\text{sl}(0)}, \quad (3.43)$$

где линейризованный оператор быстрых процессов  $I_{cijd}(\varphi)$  определяется формулой

$$I_{cijd}(\varphi) = \frac{1}{n_c n_d} \sum_{kli'j'k'l'} \int f_{cij}^{(0)} f_{dkl}^{(0)} (\varphi_{cij} + \varphi_{dkl} - \varphi_{ci'j'} - \varphi_{dk'l'}) \times \\ \times g \sigma_{cd,ijkl}^{i'j'k'l'} d^2 \Omega d\mathbf{u}_d. \quad (3.44)$$

Выражение (2.26) для производной функции распределения  $Df_{cij}^{(0)}$  в многотемпературном приближении можно записать в форме

$$Df_{cij}^{(0)} = f_{cij}^{(0)} \left\{ \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} - \frac{5}{2} + \left[ \frac{\varepsilon_j^c}{kT} \right]_{\text{rot}}' + \left[ \frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} \right]_{\text{vibr}}' \right) \mathbf{c}_c \cdot \nabla \ln T + \right. \\ + \left[ \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c} \right]_{\text{vibr}}' \mathbf{c}_c \cdot \nabla \ln T_1^c + \frac{n}{n_c} \mathbf{c}_c \cdot \mathbf{d}_c + \frac{m_c}{kT} \left( \mathbf{c}_c \mathbf{c}_c - \frac{1}{3} c_c^2 \mathbf{I} \right) : \nabla \mathbf{v} + \\ + \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} - \frac{3}{2} + \left[ \frac{\varepsilon_j^c}{kT} \right]_{\text{rot}}' + \left[ \frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} \right]_{\text{vibr}}' \right) \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} + \\ \left. + \frac{1}{T_1^c} \frac{dT_1^c}{dt} \left[ \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c} \right]_{\text{vibr}}' + \left( \frac{m_c c_c^2}{3kT} - 1 \right) \nabla \cdot \mathbf{v} + \frac{R_c^{\text{react}(0)}}{n_c} \right\}. \quad (3.45)$$

Здесь диффузионная термодинамическая сила  $\mathbf{d}_c$  частиц сорта  $c$  задается классическим выражением [90]

$$\mathbf{d}_c = \nabla \left( \frac{n_c}{n} \right) + \left( \frac{n_c}{n} - \frac{\rho_c}{\rho} \right) \nabla \ln p, \quad (3.46)$$

обозначения  $[\zeta_i]'_{\text{vibr}} = \zeta_i - \langle \zeta_i \rangle_{\text{vibr}}$  и  $[\zeta_j]'_{\text{rot}} = \zeta_j - \langle \zeta_j \rangle_{\text{rot}}$  введены для сокращения записи. Определение операции осреднения по вращательному спектру дается выражением (2.28). Осреднение по колебательному спектру проводится на основе неравновесного квазистационарного распределения Тринора (3.14):

$$\langle \zeta_i \rangle_{\text{vibr}} = \frac{\sum_i s_i^c \zeta_i \exp \left( -\frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} - \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c} \right)}{\sum_i s_i^c \exp \left( -\frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} - \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c} \right)}. \quad (3.47)$$

Система уравнений для определения  $dT/dt$  и  $dT_1^c/dt$  следует из уравнений переноса в нулевом приближении (3.39)–(3.42) :

$$\rho c_u \frac{dT}{dt} + \sum_c \rho c_{v,c}^{T_1} \frac{dT_1^c}{dt} = -p \nabla \cdot \mathbf{v} - \sum_c R_c^{\text{react}(0)} U_c, \quad (3.48)$$

$$\rho c_{w,c}^T \frac{dT}{dt} + \rho c_{w,c}^{T_1} \frac{dT_1^c}{dt} = R_c^{\varepsilon(0)}, \quad c = 1, \dots, L_m, \quad (3.49)$$

где введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned} U_c &= \frac{3}{2} kT + \langle \varepsilon_j^c \rangle_{\text{rot}} + \langle \varepsilon_i^c \rangle_{\text{vibr}} + \varepsilon_c; \\ R_c^{\varepsilon(0)} &= \varepsilon_1^c R_c^{\text{w}(0)} - R_c^{\text{react}(0)} \langle i\varepsilon_1^c \rangle_{\text{vibr}}; \\ c_u &= \frac{\partial U}{\partial T} = c_{\text{tr}} + c_{\text{rot}} + \sum_c \frac{\rho_c}{\rho} c_{v,c}^T + c_{\text{f}}. \end{aligned} \quad (3.50)$$

Модифицированная теплоемкость (3.50) отличается от равновесной теплоемкости, задаваемой формулой (1.15), так как полная удельная энергия  $U$  в неравновесных условиях зависит не только от температуры газа  $T$ , но и от температур первых колебательных уровней  $T_1^c$ . Напомним, что теплоемкости  $c_{\text{tr}}$ ,  $c_{\text{rot}}$ ,  $c_{v,c}^T$ ,  $c_{v,c}^{T_1}$ ,  $c_{w,c}^T$ ,  $c_{w,c}^{T_1}$  вычисляются по формулам (1.23), (1.22), (3.27)–(3.30).

Определитель системы линейных уравнений (3.48), (3.49) для производных  $dT/dt$ ,  $dT_1^c/dt$  равен

$$\Delta = \rho c_{w,c}^{T_1} \left( \rho c_u - \sum_c \rho c_{w,c}^T \frac{c_{v,c}^{T_1}}{c_{w,c}^{T_1}} \right). \quad (3.51)$$

Он отличен от нуля в силу свойств удельных теплоемкостей, рассчитанных на основе распределения Тринора (3.14): второе слагаемое в скобках в выражении (3.51) меньше нуля, так как величины  $c_{v,c}^{T_1}$ ,  $c_{w,c}^{T_1}$  всегда положительны, а  $c_{w,c}^T$  — отрицательны. Первое слагаемое в скобках (3.51) содержит малые отрицательные добавки  $c_{v,c}^T$ , значения которых в пределах применимости распределения Тринора оказываются намного меньше положительных величин  $c_{t\Gamma}$  и  $c_{\text{rot}}$ . Таким образом,  $\Delta$  является положительной величиной.

Производные  $dT/dt$  и  $dT_1^c/dt$  можно найти из уравнений (3.48), (3.49) в явной форме:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} &= \frac{-p \nabla \cdot \mathbf{v} - \sum_c R_c^{\text{react}(0)} U_c - \sum_c \frac{c_{v,c}^{T_1}}{c_{w,c}^{T_1}} R_c^{\varepsilon(0)}}{\rho c_u - \sum_c \rho_c c_{w,c}^T \frac{c_{v,c}^{T_1}}{c_{w,c}^{T_1}}}, \\ \frac{dT_1^c}{dt} &= \left[ \rho_c c_{w,c}^{T_1} \left( \rho c_u - \sum_b \rho_b c_{w,b}^T \frac{c_{v,b}^{T_1}}{c_{w,b}^{T_1}} \right) \right]^{-1} \left[ \rho_c c_{w,c}^T \sum_b R_b^{\varepsilon(0)} \frac{c_{v,b}^{T_1}}{c_{w,b}^{T_1}} + \right. \\ &\quad \left. + \rho_c c_{w,c}^T \left( p \nabla \cdot \mathbf{v} + \sum_b R_b^{\text{react}(0)} U_b \right) + \rho c_u R_c^{\varepsilon(0)} - R_c^{\varepsilon(0)} \sum_b \rho_b c_{w,b}^T \frac{c_{v,b}^{T_1}}{c_{w,b}^{T_1}} \right], \\ &\quad c = 1, 2, \dots, L_m. \end{aligned}$$

Из последних выражений видно, что  $dT/dt$ ,  $dT_1^c/dt$  линейно зависят от  $\nabla \cdot \mathbf{v}$ ,  $R_c^{\text{w}(0)}$  и  $R_c^{\text{react}(0)}$ . Обозначим для краткости

$$\Phi_0 = \rho c_u - \sum_c \rho_c c_{w,c}^T \frac{c_{v,c}^{T_1}}{c_{w,c}^{T_1}}, \quad (3.52)$$

$$\Phi_1 = - \sum_c R_c^{\text{react}(0)} U_c - \sum_c \frac{c_{v,c}^{T_1}}{c_{w,c}^{T_1}} R_c^{\varepsilon(0)}, \quad (3.53)$$

$$\begin{aligned} \Phi_2^c &= \rho_c c_{w,c}^T \sum_b R_b^{\varepsilon(0)} \frac{c_{v,b}^{T_1}}{c_{w,b}^{T_1}} + \rho_c c_{w,c}^T \sum_b R_b^{\text{react}(0)} U_b + \rho c_u R_c^{\varepsilon(0)} - \\ &\quad - R_c^{\varepsilon(0)} \sum_b \rho_b c_{w,b}^T \frac{c_{v,b}^{T_1}}{c_{w,b}^{T_1}}, \quad c = 1, 2, \dots, L_m. \end{aligned} \quad (3.54)$$

Тогда

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-p \nabla \cdot \mathbf{v} + \Phi_1}{\Phi_0}, \quad (3.55)$$

$$\frac{dT_1^c}{dt} = \frac{\rho_c c_{w,c}^T p \nabla \cdot \mathbf{v} + \Phi_2^c}{\rho_c c_{w,c}^{T_1} \Phi_0}, \quad c = 1, 2, \dots, L_m. \quad (3.56)$$

Подставляя (3.55), (3.56) в правую часть уравнения (3.45), убеждаемся в том, что функцию распределения первого приближения можно записать в следующем структурном виде:

$$f_{cij}^{(1)} = f_{cij}^{(0)} \left( -\frac{1}{n} \mathbf{A}_{cij} \cdot \nabla \ln T - \frac{1}{n} \sum_d \mathbf{A}_{cij}^{d(1)} \cdot \nabla \ln T_1^d - \frac{1}{n} \sum_d \mathbf{D}_{cij}^d \cdot \mathbf{d}_d - \right. \\ \left. - \frac{1}{n} \mathbf{B}_{cij} : \nabla \mathbf{v} - \frac{1}{n} F_{cij} \nabla \cdot \mathbf{v} - \frac{1}{n} G_{cij} \right). \quad (3.57)$$

Коэффициенты  $\mathbf{A}_{cij}$ ,  $\mathbf{A}_{cij}^{d(1)}$ ,  $\mathbf{B}_{cij}$ ,  $\mathbf{D}_{cij}^d$ ,  $F_{cij}$  и  $G_{cij}$  являются функциями собственной скорости молекул и макропараметров. Уравнения для них получаем, подставляя выражения (3.45) в (3.43) и приравнявая коэффициенты при градиентах одних и тех же макропараметров:

$$\sum_d \frac{n_c n_d}{n^2} I_{cijd}(\mathbf{A}) = \frac{1}{n} f_{cij}^{(0)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} - \frac{5}{2} + \left[ \frac{\varepsilon_j^c}{kT} \right]_{\text{rot}}' + \left[ \frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} \right]_{\text{vibr}}' \right) \mathbf{c}_c, \quad (3.58)$$

$$\sum_d \frac{n_c n_d}{n^2} I_{cijd}(\mathbf{A}^{b(1)}) = \frac{1}{n} f_{cij}^{(0)} \left[ \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c} \right]_{\text{vibr}}' \mathbf{c}_c, \quad b = 1, \dots, L_m, \quad (3.59)$$

$$\sum_d \frac{n_c n_d}{n^2} I_{cijd}(\mathbf{D}^b) = \frac{1}{n_c} f_{cij}^{(0)} \left( \delta_{cb} - \frac{\rho_c}{\rho} \right) \mathbf{c}_c, \quad b = 1, \dots, L, \quad (3.60)$$

$$\sum_d \frac{n_c n_d}{n^2} I_{cijd}(\mathbf{B}) = \frac{m_c}{nkT} f_{cij}^{(0)} \left( \mathbf{c}_c \mathbf{c}_c - \frac{1}{3} c_c^2 \mathbf{I} \right), \quad (3.61)$$

$$\sum_d \frac{n_c n_d}{n^2} I_{cijd}(F) = \frac{1}{n} f_{cij}^{(0)} \left( \frac{m_c c_c^2}{3kT} - 1 + \frac{p}{T_1^c \Phi_0} \frac{c_{w,c}^T}{c_{w,c}^{T_1}} \left[ \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c} \right]_{\text{vibr}}' - \right. \\ \left. - \frac{p}{T\Phi_0} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} - \frac{3}{2} + \left[ \frac{\varepsilon_j^c}{kT} \right]_{\text{rot}}' + \left[ \frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} \right]_{\text{vibr}}' \right) \right), \quad (3.62)$$

$$\sum_d \frac{n_c n_d}{n^2} I_{cijd}(G) = -\frac{1}{n} J_{cij}^{\text{sl}(0)} + \frac{1}{n} f_{cij}^{(0)} \left( \frac{\Phi_2^c}{\rho_c c_{w,c}^{T_1} T_1^c \Phi_0} \left[ \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c} \right]_{\text{vibr}}' + \right. \\ \left. + \frac{\Phi_1}{T\Phi_0} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} - \frac{3}{2} + \left[ \frac{\varepsilon_j^c}{kT} \right]_{\text{rot}}' + \left[ \frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} \right]_{\text{vibr}}' \right) + \frac{R_{ci}^{\text{react}(0)}}{n_c} \right), \quad (3.63)$$

величины  $\Phi_0$ ,  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2^c$  вводятся формулами (3.52)–(3.54).



Линейные интегральные операторы в уравнениях (3.58)–(3.63) содержат дифференциальные сечения наиболее частых столкновений. В рассматриваемом приближении такими столкновениями являются упругие столкновения, а также столкновения с переходами вращательной энергии и  $VV_1$ -обменом колебательными квантами.

Условия нормировки (3.21)–(3.24) налагают следующие дополнительные ограничения на функции  $\mathbf{A}_{cij}$ ,  $\mathbf{A}_{cij}^{d(1)}$ ,  $\mathbf{B}_{cij}$ ,  $\mathbf{D}_{cij}^d$ ,  $F_{cij}$  и  $G_{cij}$ :

$$\sum_{cij} m_c \int f_{cij}^{(0)} A_{cij} c_c^2 d\mathbf{u}_c = 0, \quad (3.64)$$

$$\sum_{cij} m_c \int f_{cij}^{(0)} A_{cij}^{d(1)} c_c^2 d\mathbf{u}_c = 0, \quad d = 1, \dots, L_m, \quad (3.65)$$

$$\sum_{cij} m_c \int f_{cij}^{(0)} D_{cij}^d c_c^2 d\mathbf{u}_c = 0, \quad d = 1, \dots, L, \quad (3.66)$$

$$\sum_{ij} \int f_{cij}^{(0)} F_{cij} d\mathbf{u}_c = 0, \quad c = 1, \dots, L, \quad (3.67)$$

$$\sum_{ij} \int f_{cij}^{(0)} G_{cij} d\mathbf{u}_c = 0, \quad c = 1, \dots, L, \quad (3.68)$$

$$\sum_{cij} \int f_{cij}^{(0)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2} + \varepsilon_j^c + \varepsilon_i^c \right) F_{cij} d\mathbf{u}_c = 0, \quad (3.69)$$

$$\sum_{cij} \int f_{cij}^{(0)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2} + \varepsilon_j^c + \varepsilon_i^c \right) G_{cij} d\mathbf{u}_c = 0, \quad (3.70)$$

$$\sum_{ij} i \int f_{cij}^{(0)} F_{cij} d\mathbf{u}_c = 0, \quad c = 1, \dots, L_m, \quad (3.71)$$

$$\sum_{ij} i \int f_{cij}^{(0)} G_{cij} d\mathbf{u}_c = 0, \quad c = 1, \dots, L_m. \quad (3.72)$$

Поскольку вследствие условия

$$\sum_c \mathbf{d}_c = 0$$

диффузионные термодинамические силы  $\mathbf{d}_c$  не являются линейно независимыми, к условию (3.66) необходимо добавить соотношение

$$\sum_d \frac{\rho_d}{\rho} \mathbf{D}_{cij}^d = 0. \quad (3.73)$$

Уравнения (3.58)–(3.63) с дополнительными условиями (3.64)–(3.73) определяют функции  $\mathbf{A}_{cij}$ ,  $\mathbf{A}_{cij}^{d(1)}$ ,  $\mathbf{B}_{cij}$ ,  $\mathbf{D}_{cij}^d$ ,  $F_{cij}$  и  $G_{cij}$  единственным образом.

### § 3.5. Поточковые члены в первом приближении

Рассмотрим потоковые члены в уравнениях (3.33)–(3.36) и запишем их на основе функции распределения первого приближения (3.57). Выражение для тензора напряжений формально совпадает с (2.43), коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости и релаксационное давление определяются через интегральные скобки по формулам (2.44). Однако сами интегральные скобки  $[A, B]$  в многотемпературном приближении определяются иначе, чем в приближении детальной поуровневой кинетики:

$$[A, B] = \sum_{cd} \frac{n_c n_d}{n^2} ([A, B]_{cd}' + [A, B]_{cd}''), \quad (3.74)$$

$$[A, B]_{cd}' = \frac{1}{2n_c n_d} \sum_{ijkl i' j' k' l'} \int f_{cij}^{(0)} f_{dkl}^{(0)} (B_{cij} - B_{ci'j'}) \times \\ \times (A_{cij} - A_{ci'j'}) g \sigma_{cd, ijkl}^{i' j' k' l'} d^2 \Omega d\mathbf{u}_c d\mathbf{u}_d, \quad (3.75)$$

$$[A, B]_{cd}'' = \frac{1}{2n_c n_d} \sum_{ijkl i' j' k' l'} \int f_{cij}^{(0)} f_{dkl}^{(0)} (B_{cij} - B_{ci'j'}) \times \\ \times (A_{dkl} - A_{dk'l'}) g \sigma_{cd, ijkl}^{i' j' k' l'} d^2 \Omega d\mathbf{u}_c d\mathbf{u}_d. \quad (3.76)$$

Парциальные интегральные скобки  $[A, B]_{cd}'$  и  $[A, B]_{cd}''$  зависят от сечений упругих столкновений и столкновений, приводящих к  $RT$ - и  $VV_1$ -энергообменам, т. е. от сечений наиболее вероятных процессов, в соответствии с соотношением (3.1) для времен релаксации.

Отметим, что линейные интегральные уравнения (3.61)–(3.63) для функций  $B_{cij}$ ,  $F_{cij}$  и  $G_{cij}$ , входящих в формулы для  $\eta$ ,  $\zeta$  и  $p_{\text{rel}}$ , отличаются от соответствующих уравнений (2.33)–(2.35) в приближении поуровневой кинетики. Во-первых, линейные интегральные операторы в левых частях этих уравнений содержат сечения разных типов столкновений. Во-вторых, функции распределения нулевого приближения  $f_{cij}^{(0)}$  различны в приближениях поуровневой и многотемпературной кинетики. Кроме того, правые части уравнений для функций  $F_{cij}$  и  $G_{cij}$  в этих двух приближениях различны.

В многотемпературном приближении релаксационное давление  $p_{\text{rel}}$  и коэффициент объемной вязкости  $\zeta$  можно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$\zeta = \zeta_{\text{rot}} + \zeta_{\text{vibr}}, \quad p_{\text{rel}} = p_{\text{rel}}^{\text{rot}} + p_{\text{rel}}^{\text{vibr}}, \quad (3.77)$$

первое из которых связано с неупругими  $TR$ -переходами, а второе — с  $VV_1$ -энергообменом в каждой моде.

Скорость диффузии в первом приближении принимает вид

$$\mathbf{V}_c = - \sum_d D_{cd} \mathbf{d}_d - D_{Tc} \nabla \ln T - \sum_d D_{Tc}^{d(1)} \nabla \ln T_1^d, \quad (3.78)$$

коэффициенты диффузии и термодиффузии  $D_{cd}$  и  $D_{Tc}$  для частиц каждого химического сорта даются формулами

$$D_{cd} = \frac{1}{3n} [\mathbf{D}^c, \mathbf{D}^d], \quad D_{Tc} = \frac{1}{3n} [\mathbf{D}^c, \mathbf{A}]. \quad (3.79)$$

Кроме того, формальный вывод выражения (3.78) приводит к появлению дополнительных коэффициентов термодиффузии  $D_{Tc}^{d(1)}$ , связанных с градиентами температур первого колебательного уровня в каждой колебательной моде:

$$D_{Tc}^{d(1)} = \frac{1}{3n} [\mathbf{D}^c, \mathbf{A}^{d(1)}]. \quad (3.80)$$

Поток полной энергии и потоки колебательных квантов зависят от градиентов температуры  $T$ , колебательных температур первого уровня  $T_1^c$  и градиентов числовых плотностей химических компонентов  $n_c$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{q} = & - \left( \lambda' + \sum_c \lambda_{vt,c} \right) \nabla T - \sum_c \left( \lambda_{tv,c} \nabla T_1^c + \sum_d \lambda_{vv,cd} \nabla T_1^d \right) - \\ & - p \sum_c D_{Tc} \mathbf{d}_c - p \sum_c \frac{T_1^c}{T} \sum_d D_{Tc}^{d(1)} \mathbf{d}_d + \\ & + \sum_c \left( \frac{5}{2} kT + \langle \varepsilon_j^c \rangle_{\text{rot}} + \langle \varepsilon_i^c \rangle_{\text{vibr}} + \varepsilon_c \right) n_c \mathbf{V}_c, \end{aligned} \quad (3.81)$$

$$\varepsilon_1^c \mathbf{q}_{w,c} = - \lambda_{vt,c} \nabla T - \sum_d \lambda_{vv,cd} \nabla T_1^d - p \frac{T_1^c}{T} \varepsilon_1^c \sum_d D_{Tc}^{d(1)} \mathbf{d}_d. \quad (3.82)$$

Коэффициенты теплопроводности в формулах (3.81), (3.82) выражаются с помощью интегральных скобок:

$$\begin{aligned} \lambda' &= \frac{k}{3} [\mathbf{A}, \mathbf{A}], \quad \lambda_{vt,c} = \frac{kT_1^c}{3T} [\mathbf{A}^{c(1)}, \mathbf{A}], \\ \lambda_{tv,c} &= \frac{kT}{3T_1^c} [\mathbf{A}, \mathbf{A}^{c(1)}], \quad \lambda_{vv,cd} = \frac{k}{3} [\mathbf{A}^{d(1)}, \mathbf{A}^{c(1)}]. \end{aligned} \quad (3.83)$$

Коэффициент  $\lambda'$  описывает перенос поступательной и вращательной энергии, а также малой части колебательной энергии, которая переходит в поступательную в результате нерезонансного  $VV_1$ -обмена, и равен сумме трех соответствующих коэффициентов теплопроводности:  $\lambda' = \lambda_{tr} + \lambda_{rot} + \lambda_{anh}$ . Коэффициенты  $\lambda_{vv,cd}$  соответствуют переносу колебательных квантов в каждом молекулярном сорте и описывают, таким образом, перенос основной части колебательной энергии  $\varepsilon_1^c W_c$ . Перекрестные коэффициенты  $\lambda_{vt,c}$ ,  $\lambda_{tv,c}$  определяются как пе-

реносом среднего числа колебательных квантов, так и потерями колебательной энергии в системе при нерезонансном  $VV_1$ -обмене. При небольших отношениях  $T_1^c/T$  коэффициенты  $\lambda_{\text{anh}}$ ,  $\lambda_{\text{vt},c}$ ,  $\lambda_{\text{tv},c}$  малы по сравнению с  $\lambda_{\text{vv},cd}$ , а в приближении гармонического осциллятора  $\lambda_{\text{vt},c} = \lambda_{\text{tv},c} = \lambda_{\text{anh}} = 0$ , так как  $VV_1$ -обмен является резонансным. По этой же причине коэффициенты  $\zeta_{\text{vibr}}$  и  $p_{\text{rel}}^{\text{vibr}}$  обращаются в нуль для модели гармонического осциллятора.

Следует отметить, что выражения (3.78), (3.81), (3.82) записаны формально на основе функции распределения первого приближения (3.57). В работах [145, 144] было показано, что некоторые коэффициенты теплопроводности и термодиффузии оказываются равными нулю вследствие ортогональности полиномов, в ряды по которым раскладываются функции  $\mathbf{A}_{cij}$  и  $\mathbf{A}_{cij}^{d(1)}$ . Подробнее этот вопрос обсуждается в главе 5. Так, в частности,  $\lambda_{\text{vv},cd} = 0$  при  $c \neq d$  и  $D_{Tc}^{d(1)} = 0$  при всех  $d$ . Это позволяет упростить выражения для скоростей диффузии и потоков энергии. В дальнейшем будем использовать упрощенные выражения для  $\mathbf{V}_c$ ,  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{q}_{w,c}$ :

$$\mathbf{V}_c = - \sum_d D_{cd} \mathbf{d}_d - D_{Tc} \nabla \ln T, \quad (3.84)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{q} = & - \left( \lambda' + \sum_c \lambda_{\text{vt},c} \right) \nabla T - \sum_c (\lambda_{\text{tv},c} + \lambda_{\text{vv},cc}) \nabla T_1^c - \\ & - p \sum_c D_{Tc} \mathbf{d}_c + \sum_c \rho_c h_c \mathbf{V}_c, \quad (3.85) \\ \varepsilon_1^c \mathbf{q}_{w,c} = & - \lambda_{\text{vt},c} \nabla T - \lambda_{\text{vv},cc} \nabla T_1^c. \end{aligned}$$

При записи (3.85) учтено, что  $\langle \varepsilon_i^c \rangle_{\text{vibr}} = m_c E_{\text{vibr},c}$ , а также соотношение (2.29) и определение удельной энтальпии частиц сорта  $c$ :

$$h_c = \frac{5}{2} \frac{kT}{m_c} + E_{\text{rot},c} + E_{\text{vibr},c} + \frac{\varepsilon_c}{m_c}, \quad h = \sum_c \frac{\rho_c}{\rho} h_c.$$

Выражения для скорости диффузии и потока энергии в многотемпературном приближении существенно отличаются от соответствующих выражений в приближении поуровневой кинетики. В то время как в приближении поуровневой кинетики скорости диффузии и поток полной энергии зависят от градиентов температуры и заселенностей всех колебательных уровней, в квазистационарном приближении  $\mathbf{V}_c$  и  $\mathbf{q}$  определяются градиентами концентраций химических компонентов, температуры газа и температур первого колебательного уровня (или колебательных температур для модели гармонического осциллятора) молекулярных компонентов. Число коэффициентов диффузии в многотемпературном приближении намного меньше, чем в приближении,

учитывающем поуровневую кинетику. Таким образом, использование квазистационарных распределений по колебательным степеням свободы значительно упрощает расчет тепловых потоков в многокомпонентной смеси реагирующих газов.

Изложенная теория использовалась в работе [144] для расчета газодинамических параметров, коэффициентов переноса и тепловых потоков в воздухе за сильными ударными волнами.

### § 3.6. Релаксационные члены

В § 3.3 выведена система уравнений переноса реагирующих смесей газов в обобщенном многотемпературном приближении. Уравнения неравновесной кинетики (3.33), (3.36) содержат релаксационные члены  $R_c^{\text{react}}$  и  $R_c^w$ . Выражение  $R_c^{\text{react}}$  описывает изменение числа частиц сорта  $c$  вследствие химических реакций, а  $R_c^w$  характеризует изменение среднего числа колебательных квантов  $W_c$  молекул сорта  $c$  в результате как медленных обменов колебательной энергией, так и химических реакций. Для замыкания системы уравнений (3.33)–(3.36) релаксационные члены  $R_c^{\text{react}}$  и  $R_c^w$  должны быть выражены через определяющие макропараметры. Для этого используем разложение функции распределения в обобщенный ряд Энского–Чепмена по степеням  $\varepsilon = \tau_{V_{V_1}}/\theta$ . Подставляя функцию распределения в выражение (3.37) для  $R_c^{\text{react}}$ , получаем формулы для определения  $R_c^{2=2}$  и  $R_c^{2=3}$ :

$$R_c^{2=2} = \sum_{dc'd'} \left( n_{c'} n_{d'} k_{c'c}^{d'd} - n_c n_d k_{cc'}^{dd'} \right), \quad (3.86)$$

$$R_c^{2=3} = \sum_d n_d \left( n_{c'} n_{f'} k_{\text{rec},c}^d - n_c k_{c,\text{diss}}^d \right). \quad (3.87)$$

Здесь  $k_{cc'}^{dd'}$  — многотемпературный коэффициент скорости реакции (2.56) (при столкновении двух молекул и столкновении молекулы с атомом  $A_d$ ). Коэффициенты  $k_{c,\text{diss}}^d$ ,  $k_{\text{rec},c}^d$  — коэффициенты скорости реакций диссоциации и рекомбинации (2.57).

Ограничиваясь членами нулевого и первого порядка и записывая  $f_{cij}$  в виде  $f_{cij} = f_{cij}^{(0)}(1 + \varphi_{cij})$ , для коэффициентов скорости обменных реакций в первом приближении получаем

$$k_{cc'}^{dd'} = \sum_{iki'k'} \sum_{jlj'l'} \int \frac{f_{cij}^{(0)} f_{dkl}^{(0)}}{n_c n_d} \left[ 1 + (\varphi_{cij} + \varphi_{dkl}) \right] g \sigma_{cd,ijkl}^{i'j'k'l'} d^2 \Omega d\mathbf{u}_d d\mathbf{u}_c. \quad (3.88)$$

Аналогично записывается формула для коэффициента скорости диссоциации, в которую вместо сечения столкновений с обменными реакциями входит сечение столкновений, приводящих к диссоциации.

Учитывая вид (3.57) функции  $f_{cij}^{(1)} = f_{cij}^{(0)} \varphi_{cij}$  и принимая во внимание обращение в нуль интегралов по скорости от нечетных функций, можем записать:

$$k_{cc'}^{dd'} = k_{cc'}^{dd'(0)}(T, T_1^c, T_1^d) + k_{cc'}^{dd'(1)}(n_1, \dots, n_L, T, T_1^c, T_1^d) + \\ + \nabla \cdot \mathbf{v} k_{cc'}^{dd'(2)}(n_1, \dots, n_L, T, T_1^c, T_1^d). \quad (3.89)$$

Аналогичную формулу получаем и для  $k_{c, \text{diss}}^d$ . Коэффициенты  $k_\gamma^{(0)}$ ,  $k_\gamma^{(1)}$ ,  $k_\gamma^{(2)}$  зависят от температуры газа, температуры первых колебательных уровней сталкивающихся молекул  $T_1^c$  и  $T_1^d$  (в случае реакции при столкновении с атомом — только от одной колебательной температуры  $T_1^c$ ); кроме того, коэффициенты  $k_\gamma^{(1)}$ ,  $k_\gamma^{(2)}$  зависят от числовых плотностей компонентов. Коэффициенты  $k_\gamma^{(0)}$  получаем в результате осреднения сечений соответствующих реактивных столкновений с функцией распределения (3.7), коэффициенты  $k_\gamma^{(1)}$ ,  $k_\gamma^{(2)}$  учитывают отклонения от этого распределения.

В нулевом приближении для многотемпературных коэффициентов скорости обменных реакций и диссоциации имеем

$$k_{cc'}^{dd'(0)} = \frac{1}{n_c n_d} \sum_{i k i' k'} n_{ci} n_{dk} k_{ci, c' i'}^{dk, d' k' (0)}(T), \quad (3.90)$$

$$k_{c, \text{diss}}^d = \frac{1}{n_c} \sum_i n_{ci} k_{ci, \text{diss}}^{d(0)}(T), \quad (3.91)$$

где  $n_{ci}$  — неравновесное квазистационарное распределение. Здесь коэффициенты  $k_{ci, c' i'}^{dk, d' k' (0)}(T)$ ,  $k_{ci, \text{diss}}^{d(0)}(T)$  — введенные в § 2.5 поуровневые коэффициенты скорости бимолекулярных реакций и диссоциации, связанные с сечениями неупругих столкновений.

Для обобщенного распределения Тринора (3.14) многотемпературные коэффициенты скорости обменных реакций при столкновении двух молекул принимают вид

$$k_{cc'}^{dd'(0)}(T, T_1^c, T_1^d) = \frac{1}{Z_c^{\text{vibr}}(T, T_1^c) Z_d^{\text{vibr}}(T, T_1^d)} \sum_{i k i' k'} s_i^c s_k^d \exp \left( -\frac{\varepsilon_i^c - i_c \varepsilon_1^c}{kT} - \right. \\ \left. - \frac{\varepsilon_k^d - k_d \varepsilon_1^d}{kT} - \frac{i_c \varepsilon_1^c}{kT_1^c} - \frac{k_d \varepsilon_1^d}{kT_1^d} \right) k_{ci, c' i'}^{dk, d' k' (0)}(T), \quad (3.92)$$

коэффициент скорости реакции при столкновении двухатомной молекулы с атомом и коэффициент скорости диссоциации зависят от двух температур ( $T$  и  $T_1^c$ ):

$$k_{cc'}^{dd'(0)}(T, T_1^c) = \frac{1}{Z_c^{\text{vibr}}(T, T_1^c)} \sum_{i i'} s_i^c \exp \left( -\frac{\varepsilon_i^c - i_c \varepsilon_1^c}{kT} - \frac{i_c \varepsilon_1^c}{kT_1^c} \right) k_{ci, c' i'}^{dd'(0)}(T), \quad (3.93)$$

$$k_{c,\text{diss}}^{d(0)}(T, T_1^c) = \frac{1}{Z_c^{\text{vibr}}(T, T_1^c)} \sum_i s_i^c \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c - i_c \varepsilon_1^c}{kT} - \frac{i_c \varepsilon_1^c}{kT_1^c}\right) k_{ci,\text{diss}}^{d(0)}(T). \quad (3.94)$$

Суммарный коэффициент скорости рекомбинации  $k_{\text{rec},c}^{d(0)}$  определяется через поуровневые коэффициенты по формуле

$$k_{\text{rec},c}^{d(0)}(T) = \sum_i k_{\text{rec},ci}^{d(0)}(T) \quad (3.95)$$

и зависит только от температуры газа  $T$ . Напомним, что верхний индекс “0” у поуровневых коэффициентов указывает на то, что они определяются в результате осреднения сечений неупругих столкновений с учетом максвелл-болцмановского распределения по скоростям и вращательным уровням. Размерность многотемпературных коэффициентов скорости реакций  $k_{cc'}^{dd'}$ ,  $k_{c'c}^{d'd}$  и  $k_{c,\text{diss}}^d$  —  $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ , а размерность коэффициента  $k_{\text{rec},c}^d$  —  $\text{м}^6 \cdot \text{с}^{-1}$ .

Для коэффициентов  $k_{cc'}^{dd'(1)}$ ,  $k_{cc'}^{dd'(2)}$ , определяющих скорость обменных реакций в первом приближении, справедливы формулы

$$k_{cc'}^{dd'(1)} = \sum_{iki'k'} \sum_{jlj'l'} \int \frac{f_{cij}^{(0)} f_{dkl}^{(0)}}{n_c n_d} (G_{cij} + G_{dkl}) g \sigma_{cd,ijkl}^{c'd',i'j'k'l'} d^2 \Omega d\mathbf{u}_d d\mathbf{u}_c, \quad (3.96)$$

$$k_{cc'}^{dd'(2)} = \sum_{iki'k'} \sum_{jlj'l'} \int \frac{f_{cij}^{(0)} f_{dkl}^{(0)}}{n_c n_d} (F_{cij} + F_{dkl}) g \sigma_{cd,ijkl}^{c'd',i'j'k'l'} d^2 \Omega d\mathbf{u}_d d\mathbf{u}_c, \quad (3.97)$$

где функции  $F_{cij}$  и  $G_{cij}$  являются решениями линейных интегральных уравнений (3.62), (3.63) с учетом дополнительных условий (3.67)–(3.72). Коэффициенты  $k_{c,\text{diss}}^{d(1)}$ ,  $k_{c,\text{diss}}^{d(2)}$  определяются аналогичными формулами, содержащими вместо сечений столкновений с бимолекулярными реакциями сечения столкновений с диссоциацией.

Выражения, связывающие многотемпературные коэффициенты скорости прямых и обратных реакций, могут быть получены с помощью условий детального баланса для сечений столкновений. В нулевом приближении эти выражения выводятся из соотношений (2.75), (2.76) или (2.78), (2.79) с учетом распределения (3.14). В результате многотемпературные коэффициенты скорости обратных реакций выражаются через поуровневые коэффициенты скорости прямых реакций и отношения поуровневых коэффициентов для прямых и обратных реакций. Так, для бимолекулярных реакций

$$k_{c'c}^{d'd(0)}(T, T_1^{c'}, T_1^{d'}) = \frac{1}{Z_{c'}^{\text{vibr}}(T, T_1^{c'}) Z_{d'}^{\text{vibr}}(T, T_1^{d'})} \sum_{iki'k'} s_{i'}^{c'} s_{k'}^{d'} \exp\left(-\frac{i' \varepsilon_1^{c'}}{kT_1^{c'}} - \frac{k' \varepsilon_1^{d'}}{kT_1^{d'}}\right)$$

$$-\frac{k'_{d'}\varepsilon_1^{d'}}{kT_1^{d'}} - \frac{\varepsilon_{i'}^{c'} - i'_{c'}\varepsilon_1^{c'}}{kT} - \frac{\varepsilon_{k'}^{d'} - k'_{d'}\varepsilon_1^{d'}}{kT} \Big) k_{ci, c'i'}^{dk, d'k' (0)} K_{c'i', ci}^{d'k', dk (0)}(T), \quad (3.98)$$

а для диссоциации–рекомбинации

$$k_{\text{rec}, c}^{d(0)}(T) = \sum_i k_{\text{rec}, ci}^{d(0)}(T) = \sum_i k_{ci, \text{diss}}^{d(0)}(T) K_{\text{rec-diss}, ci}^{d(0)}(T). \quad (3.99)$$

В этих формулах отношения поуровневых коэффициентов скорости реакций  $K_{c'i', ci}^{d'k', dk (0)}(T)$ ,  $K_{\text{rec-diss}, ci}^{d(0)}(T)$  определяются соотношениями (2.75), (2.76) или (2.78), (2.79).

Величина  $R_c^w$  может быть выражена через макропараметры по формулам (3.38) с учетом функций распределения соответственно нулевого и первого приближений. В нулевом приближении  $R_c^{w(0)}$  содержит распределения (3.14) и поуровневые коэффициенты  $VV_2$ - и  $VT$ -переходов энергии и химических реакций. Так,

$$R_c^{w, VV_2(0)} = \sum_d \sum_{iki'k'} i_c \left( n_{ci'} n_{dk'} k_{c, i'i}^{d, k'k (0)} - n_{ci} n_{dk} k_{c, ii'}^{d, kk' (0)} \right), \quad (3.100)$$

$$R_c^{w, VT(0)} = \sum_d n_d \sum_{ii'} i_c \left( n_{ci'} k_{c, i'i}^{d(0)} - n_{ci} k_{c, ii'}^{d(0)} \right), \quad (3.101)$$

$$R_c^{w, \text{react}} = R_c^{w, 2 \rightleftharpoons 2} + R_c^{w, 2 \rightleftharpoons 3},$$

$$R_c^{w, 2 \rightleftharpoons 2(0)} = \sum_{dc'd'} \sum_{iki'k'} i_c \left( n_{c'i'} n_{d'k'} k_{c'i', ci}^{d'k', dk (0)} - n_{ci} n_{dk} k_{ci, c'i'}^{dk, d'k' (0)} \right),$$

$$R_c^{w, 2 \rightleftharpoons 3(0)} = \sum_d n_d \sum_i i_c \left( n_{c'} n_{f'} k_{\text{rec}, ci}^{d(0)} - n_{ci} k_{ci, \text{diss}}^{d(0)} \right).$$

В выражениях (3.100) и (3.101)  $k_{c, ii'}^{d, kk' (0)}$  и  $k_{c, ii'}^{d(0)}$  — поуровневые коэффициенты скорости  $VV_2$ - и  $VT$ -обменов.

Если пренебречь эффектом ангармоничности колебаний и ограничиться бoльцмановскими распределениями (3.16), многотемпературные коэффициенты скорости реакций (3.92)–(3.94) зависят от  $T$ ,  $T_v^c$ ,  $T_v^d$  и имеют вид

$$k_{cc'}^{dd' (0)}(T, T_v^c, T_v^d) = \frac{1}{Z_c^{\text{vibr}}(T_v^c) Z_d^{\text{vibr}}(T_v^d)} \times \\ \times \sum_{iki'k'} s_i^c s_k^d \exp \left( -\frac{\varepsilon_i^c}{kT_v^c} - \frac{\varepsilon_k^d}{kT_v^d} \right) k_{ci, c'i'}^{dk, d'k' (0)}(T), \quad (3.102)$$

если  $d$  — молекулы,

$$k_{cc'}^{dd' (0)}(T, T_v^c) = \frac{1}{Z_c^{\text{vibr}}(T_v^c)} \sum_{ii'} s_i^c \exp \left( -\frac{\varepsilon_i^c}{kT_v^c} \right) k_{ci, c'i'}^{dd' (0)}(T), \quad (3.103)$$



если  $d$  — атом, и

$$k_{c,\text{diss}}^d(T, T_v^c) = \frac{1}{Z_{\text{vibr}}^c(T_v^c)} \sum_i s_i^c \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c}{kT_v^c}\right) k_{ci,\text{diss}}^{d(0)}(T). \quad (3.104)$$

Выражение для  $R_c^w$  также принимает более простой вид при подстановке в него неравновесного больцмановского распределения (3.16) вместо распределения Тринора (3.14).

В условиях термического равновесия  $T_1^c = T$ , и коэффициенты скорости реакций зависят только от температуры газа. Выражения (3.98), (3.99) в этом случае значительно упрощаются, а отношения однотемпературных коэффициентов скорости прямых и обратных реакций равны отношениям равновесных статистических сумм продуктов и реагентов данных реакций.

Итак, правые части уравнений (3.33), (3.36) в нулевом приближении обобщенного метода Энскога—Чепмена выражены через макропараметры  $n_c$ ,  $T$ ,  $T_1^c$ . Для вычисления многотемпературных коэффициентов скорости реакций и функций  $R_c^{\text{react}}$ ,  $R_c^w$  в нулевом приближении необходимо знание поуровневых коэффициентов скорости реакций. В первом приближении многотемпературные коэффициенты скорости реакций получаются в результате осреднения сечений соответствующих столкновений с учетом функции распределения (3.57).

В химической кинетике вместо уравнений для числовых плотностей частиц  $n_c$  обычно используют уравнения для молярно-объемных концентраций  $\xi_c = n_c/\mathcal{N}_A$  ( $\mathcal{N}_A$  — число Авогадро). При этом правые части уравнений кинетики записываются в виде, несколько отличном от вида правых частей уравнений (3.86), (3.87). В них суммирование проводится не по химическим сортам партнеров по столкновению и продуктов реакции, а по номерам реакций. Тогда величина  $R_c^{\text{react}}$  определяется формулой

$$R_c^{\text{react}} = \mathcal{N}_A \sum_r (\nu_{c,r}'' - \nu_{c,r}') \left( k_{f,r} \prod_s \xi_s^{\nu_{s,r}'} - k_{b,r} \prod_s \xi_s^{\nu_{s,r}''} \right). \quad (3.105)$$

Здесь введены стехиометрические коэффициенты  $\nu_{c,r}'$  и  $\nu_{c,r}''$  для каждой  $r$ -й прямой и обратной реакции

$$\sum_{c=1}^L \nu_{c,r}' A_c \stackrel{f}{=} \sum_{c=1}^L \nu_{c,r}'' A_c$$

и коэффициенты скорости прямых и обратных реакций  $k_{f,r}$  и  $k_{b,r}$  соответственно. Суммирование в (3.105) проводится по всем реакциям  $r$ , протекающим в смеси,  $r = 1, \dots, R$ , а произведение — по всем химическим сортам  $s$ . Коэффициенты скорости прямой и обратной реакций  $k_{f,r}$  и  $k_{b,r}$ , входящие в уравнение (3.105), связаны с коэффициентами

$k_{cc'}^{dd'}$ ,  $k_{c, \text{diss}}^d$ ,  $k_{\text{rec}, c}^d$ , определяемыми уравнениями (3.92), (3.94), следующими соотношениями:

$$k_{f,r} = \frac{\mathcal{N}_A}{\nu_{c,r}'' - \nu_{c,r}'} k_{cc'}^{dd'}, \quad k_{b,r} = \frac{\mathcal{N}_A}{\nu_{c,r}'' - \nu_{c,r}'} k_{c'c}^{d'd} \quad (3.106)$$

для обменных реакций и

$$k_{f,r} = \frac{\mathcal{N}_A}{\nu_{c,r}'' - \nu_{c,r}'} k_{c, \text{diss}}^d, \quad k_{b,r} = \frac{\mathcal{N}_A^2}{\nu_{c,r}'' - \nu_{c,r}'} k_{\text{rec}, c}^d \quad (3.107)$$

— для реакций диссоциации и рекомбинации.

Размерность коэффициентов  $k_{f,r}$  и  $k_{b,r}$  — моль<sup>-1</sup>·м<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup> для обменных реакций и реакции диссоциации и моль<sup>-2</sup>·м<sup>6</sup>·с<sup>-1</sup> — для реакции рекомбинации.

Уравнения (3.105) записаны с учетом закона Гульдберга и Вааге [43], согласно которому скорость химической реакции  $w_{f,r}$  представляется в виде

$$w_{f,r} = k_{f,r} \prod_s \xi_s^{\nu_{s,r}'}. \quad (3.108)$$

Коэффициент  $k_{f,r}$  часто называют константой скорости реакции, или удельной скоростью реакции, т. е. скоростью реакции при условии, что концентрация каждого реагента равна единице.

Выражение для  $R_c^{\text{w}, \text{react}}$  также может быть записано с использованием введенных коэффициентов:

$$\begin{aligned} R_c^{\text{w}, \text{react}} = & \mathcal{N}_A \sum_{r, \nu_{c,r}'' > \nu_{c,r}'} (\nu_{c,r}'' - \nu_{c,r}') \times \\ & \times \left( k_{f,r} \prod_s \xi_s^{\nu_{s,r}'} G_{\text{app}, f, r, c} - k_{b,r} \prod_s \xi_s^{\nu_{s,r}''} G_{\text{va}, b, r, c} \right) + \\ & + \mathcal{N}_A \sum_{r, \nu_{c,r}'' < \nu_{c,r}'} (\nu_{c,r}'' - \nu_{c,r}') \left( k_{f,r} \prod_s \xi_s^{\nu_{s,r}'} G_{\text{va}, f, r, c} - k_{b,r} \prod_s \xi_s^{\nu_{s,r}''} G_{\text{app}, b, r, c} \right), \end{aligned}$$

где  $G_{\text{app}, f, r, c}$  и  $G_{\text{va}, b, r, c}$  — числа колебательных квантов молекул сорта  $c$ , появляющихся или исчезающих из системы в результате прямой и обратной  $r$ -й реакции. Выражения для этих величин приводятся в работе [144].

### § 3.7. Сильнонеравновесное квазистационарное распределение в однокомпонентном газе

**3.7.1. Функция распределения нулевого приближения.** В предыдущих параграфах мы рассматривали функции распределения и уравнения неравновесной газодинамики в смесях газов при условии, что вероятности близкого к резонансному VV-обмена колебательной энергией между молекулами одного и того же химического сорта зна-

чительно превосходят вероятности VT- и VRT- переходов колебательной энергии в другие виды энергии.

В условиях сильного колебательного возбуждения, когда колебательная энергия газа существенно больше поступательной и вращательной, этому условию удовлетворяют не все вероятности колебательных переходов. Особенностью колебательной кинетики в сильно-возбужденном газе является разный механизм энергообмена на разных группах колебательных уровней [25]. На нижних уровнях из всех видов колебательного энергообмена наиболее вероятным оказывается нерезонансный  $VV'$ -обмен колебательными квантами:

$$i + k = i' + k' = (i \pm m) + (k \mp m)$$

(режим нерезонансной релаксации [25]).

На средних уровнях наиболее часто происходит  $VV''$ -обмен колебательными квантами между соседними уровнями:

$$i + (i \pm 1) = (i \pm 1) + i \quad (3.109)$$

(режим резонансной релаксации [25]).

На верхних уровнях вероятности всех  $VV$ -обменов сравнимы по величине с вероятностями VT-переходов. VRT-переходы обычно менее вероятны, и ими часто пренебрегают. Коэффициенты скоростей  $VV$ - и VT-обменов в молекулярном азоте, рассчитанные при различных температурах, приведены на рис. 3.2. В расчетах использованы

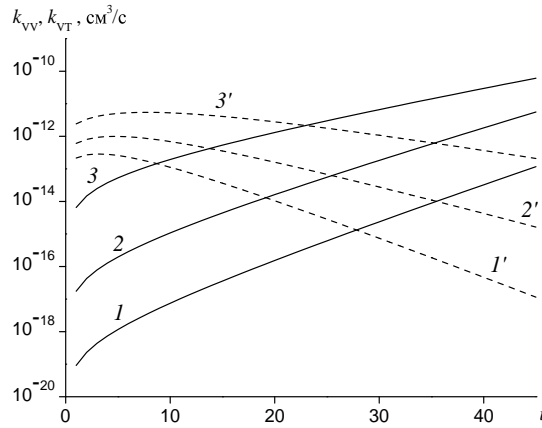


Рис. 3.2. Зависимость коэффициентов скорости  $VV$ - и VT-переходов в азоте от  $i$  при разных температурах. Сплошные кривые — для коэффициентов  $k_{i,i-1}$  VT-переходов, штриховые — для коэффициентов  $k_{i,i-1}^{01}$   $VV$ -переходов.

1, 1' —  $T = 500$ ; 2, 2' —  $T = 1000$ ; 3, 3' —  $T = 2500$  К.

аппроксимации для коэффициентов, предложенные в [135]. В этой работе в широком диапазоне температур была проведена интерполяция

результатов серии точных расчетов, выполненных в [111, 112] с использованием квазиклассического метода, в результате коэффициенты скорости переходов колебательной энергии представлены в виде простых аналитических выражений.

Из сказанного следуют разные условия для характерных времен колебательной релаксации на разных группах уровней:

$$\begin{aligned}\tau_{VV'} &\ll \tau_{VT} \sim \theta, & 0 \leq i \leq i_*, \\ \tau_{VV''} &\ll \tau_{VT} \sim \theta, & i_* \leq i \leq i_{**}, \\ \tau_{VV} &\sim \tau_{VT} \ll \theta, & i_{**} \leq i \leq L.\end{aligned}\tag{3.110}$$

Уровень  $i_*$  соответствует минимуму распределения Тринора (3.15), уровень  $i_{**}$  определяется приближенно из отношения вероятностей VV- и VT-обменов,  $L$  — последний колебательный уровень молекулы.

Рассмотрим кинетические уравнения (1.38) для функции распределения  $f_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)$  в однокомпонентном газе с быстрыми и медленными процессами:

$$\frac{\partial f_{ij}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla f_{ij} = \frac{1}{\varepsilon} J_{ij}^{\text{rap}} + J_{ij}^{\text{sl}}.$$

При условии (3.110) операторы быстрых и медленных процессов оказываются разными в разных областях колебательного спектра:

$$J_{ij}^{\text{rap}} = \begin{cases} J_{ij}^{\text{el}} + J_{ij}^{\text{rot}} + J_{ij}^{\text{VV}'}, & 0 \leq i < i_*, \\ J_{ij}^{\text{el}} + J_{ij}^{\text{rot}} + J_{ij}^{\text{VV}''}, & i_* \leq i \leq i_{**}, \\ J_{ij}, & i_{**} \leq i \leq L, \end{cases}$$

$$J_{ij}^{\text{sl}} = \begin{cases} J_{ij}^{\text{VT}}, & 0 \leq i < i_{**}, \\ 0, & i_{**} \leq i \leq L. \end{cases}$$

Здесь  $J_{ij}$  — оператор всех столкновений.

Следуя обобщенному методу Энского—Чепмена, раскладываем функцию распределения в ряд по степеням малого параметра  $\varepsilon = \tau_{\text{rap}}/\tau_{\text{sl}}$  и получаем уравнения нулевого приближения:

$$J_{ij}^{\text{rap}(0)} = 0.$$

Напомним, что оператор  $J_{ij}^{\text{rap}}$  различен на разных группах уровней. Поэтому и набор аддитивных инвариантов наиболее частых столкновений, определяющих функцию распределения в нулевом приближении, также различен для разных уровней. На всех уровнях аддитивными инвариантами являются масса  $\psi_{ij}^{(1)} = m$ , импульс  $\psi_{ij}^{(\nu)} = m u_\nu$  ( $\nu = 2, 3, 4$ ) и полная энергия частицы  $\psi_{ij}^{(5)} = m u^2/2 + \varepsilon_{ij}$ . На нижних

и средних уровнях существуют дополнительные инварианты. На нижних уровнях ( $0 \leq i < i_*$ ) сохраняется число колебательных квантов, и  $\psi_{ij}^{(6)} = i$ . На средних уровнях ( $i_* \leq i \leq i_{**}$ ) при обмене квантами между соседними уровнями (3.109) сохраняется любая величина  $a_i$ , не зависящая от скорости и вращательного уровня и произвольно зависящая от колебательного уровня  $i$ :  $a_i + a_{i\pm 1} = a_{i\pm 1} + a_i$ . Поэтому  $\psi_{ij}^{(\mu+6)} = a_i$  ( $\mu = i_*, \dots, i_{**}$ ).

Учитывая, что  $\ln f_{ij}^{(0)}/s_{ij}$  есть линейная комбинация аддитивных инвариантов наиболее частых столкновений, получаем представление для функции распределения в нулевом приближении, неравномерное по энергетическому спектру:

$$f_{ij}^{(0)} = \begin{cases} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \frac{N_1}{Z^{\text{rot}} Z^{\text{vibr},1}} s_{ij} \exp\left(-\frac{mc^2}{2kT} - \frac{\varepsilon_i + \varepsilon_j}{kT} - \vartheta i\right), & 0 \leq i \leq i_*, \\ \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \frac{n_i}{Z^{\text{rot}}} s_j \exp\left(-\frac{mc^2}{2kT} - \frac{\varepsilon_j}{kT}\right), & i_* \leq i \leq i_{**}, \\ \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \frac{N_3}{Z^{\text{rot}} Z^{\text{vibr},3}} s_{ij} \exp\left(-\frac{mc^2}{2kT} - \frac{\varepsilon_i + \varepsilon_j}{kT}\right), & i_{**} \leq i \leq L. \end{cases} \quad (3.111)$$

Здесь  $N_1, N_3$  — число молекул на нижних и верхних уровнях в расчете на единицу объема. При записи (3.111) учитывается независимость вращательной и колебательной энергии, вращательная статистическая сумма  $Z^{\text{rot}}$  вычисляется по формуле (2.7),  $Z^{\text{vibr},1}$  и  $Z^{\text{vibr},3}$  — обретенные колебательные статистические суммы:

$$Z^{\text{vibr},1} = \sum_{i=0}^{i_*} s_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT} - \vartheta i\right),$$

$$Z^{\text{vibr},3} = \sum_{i=i_{**}}^L s_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right).$$

Параметр  $\vartheta$  определяется через общее число колебательных квантов на нижних уровнях:

$$\rho W = \sum_{i=0}^{i_*} \sum_j i \int f_{ij}^{(0)} d\mathbf{u}$$

и может быть выражен через температуру первого колебательного уровня  $T_1$ , введенную в работе [271]:

$$\vartheta = \frac{\varepsilon_1}{k} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right).$$

Заселенности  $n_i$  средних уровней должны быть найдены из уравнений баланса заселенностей. Анализ аналитических и численных решений уравнений для  $n_i$  в пространственно однородных газах, а также экспериментальные исследования заселенностей колебательных уровней показывают, что зависимость  $n_i$  от номера уровня  $i$  для группы средних уровней имеет вид пологого плато.

В [25, 24, 23] приближенное выражение для  $n_i$  найдено в виде

$$\frac{n_i}{n} = \frac{\Gamma}{i+1} - \frac{P_{10}}{Q_{10}} \frac{kT}{12hc\omega_e x_e} \frac{\delta_{VV}^3 \exp(\delta_{VT} i)}{\delta_{VT} (i+1)}, \quad (3.112)$$

$P_{10}, Q_{10}$  — вероятности VT- и VV- переходов между первым и нулевым уровнями,  $\delta_{VT}, \delta_{VV}$  — функции температуры, являющиеся поправками на ангармоничность к вероятностям VT- и VV- переходов,  $\Gamma$  — параметр. Здесь, как и ранее, используется модель ангармонического осциллятора Морзе.

В [25] показано, что на средних уровнях основной вклад в  $n_i$  вносит первое слагаемое выражения (3.112), второй член определяет длину платообразного участка. Поэтому приближенно можно положить

$$\frac{n_i}{n} = \frac{\Gamma}{i+1}, \quad i_* \leq i \leq i_{**}.$$

Подставляя последнее равенство в формулу (3.111) и выражая параметр  $\vartheta$  через  $T_1$ , получаем

$$f_{ij}^{(0)} = \begin{cases} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{N_1}{Z_{\text{rot}} Z_{\text{vibr},1}} s_{ij} \exp \left( -\frac{mc^2}{2kT} - \frac{\varepsilon_j + \varepsilon_i - i\varepsilon_1}{kT} - \frac{i\varepsilon_1}{kT_1} \right), & 0 \leq i \leq i_*, \\ \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{\Gamma}{i+1} \frac{n}{Z_{\text{rot}}} s_j \exp \left( -\frac{mc^2}{2kT} - \frac{\varepsilon_j}{kT} \right), & i_* \leq i \leq i_{**}, \\ \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{N_3}{Z_{\text{rot}} Z_{\text{vibr},3}} s_{ij} \exp \left( -\frac{mc^2}{2kT} - \frac{\varepsilon_i + \varepsilon_j}{kT} \right), & i_{**} \leq i \leq L. \end{cases} \quad (3.113)$$

Параметры  $N_1, N_3$  и  $\Gamma$  выражаются через  $T, T_1$  и  $n$  из условий непрерывности функции распределения при  $i = i_*$ ,  $i = i_{**}$  и условия нормировки функции распределения относительно полного числа частиц  $n$ .

Как уже отмечалось, величину  $i_*$  определяют по формуле (3.15), записанной для однокомпонентного газа. При  $i = i_*$  триноровская часть распределения достигает минимального значения. Величину  $i_{**}$  выбирают с учетом условия, что при  $i > i_{**}$  вероятности VV- и VT-обменов сравнимы по порядку величин. В [25] предлагается следующее

выражение для номера уровня  $i_{**}$ :

$$i_{**} = i_* + \frac{\varepsilon_1}{\delta_{VT} + \delta_{VV}} \left( \frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_1} \right).$$

Другой способ определения  $i_{**}$  состоит в приравнении к нулю распределения (3.112). Действительно, это распределение теряет физический смысл, становясь меньше нуля. Это связано с тем, что при выводе (3.112) в [25] использовано предположение

$$\left| \frac{d^2 \ln(n_i/n)}{di^2} \right| \ll \frac{2hc\omega_e x_e}{kT},$$

которое перестает выполняться при  $i > i_{**}$ . В этом случае

$$i_{**} = \frac{1}{\delta_{VT}} \ln \left( \Gamma \frac{Q_{10}}{P_{10}} \frac{12hc\omega_e x_e}{kT} \frac{\delta_{VT}}{\delta_{VV}^3} \right). \quad (3.114)$$

Функция распределения нулевого приближения (3.113) зависит от макропараметров  $n$ ,  $\mathbf{v}$ ,  $T$ ,  $T_1$  и представляет собой максвелл-больцмановское распределение по скоростям и уровням вращательной энергии, а по колебательной энергии — распределение Тринора на нижних уровнях, платообразное распределение на средних уровнях и больцмановское распределение на верхних уровнях с соответствующими нормировочными коэффициентами. Функция распределения (3.113) выведена из кинетических уравнений в работах [203, 204].

Интегрируя (3.113) по скорости и суммируя по  $j$ , получаем представление для заселенностей колебательных уровней:

$$n_i = \begin{cases} \frac{N_1}{Z_{\text{vibr},1}} s_i \exp \left( -\frac{\varepsilon_i - i\varepsilon_1}{kT} - \frac{i\varepsilon_1}{kT_1} \right), & 0 \leq i \leq i_*, \\ n \frac{\Gamma}{i+1}, & i_* \leq i \leq i_{**}, \\ \frac{N_3}{Z_{\text{vibr},3}} s_i \exp \left( -\frac{\varepsilon_i}{kT} \right), & i_{**} \leq i \leq L. \end{cases} \quad (3.115)$$

Для практических расчетов удобно использовать единую форму записи функции распределения для всех уровней, полученную в [52]:

$$f_{ij}^{(0)} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{n s_{ij}}{Z_{\text{int}}} \exp \left( -\frac{mc^2}{2kT} - \frac{\varepsilon_j}{kT} - \frac{\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta - \beta\varepsilon_1}{kT} - \right. \\ \left. - \frac{\beta\varepsilon_1}{kT_1} + \ln \frac{i_* + 1}{\gamma + 1} \right), \quad (3.116)$$

где  $Z^{\text{int}} = Z^{\text{rot}} Z^{\text{vibr}}$ ;  $Z^{\text{vibr}}$  — полная неравновесная колебательная статистическая сумма

$$Z^{\text{vibr}} = \sum_i s_i \exp \left( -\frac{mc^2}{2kT} - \frac{\varepsilon_j}{kT} - \frac{\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta - \beta\varepsilon_1}{kT} - \frac{\beta\varepsilon_1}{kT_1} + \ln \frac{i_* + 1}{\gamma + 1} \right), \quad (3.117)$$

$$\alpha = \begin{cases} i_{**}, & 0 \leq i < i_{**}, \\ i, & i_{**} \leq i < L, \end{cases} \quad \beta = \begin{cases} i, & 0 \leq i < i_*, \\ i_*, & i_* \leq i < L, \end{cases}$$

$$\gamma = \begin{cases} i_*, & 0 \leq i < i_*, \\ i, & i_* \leq i < i_{**}, \\ i_{**}, & i_{**} \leq i < L. \end{cases}$$

На рис. 3.3\* представлены заселенности колебательных уровней (3.115) в молекулярном азоте при разных соотношениях температур

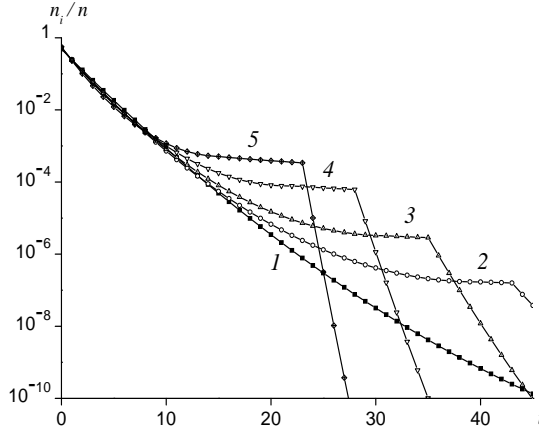


Рис. 3.3. Колебательные распределения (3.115) в молекулярном азоте при разных соотношениях температур.

1 —  $T = T_1 = 5000$ ; 2 —  $T = 2172$ ,  $T_1 = 4580$ ; 3 —  $T = 1664$ ,  $T_1 = 4435$ ; 4 —  $T = 1088$ ,  $T_1 = 4205$ ; 5 —  $T = 680$ ,  $T_1 = 3774$  К.

$T_1/T$ . Видно, что распределение сильно зависит от значения параметра неравновесности  $T_1/T$ . Длина платообразного участка заметно возрастает с увеличением  $T_1/T$ , при  $T_1/T < 4$  этот участок практически отсутствует, и заселенности представляют собой склейку триновского и больцмановского распределений. В случае если  $T_1/T < 1$ , распределение (3.115) переходит в распределение Тринора на всех колебательных уровнях, так как  $i_*$  практически равно  $i_{**}$  и совпадает с максимально возможным числом возбужденных уровней осциллятора Морзе. Если пренебречь ангармоничностью колебаний, то из (3.115)

\* Авторы выражают признательность Т.Ю. Александровой, предоставившей данные для рис. 3.3, а также для некоторых рисунков к главам 6 и 9.



получаем неравновесное двухтемпературное больцмановское распределение с колебательной температурой  $T_v = T_1$ . При  $T = T_1$  (3.115) переходит в локально равновесное однотемпературное распределение Больцмана по колебательным уровням.

Запишем условия нормировки функции распределения:

$$\sum_{ij} \int f_{ij} d\mathbf{u} = \sum_{ij} \int f_{ij}^{(0)} d\mathbf{u} = n, \quad (3.118)$$

$$\sum_{ij} m \int \mathbf{u} f_{ij} d\mathbf{u} = \sum_{ij} m \int \mathbf{u} f_{ij}^{(0)} d\mathbf{u} = \rho \mathbf{v}, \quad (3.119)$$

$$\begin{aligned} \sum_{ij} \int \left( \frac{mc^2}{2} + \varepsilon_i + \varepsilon_j \right) f_{ij} d\mathbf{u} &= \sum_{ij} \int \left( \frac{mc^2}{2} + \varepsilon_i + \varepsilon_j \right) f_{ij}^{(0)} d\mathbf{u} = \\ &= \frac{3}{2} nkT + \rho E_{\text{rot}}(T) + \rho E_{\text{vibr}}(T, T_1), \end{aligned} \quad (3.120)$$

$$\sum_{i=0}^{i_*} \sum_j i \int f_{ij} d\mathbf{u} = \sum_{i=0}^{i_*} \sum_j i \int f_{ij}^{(0)} d\mathbf{u} = \rho W(T, T_1). \quad (3.121)$$

Как видно из (3.118)–(3.121), функция распределения нормирована относительно числа частиц, макроскопического импульса, полной энергии и числа колебательных квантов на нижних уровнях. Температура газа  $T$  и температура первого колебательного уровня  $T_1$  определяются полной внутренней энергией и числом колебательных квантов  $W$  на нижних уровнях. Квазистационарное распределение иного вида было позднее получено в работе [83] путем введения приближенного дополнительного аддитивного инварианта для всех колебательных уровней молекул.

**3.7.2. Уравнения для макропараметров.** Уравнения для макропараметров  $n$ ,  $\mathbf{v}$ ,  $T$ ,  $T_1$  получают из кинетических уравнений путем умножения на аддитивные инварианты наиболее частых столкновений, интегрирования по скорости и суммирования по  $i$  и  $j$ . Поскольку инвариант  $\psi_{ij}^{(6)} = i$  является инвариантом только для нижних уровней, в уравнении, соответствующем этому инварианту, суммирование производится только по нижним уровням. В результате получаем следующую систему уравнений для макропараметров:

$$\frac{dn}{dt} + n \nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (3.122)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{P} = 0, \quad (3.123)$$

$$\rho \frac{dU}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{q} + \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} = 0, \quad (3.124)$$

$$\rho \frac{dW}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{q}_w = R^w. \quad (3.125)$$

Эта система значительно проще системы (3.33)–(3.36), полученной в многотемпературном приближении для смеси газов, так как уравнения химической кинетики (3.33) заменяются на уравнение неразрывности (3.122), а уравнение (3.125) не содержит оператора столкновений, приводящих к химическим реакциям. Вместе с тем колебательная энергия и число квантов рассчитываются с использованием более сложного составного распределения (3.115) и с учетом выражения (3.116) могут быть записаны в виде

$$E_{\text{vibr}}(T, T_1) = \frac{1}{mZ_{\text{vibr}}} \sum_i s_i \varepsilon_i \exp \left( -\frac{\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta - \beta \varepsilon_1}{kT} - \frac{\beta \varepsilon_1}{kT_1} + \ln \frac{i_* + 1}{\gamma + 1} \right), \quad (3.126)$$

$$W(T, T_1) = \frac{1}{mZ_{\text{vibr}}} \sum_{i=0}^{i_*} s_i i \exp \left( -\frac{\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta - \beta \varepsilon_1}{kT} - \frac{\beta \varepsilon_1}{kT_1} + \ln \frac{i_* + 1}{\gamma + 1} \right). \quad (3.127)$$

Правая часть уравнения (3.125) имеет вид

$$R^w = \sum_j \sum_{i=0}^{i_*} \int i J_{ij}^{s1} d\mathbf{u}.$$

В нулевом приближении  $\mathbf{P}^{(0)} = p\mathbf{I}$ ,  $\mathbf{q}^{(0)} = 0$ ,  $\mathbf{q}_w^{(0)} = 0$ , и из системы (3.122)–(3.125) получаем уравнения невязкого нетеплопроводного газа в обобщенном двухтемпературном приближении. В работе [66] эти уравнения использовались для расчета сверхзвуковых течений неравновесного газа в соплах и оценки влияния формы распределений на газодинамические параметры.

### 3.7.3. Время колебательной релаксации и теплоемкости.

На основе рассмотренного приближения может быть вычислено время колебательной релаксации в потоке газа, состоящего из молекул — ангармонических осцилляторов. Введем  $\tau_{\text{vibr}}$  формулой

$$\frac{1}{\tau_{\text{vibr}}} = \frac{R^{w(0)}}{\rho W^{\text{eq}} - \rho W}, \quad (3.128)$$

где  $R^{w(0)}$  определяется функцией распределения нулевого приближения, а число колебательных квантов  $W^{\text{eq}}$  рассчитывается исходя из

равновесного больцмановского распределения:

$$W^{\text{eq}} = \frac{\sum_{i=0}^{i_*} i s_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)}{\sum_i s_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)}.$$

Аналогичные определения времени релаксации для модели гармонического осциллятора часто вводятся в литературе (см. [25, 86]). В этом случае число колебательных квантов в выражении (3.128) заменяется средней колебательной энергией гармонических осцилляторов, рассчитанной по формуле (3.31).

Рассмотрим теперь подробнее удельные теплоемкости колебательных степеней свободы. Модифицированные неравновесные теплоемкости вводятся формулами (3.27)–(3.30), однако в данном приближении входящие в эти формулы колебательная энергия и среднее число колебательных квантов определяются составным распределением (3.115) и вычисляются по формулам (3.126), (3.127). Дифференцируя (3.126) и (3.127) по  $T$  и  $T_1$ , получаем окончательные выражения для теплоемкостей сильнонеравновесного газа.

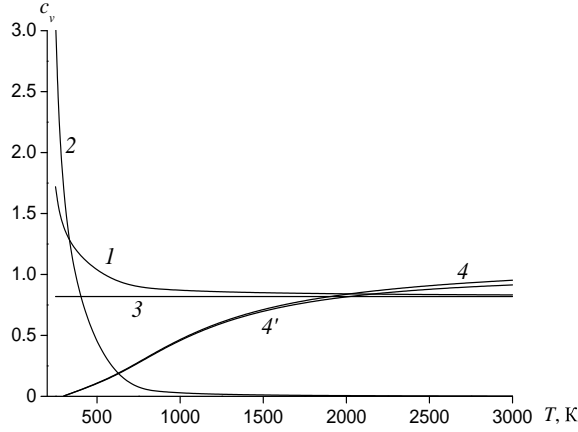


Рис. 3.4. Зависимость безразмерных колебательных теплоемкостей  $N_2$  от  $T$  при  $T_1 = 2000$  К.  
1 —  $c_v^{T_1}$ ; 2 —  $-c_v^T$ ; 3 —  $c_v^{T_v}$  для гармонического осциллятора;  
4, 4' — равновесная колебательная теплоемкость  $c_v^{\text{eq}}$  для ангармонического и гармонического осцилляторов.

На рис 3.4, 3.5 приводится зависимость безразмерных теплоемкостей  $c_v^T$  и  $c_v^{T_1}$ , отнесенных к  $k/m$ , от  $T$  и  $T_1$  для молекулярного азота. Там же приведены значения колебательной теплоемкости  $c_v^{T_v}$  для мо-

дели гармонического осциллятора (3.32) и значения равновесной теплоемкости  $c_v^{\text{eq}}$ , вычисленной при  $T = T_1$  для моделей гармонического и ангармонического осцилляторов. Видно, что в условиях, близких к равновесным ( $T_1 \approx T$ ), и при  $T_1 < T$  значение  $c_v^T$  пренебрежимо мало. Это объясняется тем, что в таких условиях распределение (3.115) слабо отличается от распределения Больцмана с колебательной температурой  $T_1$ , справедливого для гармонических осцилляторов (а для гармонического осциллятора  $c_v^T = 0$ ). С ростом неравновесного фактора  $T_1/T$  абсолютное значение  $c_v^T$  возрастает и при  $T_1/T > 4$  превосходит  $c_v^{T_1}$ . Отметим также, что  $c_v^{T_1} > c_v^{\text{eq}}$  при  $T_1 > T$  и  $c_v^{T_1} < c_v^{\text{eq}}$  при  $T_1 < T$ . Неравновесная теплоемкость гармонического осциллятора возрастает монотонно с ростом колебательной температуры, для ангармонического осциллятора зависимость теплоемкости от  $T$  или  $T_1$  является немонотонной, и при некоторых отношениях  $T_1/T$  наблюдается пик теплоемкости, объясняющийся неравномерной зависимостью колебательной энергии ангармонических осцилляторов от  $T$  и  $T_1$ .

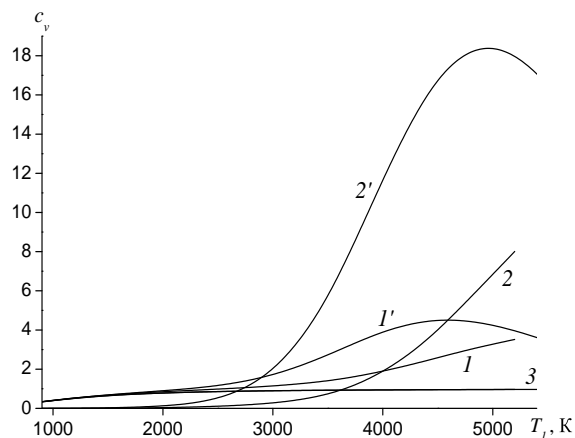


Рис. 3.5. Зависимость безразмерных колебательных теплоемкостей  $N_2$  от  $T_1$  при разных  $T$ .

1, 2 —  $T = 800$ ; 1', 2' —  $T = 500$  К. 1, 1' —  $c_v^{T_1}$ ; 2, 2' —  $-c_v^T$ ; 3 —  $c_v^T$  для гармонического осциллятора.

Равновесная теплоемкость  $c_v^{\text{eq}}$  возрастает с возрастанием температуры, разница между теплоемкостью гармонического и ангармонического осцилляторов также возрастает с ростом  $T$ . Из сказанного следует важный вывод, что ангармоничность молекулярных колебаний играет принципиальную роль при  $T_1 > T$ , а также становится заметной при высоких температурах в равновесном газе.

Кроме того, с ростом температуры газа все больший вклад в теплоемкость вносят верхние колебательные уровни. Так, при умеренных

температурах (для азота  $T < 2000$  К) верхние уровни практически не влияют на теплоемкость даже при большом запасе колебательной энергии (при больших отношениях  $T_1/T$ ). Однако с ростом температуры до 6000–8000 К пренебрежение верхними уровнями дает заниженные значения теплоемкости.

На рис. 3.6 приведены равновесные удельные теплоемкости при постоянном давлении  $c_p^{eq}$  для гармонического и ангармонического осцилляторов. Сравнение показывает достаточно слабый эффект ангармоничности при  $T < 2000$  К. Кроме того, на этом же рисунке даются значения  $c_p^{eq}$  из работы [138], где теплоемкость рассчитывалась с учетом возбуждения электронных степеней свободы. Видно, что при  $T > 8000$  К электронное возбуждение оказывает сильное влияние на теплоемкость.

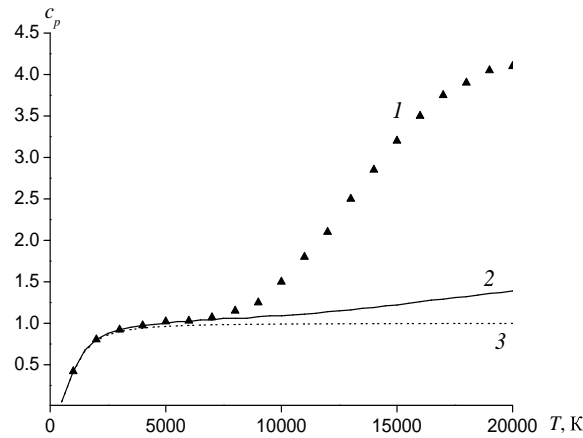


Рис. 3.6. Зависимость безразмерной равновесной теплоемкости при постоянном давлении  $c_p^{eq}$  в  $N_2$  от  $T$ .  
1 — по данным [138]; 2, 3 —  $c_p^{eq}$  для ангармонического и гармонического осцилляторов соответственно.

В заключение отметим, что неравновесная теплоемкость определяется, главным образом, формой распределения молекул по колебательным уровням и, таким образом, является основной характеристикой газа, учитывающей сильное возбуждение колебательных степеней свободы. Отличие распределения нулевого приближения от больцмановского оказывает существенное влияние на теплоемкость и, следовательно, на коэффициенты теплопроводности и объемной вязкости. Это свойство теплоемкости оказывается важным при анализе процессов переноса в сильнонеравновесном газе.

**§ 3.8. Процессы переноса в газе  
с сильным колебательным возбуждением**

**3.8.1. Функция распределения первого порядка.** Функция распределения первого приближения ищется с помощью уравнений

$$-n^2 I_{ij}(\varphi) = Df_{ij}^{(0)} - J_{ij}^{sl(0)}. \quad (3.129)$$

Линеаризованный оператор быстрых процессов в однокомпонентном газе  $I_{ij}(\varphi)$  вводится по формуле

$$I_{ij}(\varphi) = \frac{1}{n^2} \sum_{kli'j'k'l'} \int f_{ij}^{(0)} f_{kl}^{(0)} (\varphi_{ij} + \varphi_{kl} - \varphi_{i'j'} - \varphi_{k'l'}) \times \\ \times g \sigma_{ijkl}^{i'j'k'l'} d^2 \Omega d\mathbf{u}. \quad (3.130)$$

Следует отметить, что оператор  $I_{ij}(\varphi)$  определяется сечениями различных процессов на разных группах энергетических уровней, являясь неоднородным по колебательному спектру.

Выражение для  $Df_{ij}^{(0)}$  в обобщенном двухтемпературном приближении можно записать в форме

$$Df_{ij}^{(0)} = f_{ij}^{(0)} \left\{ \left( \frac{mc^2}{2kT} - \frac{5}{2} + \left[ \frac{\varepsilon_j}{kT} \right]_{\text{rot}}' + \left[ \frac{\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta - \beta\varepsilon_1}{kT} \right]_{\text{vibr}}' \right) \mathbf{c} \cdot \nabla \ln T + \right. \\ + \left[ \frac{\beta\varepsilon_1}{kT_1} \right]_{\text{vibr}}' \mathbf{c} \cdot \nabla \ln T_1 + \frac{m}{kT} \left( \mathbf{c}\mathbf{c} - \frac{1}{3}c^2 \mathbf{I} \right) : \nabla \mathbf{v} + \\ + \left( \frac{mc^2}{2kT} - \frac{3}{2} + \left[ \frac{\varepsilon_j}{kT} \right]_{\text{rot}}' + \left[ \frac{\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta - \beta\varepsilon_1}{kT} \right]_{\text{vibr}}' \right) \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} + \\ \left. + \frac{1}{T_1} \frac{dT_1}{dt} \left[ \frac{\beta\varepsilon_1}{kT_1} \right]_{\text{vibr}}' + \left( \frac{mc^2}{3kT} - 1 \right) \nabla \cdot \mathbf{v} \right\}. \quad (3.131)$$

Здесь осреднение по колебательному спектру проводится с использованием распределения (3.115):

$$\langle \alpha \rangle_{\text{vibr}} = \frac{\sum_i \alpha_i s_i \exp \left( -\frac{\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta - \beta\varepsilon_1}{kT} - \frac{\beta\varepsilon_1}{kT_1} + \ln \frac{i_* + 1}{\gamma + 1} \right)}{\sum_i s_i \exp \left( -\frac{\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta - \beta\varepsilon_1}{kT} - \frac{\beta\varepsilon_1}{kT_1} + \ln \frac{i_* + 1}{\gamma + 1} \right)}.$$

Выразим производные  $dT/dt$  и  $dT_1/dt$  с помощью уравнения энергии (3.124) и уравнения для числа квантов (3.125) в нулевом приближении:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{c_w^{T_1} p \nabla \cdot \mathbf{v} + c_v^{T_1} \varepsilon_1 R^{w(0)}}{\rho (c_u c_w^{T_1} - c_w^T c_v^{T_1})}, \quad (3.132)$$

$$\frac{dT_1}{dt} = \frac{c_w^T p \nabla \cdot \mathbf{v} + c_u \varepsilon_1 R^{w(0)}}{\rho (c_u c_w^{T_1} - c_w^T c_v^{T_1})}. \quad (3.133)$$

Подставляя выражения (3.132) и (3.133) в (3.131), после некоторых преобразований приходим к следующему структурному виду функции распределения  $f_{ij}^{(1)}$ :

$$\begin{aligned} f_{ij}^{(1)} = f_{ij}^{(0)} & \left( -\frac{1}{n} \mathbf{A}_{ij} \cdot \nabla \ln T - \frac{1}{n} \mathbf{A}_{ij}^{(1)} \cdot \nabla \ln T_1 - \right. \\ & \left. - \frac{1}{n} \mathbf{B}_{ij} : \nabla \mathbf{v} - \frac{1}{n} F_{ij} \nabla \cdot \mathbf{v} - \frac{1}{n} G_{ij} \right). \end{aligned} \quad (3.134)$$

Функции  $\mathbf{A}_{ij}$ ,  $\mathbf{A}_{ij}^{(1)}$ ,  $\mathbf{B}_{ij}$ ,  $F_{ij}$ ,  $G_{ij}$  определяются из линейных интегральных уравнений:

$$nI_{ij}(\mathbf{A}) = f_{ij}^{(0)} \mathbf{c} \left( \frac{mc^2}{2kT} - \frac{5}{2} + \left[ \frac{\varepsilon_j}{kT} \right]_{\text{rot}}' + \left[ \frac{\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta - \beta \varepsilon_1}{kT} \right]_{\text{vibr}}' \right), \quad (3.135)$$

$$nI_{ij}(\mathbf{A}^{(1)}) = f_{ij}^{(0)} \mathbf{c} \left[ \frac{\beta \varepsilon_1}{kT_1} \right]_{\text{vibr}}', \quad (3.136)$$

$$nI_{ij}(\mathbf{B}) = \frac{m}{2kT} f_{ij}^{(0)} \left( \mathbf{c} \mathbf{c} - \frac{1}{3} c^2 \mathbf{I} \right), \quad (3.137)$$

$$\begin{aligned} nI_{ij}(F) = f_{ij}^{(0)} & \left\{ -\frac{nkT}{\rho(c_u c_w^{T_1} - c_w^T c_v^{T_1})} \left[ \frac{c_w^{T_1}}{T} \left( \frac{mc^2}{2kT} - \frac{3}{2} + \left[ \frac{\varepsilon_j}{kT} \right]_{\text{rot}}' + \right. \right. \right. \\ & \left. \left. + \left[ \frac{\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta - \beta \varepsilon_1}{kT} \right]_{\text{vibr}}' \right) - \frac{c_w^T}{T_1} \left[ \frac{\beta \varepsilon_1}{kT_1} \right]_{\text{vibr}}' \right] + \frac{mc^2}{3kT} - 1 \right\}, \end{aligned} \quad (3.138)$$

$$\begin{aligned} nI_{ij}(G) = -f_{ij}^{(0)} & \left\{ \frac{\varepsilon_1 R^{w(0)}}{\rho(c_u c_w^{T_1} - c_w^T c_v^{T_1})} \left[ \frac{c_v^{T_1}}{T} \left( \frac{mc^2}{2kT} - \frac{3}{2} + \left[ \frac{\varepsilon_j}{kT} \right]_{\text{rot}}' + \right. \right. \right. \\ & \left. \left. + \left[ \frac{\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta - \beta \varepsilon_1}{kT} \right]_{\text{vibr}}' \right) - \frac{c_u}{T_1} \left[ \frac{\beta \varepsilon_1}{kT_1} \right]_{\text{vibr}}' \right] \right\} - J_{ij}^{\text{sl}(0)}. \end{aligned} \quad (3.139)$$

Единственность решения этих уравнений обеспечивается дополнительными соотношениями, следующими из нормировки функции распределения (3.118)–(3.121):

$$\begin{aligned}
\sum_{ij} m \int f_{ij}^{(0)} A_{ij} c^2 d\mathbf{u} &= 0, \\
\sum_{ij} m \int f_{ij}^{(0)} A_{ij}^{(1)} c^2 d\mathbf{u} &= 0, \\
\sum_{ij} \int f_{ij}^{(0)} F_{ij} d\mathbf{u} &= 0, \\
\sum_{ij} \int f_{ij}^{(0)} G_{ij} d\mathbf{u} &= 0, \\
\sum_{ij} \int f_{ij}^{(0)} \left( \frac{mc^2}{2} + \varepsilon_j + \varepsilon_i \right) F_{ij} d\mathbf{u} &= 0, \\
\sum_{ij} \int f_{ij}^{(0)} \left( \frac{mc^2}{2} + \varepsilon_j + \varepsilon_i \right) G_{ij} d\mathbf{u} &= 0, \\
\sum_{i=0}^{i_*} \sum_j i \int f_{ij}^{(0)} F_{ij} d\mathbf{u} &= 0, \\
\sum_{i=0}^{i_*} \sum_j i \int f_{ij}^{(0)} G_{ij} d\mathbf{u} &= 0.
\end{aligned}$$

**3.8.2. Поточные члены.** Рассмотрим поточные члены в уравнениях (3.122)–(3.125) в первом приближении. Тензор напряжений описывается формулой (2.43), а коэффициенты вязкости, объемной вязкости и релаксационное давление, входящие в это выражение, вычисляются через интегральные скобки по формулам (2.44). Интегральные скобки для однокомпонентного газа вводятся следующим образом:

$$[A, B] = \sum_{ij} \int I_{ij}(A) B_{ij} d\mathbf{u}.$$

Линейный интегральный оператор  $I_{ij}(A)$  определен формулой (3.130) и содержит сечения разных процессов на разных группах уровней.

Коэффициент объемной вязкости и релаксационное давление обусловлены быстрыми неупругими процессами и в рассматриваемом приближении могут быть представлены в виде суммы двух слагаемых (см. формулу (3.77)), первое из которых связано с RT-переходами, а второе — с нерезонансным обменом колебательной энергией. Релаксационное давление также зависит от медленных неупругих процессов.



Скорость диффузии в однокомпонентном газе равны нулю, а тепловой поток определяется выражением

$$\mathbf{q} = -(\lambda' + \lambda_{vt}) \nabla T - (\lambda_{tv} + \lambda_{vv}) \nabla T_1, \quad (3.140)$$

$$\begin{aligned} \lambda' &= \frac{k}{3} [\mathbf{A}, \mathbf{A}], & \lambda_{vt} &= \frac{kT_1}{3T} [\mathbf{A}^{(1)}, \mathbf{A}], \\ \lambda_{tv} &= \frac{kT}{3T_1} [\mathbf{A}, \mathbf{A}^{(1)}], & \lambda_{vv} &= \frac{k}{3} [\mathbf{A}^{(1)}, \mathbf{A}^{(1)}]. \end{aligned}$$

Физический смысл коэффициентов теплопроводности, входящих в (3.140), рассматривался в § 3.5. Для модели гармонического осциллятора перекрестные коэффициенты  $\lambda_{vt}$  и  $\lambda_{tv}$  равны нулю.

Поток энергии, связанной с переносом числа колебательных квантов на нижних уровнях, вычисляется по формуле

$$\varepsilon_1 \mathbf{q}_w = -\lambda_{vt} \nabla T - \lambda_{vv} \nabla T_1.$$

В случае гармонического осциллятора

$$\varepsilon_1 \mathbf{q}_w = \mathbf{q}_{\text{vibr}} = -\lambda_{vv} \nabla T_v,$$

и поток колебательной энергии определяется лишь колебательной температурой. Физически это объясняется тем, что обмен квантами между гармоническими осцилляторами происходит резонансно, так как дефект резонанса при VV-обмене равен нулю вследствие эквидистантности спектра гармонического осциллятора. Поэтому при VV-обмене не происходит переходов колебательной энергии в поступательную.

Наряду с (3.140) поток полной энергии  $\mathbf{q}$  можно записать в иной форме, представляющей собой сумму потоков поступательной, вращательной и колебательной энергии [28, 204, 205]:

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_{\text{tr}} + \mathbf{q}_{\text{rot}} + \mathbf{q}_{\text{vibr}},$$

где

$$\mathbf{q}_{\text{tr}} = -\lambda_{\text{tr}} \nabla T; \quad \mathbf{q}_{\text{rot}} = -\lambda_{\text{rot}} \nabla T; \quad \mathbf{q}_{\text{vibr}} = -\lambda'_{\text{vt}} \nabla T - \lambda_v \nabla T_1. \quad (3.141)$$

В этом случае входящие в (3.141) коэффициенты теплопроводности рассчитывают по формулам

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{tr}} &= \frac{k}{3} \left[ \sqrt{\frac{m}{2kT}} \mathbf{c} \left( \frac{mc^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right), \mathbf{A}_{ij} \right], \\ \lambda_{\text{rot}} &= \frac{k}{3} \left[ \sqrt{\frac{m}{2kT}} \mathbf{c} \left( \frac{\varepsilon_j}{kT} - \left\langle \frac{\varepsilon_j}{kT} \right\rangle_{\text{rot}} \right), \mathbf{A}_{ij} \right], \end{aligned}$$

$$\lambda'_{vt} = \frac{k}{3} \left[ \sqrt{\frac{m}{2kT}} \mathbf{c} \left( \frac{\varepsilon_i}{kT} - \left\langle \frac{\varepsilon_i}{kT} \right\rangle_{\text{vibr}} \right), \mathbf{A}_{ij} \right],$$

$$\lambda_v = \frac{k}{3} \left[ \sqrt{\frac{m}{2kT}} \mathbf{c} \left( \frac{\varepsilon_i}{kT} - \left\langle \frac{\varepsilon_i}{kT} \right\rangle_{\text{vibr}} \right), \mathbf{A}_{ij}^{(1)} \right].$$

Коэффициенты  $\lambda'_{vt}$ ,  $\lambda_v$  представляют собой сумму двух слагаемых:

$$\lambda'_{vt} = \lambda_{\text{anh}} + \lambda_{vt}, \quad \lambda_v = \lambda_{tv} + \lambda_{vv},$$

физический смысл этих коэффициентов обсуждался ранее (см. § 3.5).

Результаты расчета коэффициентов вязкости и теплопроводности в условиях сильного колебательного возбуждения молекул однокомпонентного газа обсуждаются в § 5.7.

Функция распределения, аналогичная (3.113), может быть получена и для химически реагирующего газа, если условия (3.110) справедливы для молекул каждого химического сорта и характерное время химических реакций сравнимо с макроскопическим временем  $\theta$ . Такое распределение получено в [146] для бинарной смеси молекул и атомов с диссоциацией и рекомбинацией и использовалось для расчета неравновесных течений в соплах. В главе 9 анализируются результаты, полученные при исследовании течений реагирующих смесей в соплах на основе различных квазистационарных приближений и с учетом поуровневой кинетики.

## Однотемпературная модель химически неравновесных смесей газов

В этой главе рассматривается течение реагирующей смеси газов, подчиняющееся условию (1.45), при котором характерное время релаксации всех внутренних степеней свободы значительно меньше характерного времени химических реакций. Такие условия часто являются предметом рассмотрения химической кинетики [43], когда неравновесные химические реакции исследуются при сохраняющихся термически равновесных распределениях по внутренним энергиям. Кинетическое описание режима замедленных реакций можно найти в [14, 159, 145]. Особо следует отметить монографию [159], в которой рассмотрены математические аспекты теории процессов переноса и подробно изложены алгоритмы решения линейных транспортных систем в реагирующих смесях с замедленными химическими реакциями. В данной главе кратко рассмотрены функции распределения нулевого и первого приближений, уравнения переноса и структура потоковых и релаксационных членов в реагирующих газах в однотемпературном приближении.

### § 4.1. Функция распределения нулевого приближения, макропараметры, система уравнений переноса

Рассмотрим кинетические уравнения для функции распределения многокомпонентной смеси (1.38) при условии (1.45). В этом случае интегральный оператор быстрых процессов включает в себя операторы всех столкновений, ведущих к изменению внутренней энергии:

$$J_{cij}^{\text{rap}} = J_{cij}^{\text{el}} + J_{cij}^{\text{rot}} + J_{cij}^{\text{vibr}} = J_{cij}^{\text{el}} + J_{cij}^{\text{int}}, \quad (4.1)$$

а оператор медленных процессов содержит лишь оператор столкновений, приводящих к химическим реакциям:

$$J_{cij}^{\text{sl}} = J_{cij}^{\text{react}}. \quad (4.2)$$

Малый параметр в уравнении (1.38) равен отношению характерных времен быстрых и медленных процессов:  $\varepsilon = \tau_{\text{int}}/\tau_{\text{react}} \sim \tau_{\text{int}}/\theta$ . Уравнения (1.38) с операторами столкновений (4.1) и (4.2) в нулевом приближении сводятся к следующему уравнению:

$$J_{cij}^{\text{el}(0)} + J_{cij}^{\text{int}(0)} = 0. \quad (4.3)$$

Система аддитивных инвариантов столкновений быстрого процесса содержит обычные инварианты  $\psi_{cij}^{(\nu)} = m_c u_{c\nu}$  ( $\nu = 1, 2, 3$ ),  $\psi_{cij}^{(4)} = m_c u_c^2/2 + \varepsilon_{ij}^c + \varepsilon_c$ , сохраняющиеся при любых столкновениях, и, кроме того, дополнительные инварианты, сохраняющиеся только в быстром процессе:  $\psi_{cij}^{(\lambda+4)} = a_c$  ( $\lambda = 1, \dots, L$ ), где  $a_c$  — любые величины, не зависящие от скорости, колебательного  $i$  и вращательного  $j$  уровней и произвольно зависящие от химического сорта  $c$ . Наличие последних инвариантов  $\psi_{cij}^{(\lambda+4)}$  обусловлено тем, что при условии (1.45) химические реакции при наиболее частых столкновениях заморожены.

С учетом данного набора аддитивных инвариантов функция распределения нулевого приближения определяется выражением

$$f_{cij}^{(0)} = \left( \frac{m_c}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{n_c}{Z_c^{\text{int}}(T)} s_{ij}^c \exp \left( -\frac{m_c c_c^2}{2kT} - \frac{\varepsilon_{ij}^c}{kT} \right), \quad (4.4)$$

статистическая сумма внутренних степеней свободы  $Z_c^{\text{int}}(T)$  зависит только от  $T$ :

$$Z_c^{\text{int}}(T) = \sum_{ij} s_{ij}^c \exp \left( -\frac{\varepsilon_{ij}^c}{kT} \right).$$

В рассматриваемых условиях к наиболее частым столкновениям относятся не только столкновения с обменом колебательной энергией между молекулами одного и того же химического сорта, приводящие к установлению многотемпературных распределений, но также другие виды обмена и переходов колебательной энергии. Поэтому уже в масштабе времени  $\tau_{\text{гар}}$  быстрый обмен колебательной энергией между разными типами молекул ведет к выравниванию колебательных температур, а быстрый VT-обмен приводит к тому, что колебательная температура становится равной температуре газа. В результате функция распределения принимает вид термически равновесного максвелл-большмановского распределения (4.4) с температурой газа  $T$ . Из (4.4) следует, что заселенности колебательных уровней описываются одно-температурным большмановским распределением (3.18). Неравновесный характер химических реакций учитывается в (4.4) благодаря зависимости  $f_{cij}^{(0)}$  от неравновесных числовых плотностей химических компонентов  $n_c$ , определяемых из уравнений химической кинетики.

Функция распределения нормируется в данном случае относительно числовых плотностей химических компонентов, суммарного им-

пульса и полной энергии. Условия нормировки задаются уравнениями, аналогичными уравнениям (3.21)–(3.23):

$$\sum_{ij} \int f_{cij} d\mathbf{u}_c = \sum_{ij} \int f_{cij}^{(0)} d\mathbf{u}_c = n_c, \quad c = 1, \dots, L, \quad (4.5)$$

$$\sum_{cij} m_c \int \mathbf{u}_c f_{cij} d\mathbf{u}_c = \sum_{cij} m_c \int \mathbf{u}_c f_{cij}^{(0)} d\mathbf{u}_c = \rho \mathbf{v}, \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} \sum_{cij} \int \left( \frac{m_c c_c^2}{2} + \varepsilon_{ij}^c \right) f_{cij} d\mathbf{u}_c &= \sum_{cij} \int \left( \frac{m_c c_c^2}{2} + \varepsilon_{ij}^c \right) f_{cij}^{(0)} d\mathbf{u}_c = \\ &= \frac{3}{2} n k T + \rho E_{\text{rot}} + \rho E_{\text{vibr}}. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Отличие от многотемпературного приближения состоит в том, что колебательная энергия в уравнении (4.7) зависит только от температуры газа  $T$  и числовых плотностей компонентов  $n_c$ :

$$\rho E_{\text{vibr}} = \sum_{c=1}^{L_m} \rho_c E_{\text{vibr},c} = \sum_{c=1}^{L_m} \frac{n_c}{Z_c^{\text{vibr}}(T)} \sum_i s_i^c \varepsilon_i^c \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c}{kT}\right), \quad (4.8)$$

равновесная колебательная статистическая сумма  $Z_c^{\text{vibr}}(T)$  выражается формулой (3.19). Температура газа определяется по равновесной полной энергии.

Макроскопические уравнения для параметров  $n_c(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$  и  $T(\mathbf{r}, t)$ , определяющих функцию распределения, представляют собой уравнения однотемпературной неравновесной химической кинетики, а также уравнения сохранения импульса и энергии:

$$\frac{dn_c}{dt} + n_c \nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot (n_c \mathbf{V}_c) = R_c^{\text{react}}, \quad c = 1, \dots, L, \quad (4.9)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{P} = 0, \quad (4.10)$$

$$\rho \frac{dU}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{q} + \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} = 0. \quad (4.11)$$

Отметим, что полная удельная энергия  $U$  в уравнении (4.11) является функцией температуры и концентраций химических компонентов, так как колебательная энергия определяется формулой (4.8). Правые части уравнений (4.9) имеют вид (3.86), (3.87) и содержат однотемпературные коэффициенты химических реакций.

Функция распределения (4.4) и условия нормировки (4.5)–(4.7) по виду совпадают с приведенными в [90] соотношениями, справедливыми для случая не реагирующей многокомпонентной смеси при слабых отклонениях от локального термодинамического равновесия. В последнем случае величины  $n_c$  получают из уравнений диффузии (уравнения (4.9) с нулевыми правыми частями). В рассматриваемой нами реагирующей смеси  $n_c$  находят из уравнений (4.9), которые описывают как процессы диффузии, так и неравновесную химическую кинетику. В этом состоит принципиальное различие упомянутых двух случаев, которое приводит не только к разным результатам в нулевом приближении, но также к существенно различающимся функциям распределения в первом приближении. Переход к условиям не только термического, но и химического равновесия кратко обсуждается в § 4.3.

Запишем систему уравнений для макропараметров в нулевом приближении. Так как  $\mathbf{V}_c^{(0)} = 0$ ,  $\mathbf{P}^{(0)} = p\mathbf{I}$ ,  $\mathbf{q}^{(0)} = 0$ , имеем

$$\frac{dn_c}{dt} + n_c \nabla \cdot \mathbf{v} = R_c^{\text{react}(0)}, \quad c = 1, \dots, L, \quad (4.12)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla p = 0, \quad (4.13)$$

$$\rho \frac{dU}{dt} + p \nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (4.14)$$

Правые части уравнений химической кинетики (4.12) имеют вид (3.86), (3.87). Коэффициенты скорости обменных химических реакций, диссоциации и рекомбинации, входящие в эти уравнения, в приближении невязкого нетеплопроводного газа зависят только от температуры  $T$  и имеют вид

$$k_{cc'}^{dd'(0)}(T) = \frac{1}{Z_c^{\text{vibr}}(T) Z_d^{\text{vibr}}(T)} \sum_{iki'k'} s_i^c s_k^d \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c + \varepsilon_k^d}{kT}\right) k_{ci,c'i'}^{dk,d'k'(0)}(T), \quad (4.15)$$

$d$  — молекула,

$$k_{cc'}^{dd'(0)}(T) = \frac{1}{Z_c^{\text{vibr}}(T)} \sum_{ii'} s_i^c \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c}{kT}\right) k_{ci,c'i'}^{dd'(0)}(T), \quad (4.16)$$

$d$  — атом,

$$k_{c,\text{diss}}^{d(0)}(T) = \frac{1}{Z_c^{\text{vibr}}(T)} \sum_i s_i^c \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c}{kT}\right) k_{ci,\text{diss}}^{d(0)}(T). \quad (4.17)$$

Отношение коэффициентов скорости прямых и обратных реакций в термически равновесном газе также зависит только от температуры

и равно константе равновесия для данной реакции:

$$K_{c'c}^{d'd(0)}(T) = \frac{k_{c'c}^{d'd(0)}(T)}{k_{cc'}^{dd'(0)}(T)} = \left( \frac{m_c m_d}{m_{c'} m_{d'}} \right)^{3/2} \frac{Z_c^{\text{int}}(T) Z_d^{\text{int}}(T)}{Z_{c'}^{\text{int}}(T) Z_{d'}^{\text{int}}(T)} \times \\ \times \exp \left( \frac{D_c + D_d - D_{c'} - D_{d'}}{kT} \right), \quad (4.18)$$

$$K_{\text{rec-diss}}^{(0)}(T) = \frac{k_{\text{rec},c}^{d(0)}}{k_{c,\text{diss}}^{d(0)}} = \left( \frac{m_c}{m_{c'} m_{f'}} \right)^{3/2} h^3 (2\pi kT)^{-3/2} Z_c^{\text{int}}(T) \exp \left( \frac{D_c}{kT} \right). \quad (4.19)$$

Часто выражения (4.18), (4.19) записывают в виде отношения произведений полных статистических сумм продуктов  $Z_c$ ,  $Z_d$  и реагентов  $Z_{c'}$ ,  $Z_{d'}$  бимолекулярных реакций или  $Z_c$  и  $Z_{c'}$ ,  $Z_{f'}$  в случае диссоциации–рекомбинации:

$$K_{c'c}^{d'd(0)}(T) = \frac{Z_c(T) Z_d(T)}{Z_{c'}(T) Z_{d'}(T)} \exp \left( \frac{Q}{kT} \right), \quad (4.20)$$

$$K_{\text{rec-diss}}^{(0)}(T) = \frac{Z_c(T)}{Z_{c'}(T) Z_{f'}(T)} \exp \left( \frac{D_c}{kT} \right), \quad (4.21)$$

где  $Q$  — тепловой эффект реакции

$$Q = D_c + D_d - D_{c'} - D_{d'},$$

$Z_c$  — полная статистическая сумма:

$$Z_c = Z_c^{\text{tr}} Z_c^{\text{int}}.$$

Статистическая сумма поступательных степеней свободы  $Z_c^{\text{tr}}$  введена ранее в § 2.1.

Записывая уравнения кинетики в форме (3.105), для термически равновесных коэффициентов  $k_{f,r}$ ,  $k_{b,r}$  для каждой  $r$ -й реакции имеем соотношения, обычно используемые в химической кинетике и идентичные соотношениям (4.20), (4.21):

$$K_r(T) = \frac{k_{b,r}(T)}{k_{f,r}(T)} = \frac{\prod_c Z_c^{\nu'_{c,r}}}{\prod_c Z_c^{\nu''_{c,r}}} \exp \left( \frac{Q_r}{kT} \right).$$

Связь коэффициентов  $k_{f,r}$ ,  $k_{b,r}$  с коэффициентами (4.15)–(4.17) описывается формулами (3.106), (3.107).

В химической термодинамике константу равновесия  $K_r(T)$  обычно записывают через отношение парциальных давлений  $p_c$  в состоянии химического равновесия

$$K_r(T) = (RT)^{\tilde{\nu}_r} \frac{\prod_c p_c^{\nu'_{c,r}}}{\prod_c p_c^{\nu''_{c,r}}}, \quad (4.22)$$

где  $\tilde{\nu}_r = \sum_c (\nu''_{c,r} - \nu'_{c,r})$  — разность порядков обратной и прямой ре-



акций, или через отношение равновесных молярно-объемных концентраций  $\xi_c = n_c/\mathcal{N}_A$  компонентов

$$K_r(T) = \frac{\prod_c \xi_c^{\nu'_{c,r}}}{\prod_c \xi_c^{\nu''_{c,r}}}. \quad (4.23)$$

Величина  $K_r(T)$  не зависит от начальных количеств реагирующих веществ, а соотношения (4.22), (4.23) отражают закон действующих масс [58]. Константы равновесия  $K_r(T)$  для многих химических реакций и разных температурных интервалов приведены в ряде справочников и таблиц (см., например, [87, 27, 247]).

#### § 4.2. Функция распределения в первом приближении. Потоковые и релаксационные члены

В приближении термически равновесной смеси газов уравнения для функции распределения первого приближения имеют вид (3.43). Линеаризованный оператор быстрых процессов формально определяется выражением (3.44). При этом следует учесть, что в однотемпературном приближении оператор  $I_{cijd}(\varphi)$  содержит сечения всех столкновений, приводящих к изменению внутренней энергии молекул, а не только сечения упругих, RT- и VV-переходов, как в многотемпературном приближении.

Выражение для  $Df_{cij}^{(0)}$  с учетом уравнений переноса в нулевом приближении имеет вид

$$\begin{aligned} Df_{cij}^{(0)} = & f_{cij}^{(0)} \left\{ \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} - \frac{5}{2} + \left[ \frac{\varepsilon_{ij}^c}{kT} \right]' \right) \mathbf{c}_c \cdot \nabla \ln T + \right. \\ & + \frac{n}{n_c} \mathbf{c}_c \cdot \mathbf{d}_c + \frac{m_c}{kT} \left( \mathbf{c}_c \mathbf{c}_c - \frac{1}{3} c_c^2 \mathbf{I} \right) : \nabla \mathbf{v} + \frac{R_c^{\text{react}(0)}}{n_c} + \\ & + \left( \frac{m_c c_c^2}{3kT} - 1 - \frac{p}{\rho T c_V} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} - \frac{3}{2} + \left[ \frac{\varepsilon_{ij}^c}{kT} \right]' \right) \right) \nabla \cdot \mathbf{v} - \\ & \left. - \frac{\sum_c R_c^{\text{react}(0)} \left( \frac{3}{2} kT + \langle \varepsilon_{ij}^c \rangle + \varepsilon_c \right)}{\rho T c_V} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} - \frac{3}{2} + \left[ \frac{\varepsilon_{ij}^c}{kT} \right]' \right) \right\}. \quad (4.24) \end{aligned}$$

Здесь  $c_V$  — полная удельная теплоемкость при постоянном объеме, вычисляемая по формуле (1.15),  $[\zeta_{ij}]' = \zeta_{ij} - \langle \zeta_{ij} \rangle$ , и осреднение проводится с учетом термически равновесного больцмановского распределения

по суммарной внутренней энергии  $\varepsilon_{ij}^c$ :

$$\langle \zeta_{ij} \rangle = \frac{1}{Z_c^{\text{int}}(T)} \sum_{ij} s_{ij}^c \zeta_{ij} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ij}^c}{kT}\right). \quad (4.25)$$

Исходя из уравнения (4.24), функцию распределения первого приближения  $f_{cij}^{(1)} = f_{cij}^{(0)} \varphi_{cij}$  записываем в следующем виде:

$$f_{cij}^{(1)} = f_{cij}^{(0)} \left( -\frac{1}{n} \mathbf{A}_{cij} \cdot \nabla \ln T - \frac{1}{n} \sum_d \mathbf{D}_{cij}^d \cdot \mathbf{d}_d - \frac{1}{n} \mathbf{B}_{cij} : \nabla \mathbf{v} - \right. \\ \left. - \frac{1}{n} F_{cij} \nabla \cdot \mathbf{v} - \frac{1}{n} G_{cij} \right), \quad (4.26)$$

функции  $\mathbf{A}_{cij}$ ,  $\mathbf{B}_{cij}$ ,  $\mathbf{D}_{cij}^d$ ,  $F_{cij}$  и  $G_{cij}$  находим из соответствующих интегральных уравнений, полученных путем подстановки выражения (4.24) в уравнение (3.43) и приравнивания коэффициентов при одинаковых градиентах:

$$\sum_d \frac{n_c n_d}{n^2} I_{cijd}(\mathbf{A}) = \frac{1}{n} f_{cij}^{(0)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} - \frac{5}{2} + \left[ \frac{\varepsilon_{ij}^c}{kT} \right]' \right) \mathbf{c}_c, \quad (4.27)$$

$$\sum_d \frac{n_c n_d}{n^2} I_{cijd}(\mathbf{D}^b) = \frac{1}{n_c} f_{cij}^{(0)} \left( \delta_{cb} - \frac{\rho_c}{\rho} \right) \mathbf{c}_c, \quad b = 1, \dots, L, \quad (4.28)$$

$$\sum_d \frac{n_c n_d}{n^2} I_{cijd}(\mathbf{B}) = \frac{m_c}{nkT} f_{cij}^{(0)} \left( \mathbf{c}_c \mathbf{c}_c - \frac{1}{3} c_c^2 \mathbf{I} \right), \quad (4.29)$$

$$\sum_d \frac{n_c n_d}{n^2} I_{cijd}(F) = \frac{1}{n} f_{cij}^{(0)} \left( \frac{2}{3} \frac{c_{\text{int}}}{c_V} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) - \frac{\hat{R}}{c_V} \left[ \frac{\varepsilon_{ij}^c}{kT} \right]' \right), \quad (4.30)$$

$$\sum_d \frac{n_c n_d}{n^2} I_{cijd}(G) = -\frac{1}{n} J_{cij}^{\text{react}(0)} + \frac{1}{n} f_{cij}^{(0)} \left( \frac{R_c^{\text{react}(0)}}{n_c} - \right. \\ \left. - \frac{\sum_c R_c^{\text{react}(0)} \left( \frac{3}{2} kT + \langle \varepsilon_{ij}^c \rangle + \varepsilon_c \right)}{\rho T c_V} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} - \frac{3}{2} + \left[ \frac{\varepsilon_{ij}^c}{kT} \right]' \right) \right). \quad (4.31)$$

Здесь  $c_{\text{int}}$  — удельная теплоемкость внутренних степеней свободы

$$c_{\text{int}} = \left( \frac{\partial E_{\text{int}}}{\partial T} \right)_V = \sum_{c=1}^{L_m} \frac{\rho_c}{\rho} c_{\text{int},c}, \quad c_{\text{int},c} = \left( \frac{\partial E_{\text{int},c}}{\partial T} \right)_V,$$

где  $E_{\text{int},c}$  — удельная внутренняя энергия сорта  $c$ ;  $E_{\text{int}}$  — полная внутренняя энергия единицы массы. Поскольку  $E_{\text{int}} = E_{\text{rot}} + E_{\text{vibr}} + E_{\text{f}}$ ,

$$c_{\text{int}} = c_V - c_{\text{tr}} = c_V - \frac{3}{2R}.$$

Линейные интегральные уравнения (4.27)–(4.31) содержат оператор (4.1) упругих столкновений и всех видов неупругого энергообмена, линеаризованный с функцией распределения (4.4).

Дополнительные соотношения для функций  $\mathbf{A}_{cij}$ ,  $\mathbf{B}_{cij}$ ,  $\mathbf{D}_{cij}^d$ ,  $F_{cij}$  и  $G_{cij}$  следуют из условий нормировки (4.5)–(4.7) и аналогичны условиям (3.64), (3.66)–(3.70) в многотемпературном приближении:

$$\sum_{cij} m_c \int f_{cij}^{(0)} A_{cij} c_c^2 d\mathbf{u}_c = 0, \quad (4.32)$$

$$\sum_{cij} m_c \int f_{cij}^{(0)} D_{cij}^d c_c^2 d\mathbf{u}_c = 0, \quad d = 1, \dots, L, \quad (4.33)$$

$$\sum_{ij} \int f_{cij}^{(0)} F_{cij} d\mathbf{u}_c = 0, \quad c = 1, \dots, L, \quad (4.34)$$

$$\sum_{ij} \int f_{cij}^{(0)} G_{cij} d\mathbf{u}_c = 0, \quad c = 1, \dots, L, \quad (4.35)$$

$$\sum_{cij} \int f_{cij}^{(0)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2} + \varepsilon_{ij}^c \right) F_{cij} d\mathbf{u}_c = 0, \quad (4.36)$$

$$\sum_{cij} \int f_{cij}^{(0)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2} + \varepsilon_{ij}^c \right) G_{cij} d\mathbf{u}_c = 0. \quad (4.37)$$

К этим условиям необходимо добавить также условие (3.73).

Сравнивая структуру (4.26) со структурой функции распределения первого приближения в многотемпературном приближении (3.57), можно заметить, что в (4.26) не входят градиенты колебательных температур. В отличие от функции распределения первого приближения в нереагирующей смеси [90] в выражение (4.26) входит скалярный член  $G_{cij}$ , интегральные уравнения для которого (4.31) содержат в свободных членах оператор столкновений с химическими реакциями.

Тензор напряжений в одготемпературном приближении снова задается формулой (2.43), однако функции  $\mathbf{B}_{cij}$ ,  $F_{cij}$  и  $G_{cij}$  находят из интегральных уравнений (4.29)–(4.31), отличающихся от соответствующих уравнений как в поуровневом, так и в многотемпературном приближениях. Коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости и релаксационное давление вычисляют по формулам (2.44), в этих формулах интегральные скобки формально задаются выражением (3.74). Однако

в однотемпературном приближении интегральные скобки, определяющие коэффициенты вязкости и релаксационное давление, содержат сечения не только упругих, RT- и VV-обменов, как в многотемпературном приближении, но также сечения всех неупругих столкновений, не приводящих к химическим реакциям. Кроме того, выражения для интегральных скобок в разных приближениях содержат разные функции  $f_{cij}^{(0)}$ . Коэффициенты вязкости зависят от сечений всех видов энергообмена, а релаксационное давление зависит также от сечений столкновений с химическими реакциями. Коэффициент объемной вязкости в данном приближении появляется в результате неупругого RT- и VT-обменов, а также нерезонансного VV-обмена колебательной энергией.

Скорость диффузии в термически равновесной смеси определяется по формуле (3.84), в которой диффузионные термодинамические силы  $\mathbf{d}_c$  заданы выражением (3.46), а коэффициенты диффузии и термодиффузии выражаются через интегральные скобки по формулам (3.79). Так же, как и при определении тензора напряжений, следует иметь в виду, что хотя интегральные скобки, определяющие коэффициенты диффузии и термодиффузии в однотемпературном и многотемпературном приближениях, имеют один и тот же вид (3.74)–(3.76), они различаются входящими в них сечениями разных процессов и функциями распределения  $f_{cij}^{(0)}$ .

Поток полной энергии в рассматриваемом приближении обусловлен теплопроводностью, диффузией и термодиффузией и имеет вид

$$\mathbf{q} = -\lambda' \nabla T - p \sum_c D_{Tc} \mathbf{d}_c + \sum_c \rho_c h_c \mathbf{V}_c, \quad (4.38)$$

коэффициент теплопроводности определяется формулой

$$\lambda' = \frac{k}{3} [\mathbf{A}, \mathbf{A}].$$

Коэффициент теплопроводности  $\lambda'$  в однотемпературном приближении в отличие от поуровневого и многотемпературного приближений описывает перенос всех видов внутренней энергии  $\lambda' = \lambda_{tr} + \lambda_{int} = \lambda_{tr} + \lambda_{rot} + \lambda_{vibr}$  ( $\lambda_{vibr}$  — коэффициент теплопроводности колебательных степеней свободы) и определяется сечениями всех упругих и неупругих столкновений без химических реакций.

Очевидно, что в данном случае поток энергии (4.38) имеет наиболее простой вид по сравнению с рассмотренными ранее приближениями поуровневой и многотемпературной кинетики, так как характеризуется только градиентом температуры газа и градиентами концентраций химических компонентов.

Коэффициент теплопроводности  $\lambda'$  нельзя измерить экспериментально, так как существует явление термодиффузии, также связанное

с наличием градиента температуры. Поэтому довольно часто вместо коэффициента  $\lambda'$  вводят коэффициент теплопроводности:

$$\lambda = \lambda' - nk \sum_c k_{Tc} D_{Tc},$$

где  $k_{Tc}$  — термодиффузионные факторы [275, 90]:

$$\sum_d D_{cd} k_{Td} = D_{Tc}, \quad c = 1, \dots, L.$$

В этом случае поток полной энергии можно переписать в виде

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T + p \sum_c \left[ k_{Tc} + \left( \frac{5}{2} + \left\langle \frac{\varepsilon_{ij}^c}{kT} \right\rangle + \frac{\varepsilon_c}{kT} \right) \frac{n_c}{n} \right] \mathbf{V}_c.$$

Коэффициент  $\lambda$  измеряется экспериментально в смеси при стационарных условиях. Для однокомпонентного газа, в котором отсутствуют процессы диффузии и термодиффузии, коэффициенты  $\lambda$  и  $\lambda'$  равны.

Математические свойства коэффициентов переноса в режиме замедленных и быстрых химических реакций в термически равновесном газе обсуждаются в [159, 161]. В частности, показано, что благодаря свойствам интегральных скобок коэффициенты переноса обладают следующими важными свойствами: коэффициент  $\lambda'$  положителен; коэффициент сдвиговой вязкости  $\eta$  положителен; коэффициент объемной вязкости  $\zeta$  неотрицателен (и равен нулю только при отсутствии в смеси многоатомных молекул); матрица коэффициентов диффузии симметричная, положительно полуопределенная. Аналогичные свойства можно установить и для коэффициентов переноса в приближениях поуровневой и многотемпературной кинетики. Некоторые отличительные особенности коэффициентов теплопроводности в многотемпературном приближении обсуждаются в § 5.7.

Рассмотрим коэффициенты скорости химических реакций, определяющие релаксационные члены  $R_c^{\text{react}}$  в уравнениях (4.9) в первом приближении. Подставляя функцию распределения первого приближения (4.26) в выражение (3.37) для  $R_c^{\text{react}}$ , получаем

$$R_c^{\text{react}} = R_c^{2 \rightleftharpoons 2} + R_c^{2 \rightleftharpoons 3},$$

где формулы для  $R_c^{2 \rightleftharpoons 2}$  и  $R_c^{2 \rightleftharpoons 3}$  совпадают по виду с (3.86), (3.87). Коэффициенты скорости реакций, входящие в (3.86), (3.87), находят из соотношений, имеющих вид (3.88). Отличие от случая многотемпературного приближения состоит в том, что функция  $f_{cij}^{(0)}$  и поправка первого порядка  $\varphi_{cij}$  имеют в данном случае вид (4.4), (4.26). Подставляя функции распределения (4.4) и (4.26) в (3.88), приходим к выражениям, совпадающим с (3.89). Однако в рассматриваемом случае коэффициенты  $k_\gamma^{(0)}$ ,  $k_\gamma^{(1)}$ ,  $k_\gamma^{(2)}$  зависят только от температуры газа  $T$  и

числовых плотностей химических компонентов  $n_c$ . Коэффициенты  $k_\gamma^{(0)}$  соответствуют термически равновесному максвелл-большмановскому распределению по скоростям и уровням внутренней энергии и определяются формулами (4.15)–(4.17). Коэффициенты  $k_\gamma^{(1)}$  и  $k_\gamma^{(2)}$  учитывают слабые отклонения от термически равновесного распределения (4.4). Формулы для их определения совпадают по виду с выражениями (3.96) и (3.97). Входящие в эти формулы функции  $F_{cij}$  и  $G_{cij}$  являются решениями интегральных уравнений (4.30), (4.31) с дополнительными условиями (4.34)–(4.37).

Методы решения интегральных уравнений (4.27)–(4.31) для функций  $A_{cij}$ ,  $B_{cij}$ ,  $D_{cij}^d$ ,  $F_{cij}$  и  $G_{cij}$ , определяющих коэффициенты переноса и скорости реакций в однотемпературном приближении, а также сравнение расчетных формул для всех коэффициентов переноса в поуровневом, многотемпературном и однотемпературном приближениях приводятся в следующей главе.

### § 4.3. Переход к режиму химического равновесия

Обобщению метода Энскога—Чепмена на случай реагирующих газов при слабых отклонениях от полного равновесия посвящены работы [11, 12, 82, 14, 161]. В этих работах получены функции распределения в нулевом и первом приближениях обобщенного метода Энскога—Чепмена, а также построена основанная на этих распределениях теория процессов переноса.

В условиях химического равновесия функция распределения нулевого приближения обращает в нуль полный оператор столкновений, включающий в себя и оператор химически реактивных столкновений:

$$J_{cij}^{\text{react}(0)} = 0.$$

Во всех рассмотренных ранее приближениях химические реакции считались медленным процессом, поэтому уравнения для последовательных приближений функции распределения не содержали  $J_{cij}^{\text{react}}$  (этот оператор входил лишь в свободные члены).

В рассматриваемых здесь слабонерасовесных условиях все кинетические процессы являются быстрыми по сравнению с газодинамическими, и функция распределения строится на основе аддитивных инвариантов столкновений всех типов. В реагирующих газах в систему аддитивных инвариантов кроме импульса и полной энергии, включающей в себя энергию образования, входят дополнительные химические инварианты. Такими инвариантами являются число атомов (или неделимых элементов) разных сортов, находящихся как в свободном состоянии, так и входящих в состав молекул:  $\psi_c^{(\lambda)} = k_{\lambda c}$  — число атомов сорта  $\lambda$  ( $\lambda = 1, \dots, \Lambda$ ) в частице сорта  $c$  (для атомарных компонентов

$k_{\lambda\lambda} = 1$ ). Функция распределения в нулевом приближении, соответствующем локальному термическому и химическому равновесию, может быть записана в форме (4.4), где числовые плотности химических компонентов  $n_c$  имеют вид

$$n_c = \frac{n}{Z(T, \gamma_1, \dots, \gamma_\Lambda)} Z_c(T) \exp \left( \sum_{\lambda} \gamma_{\lambda} k_{\lambda c} \right) \exp \left( \frac{D_c}{kT} \right) \quad (4.39)$$

для случая бимолекулярных химических реакций и

$$n_c = Z_c(T) \exp \left( \sum_{\lambda} \gamma_{\lambda} k_{\lambda c} \right) \exp \left( \frac{D_c}{kT} \right) \quad (4.40)$$

— для газов с диссоциацией и рекомбинацией.

В формулах (4.39), (4.40)

$$Z(T, \gamma_1, \dots, \gamma_\Lambda) = \sum_c Z_c \exp \left( \sum_{\lambda} \gamma_{\lambda} k_{\lambda c} \right),$$

полная статистическая сумма  $Z_c$  введена в § 4.1.

Параметры  $\gamma_{\lambda}(\mathbf{r}, t)$  связаны с величиной  $\tilde{n}_{\lambda}$  — числом атомов сорта  $\lambda$  в единице объема:

$$\sum_c k_{\lambda c} n_c = \tilde{n}_{\lambda}. \quad (4.41)$$

Отметим, что числовые плотности компонентов смеси  $n_c$  удовлетворяют уравнениям химического равновесия

$$R_c^{\text{react}(0)} = 0$$

и могут быть выведены в форме (4.39), (4.40) непосредственно из указанных уравнений.

Условия нормировки функции распределения в рассматриваемом случае записываются с учетом сохранения суммарного импульса, полной внутренней энергии, включающей в себя энергию образования  $\varepsilon_c$ , и чисел атомов каждого сорта. Эти условия имеют вид (2.10)–(2.13) (при этом в (2.12)  $E_{\text{vibr}} = E_{\text{vibr}}(n_1, \dots, n_{L_m}, T)$  — колебательная энергия равновесного газа) и дополнительных условий, следующих из (4.41). Температура газа определяется по полной внутренней энергии, содержащей энергию образования  $E_f$ .

В каждом приближении из кинетических уравнений следуют замкнутые системы уравнений для макропараметров  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ ,  $T(\mathbf{r}, t)$  и  $\tilde{n}_{\lambda}(\mathbf{r}, t)$  ( $\lambda = 1, \dots, \Lambda$ ). Эти уравнения в приближениях идеального и вязкого газа, а также формулы для потоковых членов и коэффициентов переноса подробно исследованы в [82, 161].

В рассмотренном ранее случае неравновесных химических реакций в однотемпературном термически равновесном газе в число макропараметров входили  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ ,  $T(\mathbf{r}, t)$  и числовые плотности частиц разных сортов  $n_c(\mathbf{r}, t)$  ( $c = 1, \dots, L$ ), удовлетворяющие уравнениям (4.9). В данном случае  $n_c$  являются решениями уравнений химического равновесия и выражаются через параметры  $\gamma_\lambda$ , связанные с величинами  $\tilde{n}_\lambda$ . Заметим, что общее число  $\Lambda$  параметров  $\tilde{n}_\lambda$  часто оказывается меньше общего числа химических компонентов смеси  $L$ . Например, в рассмотренной ранее 5-компонентной воздушной смеси  $\Lambda = 2$ ,  $L = 5$ , а в смеси  $A_2/A - \Lambda = 1$ ,  $L = 2$ .

В первом приближении функция распределения выражается через градиенты макропараметров, при этом в околоравновесном случае в выражении для  $f_{cij}^{(1)}$  отсутствует скалярный свободный член  $G_{cij}$ . Линейные интегральные уравнения для коэффициентов при градиентах макропараметров содержат операторы всех столкновений, включая химически реактивные. Тензор напряжений в первом приближении имеет вид (2.43), однако в рассматриваемом случае  $p_{rel} = 0$  (так как отсутствуют медленные кинетические процессы), а коэффициент объемной вязкости зависит от сечений всех неупругих процессов, включая химические реакции.

В работах [13, 12, 14, 82, 161] тепловой поток в химически равновесном газе выражен через градиенты макропараметров  $\gamma_\lambda$  и скорости диффузии атомов. Как отмечается в [161], удобнее иметь формулу для теплового потока, записанную в традиционной форме через градиент температуры, диффузионные термодинамические силы и скорости диффузии компонентов смеси. Для смесей с бимолекулярными химическими реакциями данный переход выполнен в [14], а для смесей с диссоциацией и рекомбинацией — в [161]. Такая запись полезна для практических расчетов и сравнения с экспериментально измеряемыми коэффициентами, а также оценки вклада равновесных химических реакций в полный тепловой поток.

Однако следует помнить, что в общем случае невозможен строгий переход от выражения для теплового потока в химически неравновесном однотемпературном газе к формуле для потока энергии в режиме химического равновесия (даже если потоки выражены через градиенты одних и тех же макропараметров  $n_c$ ,  $p$  и  $T$ ). Причина этого обсуждается в § 5.6 при сравнении поуровневого и квазистационарных приближений. Она состоит в том, что коэффициенты переноса в двух приближениях определяются из разных уравнений и зависят от сечений разных процессов: в приближении химически равновесного газа — от сечений столкновений со всеми видами обмена энергией и химическими реакциями, а в однотемпературном приближении химиче-



ски неравновесного газа — только от сечений всех видов энергообмена. Тем не менее если предположить, что сечения столкновений с химическими реакциями вносят малый вклад в коэффициенты теплопроводности и диффузии, можно получить формулу для  $\mathbf{q}$  в режиме химического равновесия из формулы (4.38), выведенной в одностепенном приближении для химически неравновесного газа, подставив в нее химически равновесные распределения (4.39), (4.40). Тогда коэффициент теплопроводности  $\lambda'$  может быть представлен формулой, предложенной в работах Р. Брокау и Дж. Бутлера [126, 119, 120]:

$$\lambda = \lambda_{\text{tr}} + \lambda_{\text{int}} + \lambda_{\text{react}},$$

где  $\lambda_{\text{react}}$  определяет вклад равновесных химических реакций в коэффициент теплопроводности и легко вычисляется на основе равновесных распределений.

В строгой постановке для нахождения теплового потока в конкретном течении химически равновесного газа уравнения переноса в приближении Навье—Стокса должны интегрироваться совместно с уравнениями равновесной химической кинетики с учетом зависимости коэффициентов переноса от макропараметров равновесного газа (через равновесные распределения).

## Глава 5

# Алгоритмы вычисления коэффициентов переноса

Для определения потоковых членов в уравнениях переноса необходимо вычислить коэффициенты вязкости, теплопроводности, диффузии и релаксационное давление. В настоящей главе рассматриваются алгоритмы вычисления коэффициентов переноса при различных уровнях точности описания неравновесных течений: в приближении поуровневой кинетики и в квазистационарных приближениях. В отличие от слабонеравновесного газа коэффициенты переноса в условиях сильной неравновесности зависят не только от температуры газа, но и от других параметров течения, характеризующих отклонение от равновесия: в поуровневом приближении — от заселенностей колебательных уровней, в квазистационарных приближениях — от температуры неравновесных мод. Из этого следует ряд особенностей методов расчета коэффициентов переноса в сильнонеравновесных условиях, которые обсуждаются в данной главе.

В § 5.1, 5.2 выводятся расчетные формулы для всех коэффициентов переноса с помощью решения систем линейных алгебраических уравнений, коэффициенты систем выражаются через интегральные скобки, введенные в предыдущих главах для различных приближений. Подробно рассмотрена процедура вычисления интегральных скобок, предлагается их упрощение при ряде предположений, обсуждается влияние выбора потенциала межмолекулярного взаимодействия на интегралы упругих столкновений и соответственно на коэффициенты переноса. В § 5.5 предложена упрощенная схема расчета коэффициентов переноса в поуровневом приближении, с учетом этих упрощений в § 5.6 обоснован предельный переход при записи потоковых членов в поуровневом и квазистационарных приближениях. В заключение рассмотрен сильнонеравновесный однокомпонентный газ, для которого найдено обобщение феноменологической поправки Эйкена для коэффициента теплопроводности.

### § 5.1. Поуровневое приближение

Рассмотрим потоковые члены в уравнениях (2.16)–(2.18) для  $n_{ci}(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$  и  $T(\mathbf{r}, t)$  в первом приближении обобщенного метода Энскога—Чепмена. Выражения (2.43), (2.48) и (2.50) для тензора напряжений  $\mathbf{P}$ , скорости диффузии  $\mathbf{V}_{ci}$  молекул сорта  $c$ , находящихся на колебательном уровне  $i$ , и теплового потока  $\mathbf{q}$ , полученные в § 2.4, содержат коэффициенты сдвиговой  $\eta$  и объемной  $\zeta$  вязкости, релаксационное давление  $p_{\text{rel}}$ , коэффициенты диффузии  $D_{cidk}$  и термодиффузии  $D_{Tci}$  для молекул химических сортов  $c$  и  $d$  на колебательных уровнях  $i$  и  $k$  и коэффициент теплопроводности  $\lambda'$ , связанный с передачей энергии при упругих столкновениях и RT-обмене. Все коэффициенты переноса выражены через билинейные формы, содержащие линеаризованные операторы наиболее частых столкновений (интегральные скобки (2.47)), от функций  $\mathbf{A}_{cij}$ ,  $\mathbf{B}_{cij}$ ,  $\mathbf{D}_{cij}^{dk}$ ,  $F_{cij}$ ,  $G_{cij}$ . Эти функции являются решениями линейных интегральных уравнений (2.31)–(2.35), единственность решений обеспечивается дополнительными условиями (2.36)–(2.41), (2.42).

**5.1.1. Разложение по полиномам Сонина и Вальдмана—Трубенбахера.** Для решения линейных интегральных уравнений (2.31)–(2.35) функции  $\mathbf{A}_{cij}$ ,  $\mathbf{B}_{cij}$ ,  $\mathbf{D}_{cij}^{dk}$ ,  $F_{cij}$ ,  $G_{cij}$  раскладывают в бесконечные или конечные ряды по системам ортогональных полиномов Сонина и Вальдмана—Трубенбахера. Полиномы Сонина определяют следующим образом [94, 22, 90]:

$$S_{\nu}^{(n)}(x) = \sum_{p=0}^n \frac{\Gamma(\nu + n + 1)}{(n - p)! p! \Gamma(\nu + p)} (-x)^p.$$

Эти полиномы удовлетворяют соотношениям нормировки и ортогональности

$$\int_0^{\infty} x^{\nu} e^{-x} S_{\nu}^{(p)}(x) S_{\nu}^{(q)}(x) dx = \frac{\Gamma(\nu + p + 1)}{p!} \delta_{pq}.$$

В частности, при любых  $\nu$

$$S_{\nu}^{(0)}(x) = 1, \quad S_{\nu}^{(1)}(x) = \nu + 1 - x.$$

Полиномы Вальдмана—Трубенбахера для дискретных уровней энергии задаются рекуррентным соотношением [278, 275]

$$P_{ij}^{(p)} \left( \frac{\varepsilon_{ij}^c}{kT} \right) = -\frac{\varepsilon_{ij}^c}{kT} P_{ij}^{(p-1)} + \sum_{q=0}^{p-1} \frac{\left\langle \frac{\varepsilon_{ij}^c}{kT} P_{ij}^{(p-1)} P_{ij}^{(q)} \right\rangle}{\left\langle P_{ij}^{(q)2} \right\rangle} P_{ij}^{(q)},$$

где угловые скобки означают операцию осреднения. В кинетической теории обычно проводится осреднение по внутренней энергии с учетом

функции распределения нулевого приближения. Так, в случае слабых отклонений от термического равновесия вводится операция осреднения по полной внутренней энергии (см. также (4.25)):

$$\langle \zeta_{ij}^c \rangle = \frac{\sum_{ij} \zeta_{ij}^c s_{ij}^c \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ij}^c}{kT}\right)}{\sum_{ij} s_{ij}^c \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ij}^c}{kT}\right)}. \quad (5.1)$$

В сильнонеравновесном газе с быстрыми и медленными процессами функция распределения нулевого приближения соответствует равновесному распределению лишь по некоторым степеням свободы, что приводит к модификации операции осреднения (5.1). Так, в поуровневом приближении функция распределения нулевого приближения (2.4) описывает равновесное распределение по скоростям и уровням вращательной энергии, а распределение по колебательным уровням является неравновесным и характеризуется заселенностями колебательных уровней. Правые части интегральных уравнений (2.31)–(2.35) содержат в явном виде только вращательную энергию. Поэтому в приближении поуровневой кинетики целесообразно пользоваться полиномами Вальдмана—Трубенбахера по дискретным уровням вращательной энергии  $P_j^{(p)}(\varepsilon_j^{ci}/(kT))$ , определенными с помощью операции осреднения по вращательному спектру (по аналогии с (2.28)):

$$\langle \zeta_j^{ci} \rangle_{\text{rot}} = \frac{\sum_j \zeta_j^{ci} s_j^{ci} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT}\right)}{\sum_j s_j^{ci} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT}\right)}.$$

Полиномы нулевого и первого порядка в поуровневом приближении имеют вид

$$P_j^{(0)} = 1, \quad P_j^{(1)} = \left\langle \frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT} \right\rangle_{\text{rot}} - \frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT}.$$

Легко показать, что полиномы Вальдмана—Трубенбахера также удовлетворяют соотношению ортогональности. В частности, для полиномов от вращательной энергии оно имеет вид

$$\left\langle P_j^{(p)} P_j^{(q)} \right\rangle_{\text{rot}} = \left\langle P_j^{(p)2} \right\rangle_{\text{rot}} \delta_{pq}.$$

Выбор системы полиномов и их оснований является важным и нетривиальным вопросом. С одной стороны, удачный выбор оснований полиномов может дать наиболее простые системы алгебраических

уравнений для определения коэффициентов переноса, с другой — важно помнить о сходимости полиномов и, следовательно, о числе членов разложений, необходимых для расчета коэффициентов переноса. Анализ сходимости полиномов Сони́на и Вальдмана—Трубенбахера, проведенный в работах [267, 244, 159], показал, что в случае слабых отклонений от термического равновесия (в одготемпературном приближении) разложение по вращательной и колебательной энергии молекул хотя и позволяет выделить вклад разных степеней свободы в теплопроводность и объемную вязкость, но обеспечивает более медленную сходимость по сравнению с разложением по полной внутренней энергии. В случае сильных отклонений от равновесия, в частности, в поуровневом и многотемпературном приближениях, разложение по полной энергии нецелесообразно. В работах [204, 205, 145] предлагается выбирать основания полиномов в соответствии с правыми частями линейных интегральных уравнений для коэффициентов при градиентах макропараметров в представлении  $f_{cij}^{(0)}$ , которые определяются аддитивными инвариантами быстрого процесса. Такой подход заметно упрощает вычисления и позволяет получить определяющие зависимости для коэффициентов переноса уже в первом исчезающем члене разложения.

Анализируя структуру правых частей интегральных уравнений (2.31), (2.34), (2.35) в поуровневом приближении, можно заметить, что функции  $\mathbf{A}_{cij}$ ,  $F_{cij}$ ,  $G_{cij}$  следует раскладывать по двойным системам полиномов: полиномам Сони́на от безразмерной собственной скорости и полиномам Вальдмана—Трубенбахера от приведенной вращательной энергии. Вид правых частей уравнений (2.32), (2.33) позволяет раскладывать функции  $\mathbf{B}_{cij}$ ,  $\mathbf{D}_{cij}^{dk}$  только по полиномам Сони́на. Эти разложения имеют вид

$$\mathbf{A}_{cij} = -\frac{m_c \mathbf{c}_c}{2kT} \sum_{rp} a_{ci,rp} S_{3/2}^{(r)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} \right) P_j^{(p)} \left( \frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT} \right), \quad (5.2)$$

$$\mathbf{D}_{cij}^{dk} = \frac{m_c \mathbf{c}_c}{2kT} \sum_r d_{ci,r}^{dk} S_{3/2}^{(r)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} \right), \quad (5.3)$$

$$\mathbf{B}_{cij} = \frac{m_c}{2kT} \left( \mathbf{c}_c \mathbf{c}_c - \frac{1}{3} c_c^2 \mathbf{I} \right) \sum_r b_{ci,r} S_{5/2}^{(r)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} \right), \quad (5.4)$$

$$F_{cij} = \sum_{rp} f_{ci,rp} S_{1/2}^{(r)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} \right) P_j^{(p)} \left( \frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT} \right), \quad (5.5)$$

$$G_{cij} = \sum_{rp} g_{ci,rp} S_{1/2}^{(r)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} \right) P_j^{(p)} \left( \frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT} \right). \quad (5.6)$$

Выразим коэффициенты переноса через коэффициенты разложений (5.2)–(5.6). Для этого подставим разложения в выражения (2.44), (2.49), (2.51). После некоторых вычислений с учетом нормировки и ортогональности полиномов Сонина и Вальдмана—Трубенбаха и условий нормировки (2.36), (2.38), (2.39) получаем

$$\lambda' = \sum_{ci} \frac{5}{4} k \frac{n_{ci}}{n} a_{ci,10} + \sum_{ci} \frac{m_c}{2} \frac{n_{ci}}{n} c_{\text{rot},ci} a_{ci,01}, \quad (5.7)$$

$$D_{cidk} = \frac{1}{2n} d_{ci,0}^{dk}, \quad (5.8)$$

$$D_{Tci} = -\frac{1}{2n} a_{ci,00}, \quad (5.9)$$

$$\eta = \frac{kT}{2} \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{n} b_{ci,0}, \quad (5.10)$$

$$\zeta = -kT \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{n} f_{ci,10}, \quad (5.11)$$

$$p_{\text{rel}} = kT \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{n} g_{ci,10}. \quad (5.12)$$

Таким образом, все коэффициенты переноса выражены через первые, не обращающиеся в нуль, члены разложений функций  $\mathbf{A}_{cij}$ ,  $\mathbf{B}_{cij}$ ,  $\mathbf{D}_{cij}^{dk}$ ,  $F_{cij}$ ,  $G_{cij}$  по выбранным системам полиномов.

**5.1.2. Системы уравнений для коэффициентов разложений.** Получим теперь системы уравнений для коэффициентов разложений  $a_{ci,rp}$ ,  $d_{ci,r}^{dk}$ ,  $b_{ci,r}$ ,  $f_{ci,rp}$ ,  $g_{ci,rp}$ .

Рассмотрим систему уравнений для коэффициентов  $a_{ci,rp}$ , определяющих коэффициенты теплопроводности и термодиффузии. Подставляя разложение (5.2) в интегральное уравнение (2.31), умножая скалярно обе части этого уравнения на величину

$$Q_{cij}^{rp} = \sqrt{\frac{m_c}{2kT}} \mathbf{c}_c S_{3/2}^{(r)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} \right) P_j^{(p)} \left( \frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT} \right), \quad (5.13)$$

интегрируя по скорости и суммируя по вращательным уровням, приходим к системе линейных алгебраических уравнений для коэффициентов  $a_{ci,rp}$ :

$$\sum_{dk} \sum_{r'p'} \Lambda_{rr'pp'}^{cidk} a_{dk,r'p'} = \frac{15kT}{2} \frac{n_{ci}}{n} \delta_{r1} \delta_{p0} + 3m_c T \frac{n_{ci}}{n} c_{\text{rot},ci} \delta_{r0} \delta_{p1}, \quad (5.14)$$

$$c = 1, \dots, L, \quad i = 0, 1, \dots, L_c, \quad r, p = 0, 1, \dots$$

Процедура разложения неизвестных функций в бесконечные ряды была предложена С. Чепменом и Т. Каулингом [94]. Она позволяет

получить бесконечные системы алгебраических уравнений для коэффициентов разложений. Далее определители этих систем также раскладываются в бесконечные ряды, которые затем обрываются на  $K$ -м члене. Дж. Ферцигер и Г. Капер [90] показали, что такой метод эквивалентен обрыву рядов (5.2)–(5.6) или разложению искомых функций в конечные ряды. В дальнейшем мы будем пользоваться конечными разложениями, обрывая ряды (5.2)–(5.6) на  $K$ -м члене.

Коэффициенты системы уравнений (5.14) выражаются через заселенности колебательных уровней и интегральные скобки, определяемые формулой (2.47):

$$\Lambda_{rr'pp'}^{cidk} = \sqrt{m_c m_d} \left( \delta_{cd} \delta_{ik} \sum_{bn} \frac{n_{ci} n_{bn}}{n^2} [Q^{rp}, Q^{r'p'}]'_{cibn} + \frac{n_{ci} n_{dk}}{n^2} [Q^{rp}, Q^{r'p'}]''_{cidk} \right),$$

где  $Q_{cij}^{rp}$  задается выражением (5.13). Парциальные интегральные скобки зависят от сечений упругих столкновений и RT-переходов и вычисляются по формулам (2.45), (2.46).

При  $r = p = 0$  система (5.14) не является линейно независимой. Это следует из закона сохранения импульса и симметрии интегральных скобок  $\Lambda_{rr'pp'}^{cidk} = \Lambda_{r'r'p'p}^{dkci}$  [90]. Для обеспечения единственности решения система (5.14) дополняется условием, следующим из условия нормировки (2.36) для функции  $\mathbf{A}_{cij}$ :

$$\sum_{ci} \frac{\rho_{ci}}{\rho} a_{ci,00} = 0. \quad (5.15)$$

Если в системе (5.14) одно из уравнений заменить на уравнение (5.15), то получим линейно независимую систему.

Ограничиваясь рассмотрением первых неисчезающих членов в разложении (5.2), систему (5.14) можно упростить:

$$\begin{aligned} \sum_{dk} (\Lambda_{0000}^{cidk} a_{dk,00} + \Lambda_{0100}^{cidk} a_{dk,10} + \Lambda_{0001}^{cidk} a_{dk,01}) &= 0, \\ \sum_{dk} (\Lambda_{1000}^{cidk} a_{dk,00} + \Lambda_{1100}^{cidk} a_{dk,10} + \Lambda_{1001}^{cidk} a_{dk,01}) &= \frac{15kT}{2} \frac{n_{ci}}{n}, \quad (5.16) \\ \sum_{dk} (\Lambda_{0010}^{cidk} a_{dk,00} + \Lambda_{0110}^{cidk} a_{dk,10} + \Lambda_{0011}^{cidk} a_{dk,01}) &= 3m_c T \frac{n_{ci}}{n} c_{\text{rot},ci}, \\ c &= 1, \dots, L, \quad i = 0, 1, \dots, L_c. \end{aligned}$$

Выражения для интегральных скобок, входящих в (5.16), приводятся в этой главе далее.

Следует отметить, что сохранение в системе (5.16) только низших членов ряда (5.2) при  $p = r = 0$ ,  $p = 0, r = 1$  и  $p = 1, r = 0$  требует дополнительного обоснования. Как показано в [94, 90, 33], для одноатомного газа эта гипотеза практически не снижает точности вычислений коэффициентов переноса, например, поправки высших приближений к коэффициенту вязкости не превышают 2%. Ситуация может измениться, если в смеси газов присутствуют компоненты, массы которых существенно различаются. Примером может служить газ Лоренца, представляющий собой бинарную смесь, в которой отношение масс газов исчезающе мало и концентрация легкого компонента стремится к нулю.

Сходимость полиномов Сонина для такого гипотетического случая изучалась в работах [94, 226, 227], и было показано, что ряды сходятся значительно медленнее, чем в случае чистого газа, особенно для коэффициентов диффузии. Реальным примером смеси с сильно различающимися массами компонентов является ионизованный газ, в котором присутствуют электроны. В этом случае низшее приближение не дает достаточной точности. Для вычисления коэффициентов переноса необходимо учитывать второй и третий члены в разложениях [152, 63, 134, 32, 136]. Явные выражения для коэффициентов переноса чистого газа с учетом высших членов в разложениях получены в [223]. В дальнейшем предполагаем, что смесь состоит из газов, масса которых примерно одинакова.

Решая систему (5.16) совместно с условием (5.15) относительно коэффициентов  $a_{ci,00}$ ,  $a_{ci,10}$ ,  $a_{ci,01}$ , можно вычислить коэффициенты термодиффузии и теплопроводности по формулам (5.9), (5.7). Очевидно, что эта система состоит из большого числа уравнений, поэтому для ее решения требуются эффективные алгоритмы. Наиболее очевидный путь решения подобных систем состоит в вычислении их определителей и применении правила Крамера. Такой метод использовался в классических монографиях по кинетической теории [94, 22, 90] для вычисления коэффициентов переноса в многокомпонентной смеси при слабых отклонениях от равновесия. Однако расчеты по методу Крамера требуют неоправданно больших вычислительных затрат, особенно в поуровневом приближении.

Другой явный метод решения линейных систем, основанный на методе Гаусса, рассмотрен в работах [153, 189, 279]. Этот алгоритм более экономичен, чем метод Крамера, но все же остается достаточно дорогостоящим, как и все явные схемы. Новые эффективные алгоритмы решения линейных алгебраических систем, основанные на методе итераций, были разработаны в [159]. В работе исследованы математические свойства линейных систем для вычисления коэффициентов



переноса, построены итерационные схемы как для сингулярных, так и для регулярных матриц, дается строгое доказательство сходимости разработанных алгоритмов. Эти методы позволяют быстро и точно вычислять коэффициенты переноса в многокомпонентных смесях.

Несмотря на то, что алгоритмы решения линейных систем, предложенные в [159], дают хорошие результаты в однотемпературном и многотемпературном приближениях, вычисление поуровневых коэффициентов переноса остается технически сложной задачей из-за необходимости решения огромного числа уравнений. Так, система (5.15) состоит из  $3N_{\text{vibr}} + 2L_a$  уравнений ( $N_{\text{vibr}}$  — общее число колебательных состояний молекул смеси,  $L_a$  — число атомарных сортов). Упрощенные системы алгебраических уравнений для определения коэффициентов переноса в поуровневом приближении, состоящие из меньшего числа уравнений, рассматриваются в § 5.5.

Перейдем к вычислению коэффициентов диффузии. Уравнения для коэффициентов разложения (5.3)  $d_{ci,r}^{dk}$  получаем из линейных интегральных уравнений (2.32) путем их умножения на функцию

$$Q_c^r = \sqrt{\frac{m_c}{2kT}} \mathbf{c}_c S_{3/2}^{(r)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} \right),$$

интегрирования по скорости и суммирования по уровням вращательной энергии:

$$\sum_{dk} \sum_{r'} \gamma_{rr'}^{cidk} d_{dk,r'}^{bn} = 3kT \left( \delta_{cb} \delta_{in} - \frac{\rho_{ci}}{\rho} \right) \delta_{r0}, \quad (5.17)$$

$$b, c = 1, \dots, L, \quad i = 0, 1, \dots, L_c, \quad n = 0, 1, \dots, L_b, \quad r = 0, 1, \dots, K,$$

где

$$\gamma_{rr'}^{cidk} = \sqrt{m_c m_d} \left( \delta_{cd} \delta_{ik} \sum_{bn} \frac{n_{ci} n_{bn}}{n^2} [Q^r, Q^{r'}]'_{cibn} + \frac{n_{ci} n_{dk}}{n^2} [Q^r, Q^{r'}]''_{cidk} \right).$$

Очевидно, что интегральные скобки  $\gamma_{rr'}^{cidk}$  являются частным случаем интегралов  $\Lambda_{rr'pp'}^{cidk}$  при  $p = p' = 0$  в силу нормировки полиномов Вальдмана—Трубенбахера:

$$\gamma_{rr'}^{cidk} = \Lambda_{rr'00}^{cidk}.$$

Система (5.17) также является линейно зависимой и для получения единственного решения должна решаться совместно с дополнительным ограничением (2.37), которое при подстановке в него разложения (5.3) принимает вид

$$\sum_{ci} \frac{\rho_{ci}}{\rho} d_{ci,0}^{dk} = 0, \quad d = 1, \dots, L, \quad k = 0, 1, \dots, L_d. \quad (5.18)$$

Ограничиваясь первым ненулевым членом ряда (5.3), приходим к упрощенной системе уравнений:

$$\sum_{dk} \gamma_{00}^{cidk} d_{dk,0}^{bn} = 3kT \left( \delta_{cb} \delta_{in} - \frac{\rho_{ci}}{\rho} \right), \quad (5.19)$$

$$b, c = 1, \dots, L, \quad i = 0, 1, \dots, L_c, \quad n = 0, 1, \dots, L_b.$$

Коэффициенты диффузии можно найти по формуле (5.8), решив систему (5.19), (5.18) относительно коэффициентов  $d_{ci,0}^{dk}$ .

Для вычисления коэффициента сдвиговой вязкости необходимо знать первый член ряда (5.4)  $b_{ci,0}$ . Уравнения для  $b_{ci,0}$  выводятся аналогично и имеют вид

$$\sum_{dk} \sum_{r'} H_{rr'}^{cidk} b_{dk,r'} = \frac{2}{kT} \frac{n_{ci}}{n} \delta_{r0},$$

$$c = 1, \dots, L, \quad i = 0, 1, \dots, L_c, \quad r = 0, 1, \dots, K,$$

где интегральные скобки

$$H_{rr'}^{cidk} = \frac{2}{5kT} \left( \delta_{cd} \delta_{ik} \sum_{bn} \frac{n_{ci} n_{bn}}{n^2} [Q^r, Q^{r'}]'_{cibn} + \frac{n_{ci} n_{dk}}{n^2} [Q^r, Q^{r'}]''_{cidk} \right)$$

вычисляются относительно полиномов

$$Q_c^r = \frac{m_c}{2kT} S_{5/2}^{(r)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} \right) \left( \mathbf{c}_c \mathbf{c}_c - \frac{1}{3} c_c^2 \mathbf{I} \right).$$

Уравнения для коэффициентов  $b_{ci,r}$  являются линейно независимыми и упрощаются, если учитывать только первый не исчезающий коэффициент разложения (5.4):

$$\sum_{dk} H_{00}^{cidk} b_{dk,0} = \frac{2}{kT} \frac{n_{ci}}{n}, \quad (5.20)$$

$$c = 1, \dots, L, \quad i = 0, 1, \dots, L_c.$$

Подставляя решение этой системы в формулу (5.10), находим коэффициент сдвиговой вязкости.

Для вычисления коэффициента объемной вязкости необходимо рассмотреть систему уравнений для  $f_{ci,rp}$ , следующих из интегрального уравнения (2.34) после подстановки в него ряда (5.5):

$$\sum_{dk} \sum_{r'p'} \beta_{rr'pp'}^{cidk} f_{dk,r'p'} = \frac{n_{ci}}{n} \frac{1}{c_{tr} + c_{rot}} (-c_{rot} \delta_{r1} \delta_{p0} + c_{rot,ci} \delta_{r0} \delta_{p1}), \quad (5.21)$$

$$c = 1, \dots, L, \quad i = 0, 1, \dots, L_c, \quad r, p = 0, 1, \dots, K.$$

Различие между удельными вращательными теплоемкостями  $c_{rot}$  и  $c_{rot,ci}$  рассматривалось в § 1.1:  $c_{rot}$  — полная удельная теплоемкость

всех вращательных степеней свободы в смеси, а  $c_{\text{rot},ci}$  — удельная вращательная теплоемкость молекул сорта  $c$ , находящихся на колебательном уровне  $i$ . Эти величины связаны соотношением (1.22).

Коэффициенты системы (5.21) — интегральные скобки

$$\beta_{rr'pp'}^{cick} = \delta_{cd}\delta_{ik} \sum_{bn} \frac{n_{ci}n_{bn}}{n^2} [Q^{rp}, Q^{r'p'}]_{cibn}' + \frac{n_{ci}n_{dk}}{n^2} [Q^{rp}, Q^{r'p'}]_{cick}'' ,$$

где

$$Q_{cij}^{rp} = S_{1/2}^{(r)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} \right) P_j^{(p)} \left( \frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT} \right). \quad (5.22)$$

При  $r = p = 0$  система (5.21) оказывается линейно зависимой, в связи с чем ее необходимо дополнить ограничениями на коэффициенты  $f_{ci,rp}$ , следующими из условий нормировки (2.38), (2.40). Дополнительные уравнения имеют вид

$$f_{ci,00} = 0, \quad c = 1, \dots, L, \quad i = 0, 1, \dots, L_c, \\ \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{n} (c_{\text{tr}} f_{ci,10} + c_{\text{rot},ci} f_{ci,01}) = 0. \quad (5.23)$$

Первое из этих условий уже учтено при выводе формулы (5.11). Система (5.21), (5.23) для коэффициентов  $f_{ci,rp}$  ряда (5.5) имеет единственное решение. Сохраняя в разложении только члены низшего порядка при  $p = r = 0$ ,  $p = 0$ ,  $r = 1$  и  $p = 1$ ,  $r = 0$ , получаем упрощенную систему уравнений

$$\sum_{dk} (\beta_{1100}^{cick} f_{dk,10} + \beta_{1001}^{cick} f_{dk,01}) = -\frac{n_{ci}}{n} \frac{c_{\text{rot}}}{c_{\text{tr}} + c_{\text{rot}}}, \\ \sum_{dk} (\beta_{0110}^{cick} f_{dk,10} + \beta_{0011}^{cick} f_{dk,01}) = \frac{n_{ci}}{n} \frac{c_{\text{rot},ci}}{c_{\text{tr}} + c_{\text{rot}}}, \quad (5.24) \\ c = 1, \dots, L, \quad i = 0, 1, \dots, L_c.$$

Решая эти уравнения совместно с уравнением (5.23) относительно  $f_{ci,10}$  и подставляя решение в формулу (5.11), находим коэффициент объемной вязкости  $\zeta$ .

Аналогично выводим систему для коэффициентов  $g_{ci,rp}$  ряда (5.6):

$$\sum_{dk} \sum_{r'p'} \beta_{rr'pp'}^{cick} g_{dk,r'p'} = \frac{n_{ci}}{n} \frac{\sum_{ci} R_{ci}^{(0)} \left( \frac{3}{2} kT + \langle \varepsilon_j^{ci} \rangle_{\text{rot}} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c \right)}{\rho T (c_{\text{tr}} + c_{\text{rot}})} \times \\ \times \left( \frac{3}{2} \delta_{r1} \delta_{p0} + \frac{m_c c_{\text{rot},ci}}{k} \delta_{r0} \delta_{p1} \right) + \frac{R_{ci}^{(0)}}{n} \delta_{r0} \delta_{p0} - \frac{1}{n} \sum_j \int S_{1/2}^{(r)} P_j^{(p)} J_{cij}^{\text{sl}(0)} d\mathbf{u}_c, \quad (5.25) \\ c = 1, \dots, L, \quad i = 0, \dots, L_c, \quad r, p = 0, 1, \dots, K.$$

Коэффициенты этой системы  $\beta_{rr'pp'}^{cidk}$  совпадают с коэффициентами системы (5.21). Дополнительные условия, обеспечивающие единственность решения системы (5.25), следуют из условий (2.39), (2.41):

$$g_{ci,00} = 0, \quad c = 1, \dots, L, \quad i = 0, 1, \dots, L_c, \quad (5.26)$$

$$\sum_{ci} \frac{n_{ci}}{n} (c_{tr} g_{ci,10} + c_{rot,ci} g_{ci,01}) = 0. \quad (5.27)$$

Условие (5.26) также уже использовано при выводе формулы (5.12).

Ограничиваясь членами ряда при  $p = r = 0$ ,  $p = 0$ ,  $r = 1$  и  $p = 1$ ,  $r = 0$ , систему (5.25) можно свести к более простой системе:

$$\begin{aligned} \sum_{dk} ( \beta_{1100}^{cidk} g_{dk,10} + \beta_{1001}^{cidk} g_{dk,01} ) = \\ = \frac{3}{2} \frac{n_{ci}}{n} \Phi - \frac{1}{n} \sum_j \int \left( \frac{3}{2} - \frac{m_c c_c^2}{2kT} \right) J_{cij}^{sl(0)} d\mathbf{u}_c, \\ \sum_{dk} ( \beta_{0110}^{cidk} g_{dk,10} + \beta_{0011}^{cidk} g_{dk,01} ) = \\ = \frac{m_c c_{rot,ci}}{k} \frac{n_{ci}}{n} \Phi + \frac{1}{n} \sum_j \int \left[ \frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT} \right]_{rot}' J_{cij}^{sl(0)} d\mathbf{u}_c, \quad (5.28) \\ c = 1, \dots, L, \quad i = 0, 1, \dots, L_c. \end{aligned}$$

Здесь введено следующее обозначение:

$$\Phi = \frac{\sum_{ci} R_{ci}^{(0)} \left( \frac{3}{2} kT + \langle \varepsilon_j^{ci} \rangle_{rot} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c \right)}{\rho T (c_{tr} + c_{rot})}.$$

Из системы (5.28), (5.27) единственным образом определяется коэффициент  $g_{ci,10}$ , что позволяет по формуле (5.12) вычислить релаксационное давление  $p_{rel}$ .

Отметим важную особенность систем уравнений (5.25), (5.28) для коэффициентов  $g_{ci,rp}$ . В отличие от уравнений для коэффициентов всех остальных разложений (5.2)–(5.5), которые определяются только интегральными скобками, зависящими от сечений наиболее частых столкновений, уравнения (5.25), (5.28) содержат интегральный оператор медленных процессов в нулевом приближении  $J_{cij}^{sl(0)}$ . Таким образом, коэффициенты теплопроводности, диффузии, термодиффузии, сдвиговой и объемной вязкости вычисляются на основе дифференциальных сечений только быстрых процессов. Релаксационное давление зависит не только от сечений наиболее вероятных столкновений, но так же, как и коэффициенты скорости неравновесного энергообмена и

химических реакций, определяется еще и сечениями медленных процессов. При отсутствии в системе неупругих процессов, протекающих на временах порядка макроскопического времени  $\theta$ , релаксационное давление равно нулю.

Итак, формулы (5.7)–(5.12) устанавливают связь всех коэффициентов переноса с коэффициентами рядов (5.2)–(5.6), для коэффициентов разложений выведены системы линейных алгебраических уравнений. Для решения систем (5.15), (5.16); (5.18), (5.19); (5.20); (5.23), (5.24); (5.27), (5.28) необходимо упрощение интегральных скобок. Алгоритмы вычисления интегральных скобок в различных приближениях рассмотрены в § 5.3.

## § 5.2. Квазистационарные приближения

Процедура вывода линейных систем уравнений для вычисления коэффициентов переноса в квазистационарных приближениях аналогична описанной в § 5.1. Рассмотрим сначала модель многотемпературной кинетики.

**5.2.1. Многотемпературное приближение.** Обратимся к потоковым членам в уравнениях (3.33)–(3.36) в первом приближении обобщенного метода Энскога—Чепмена. Тензор напряжений, скорость диффузии, тепловой поток и поток числа колебательных квантов в обобщенном многотемпературном приближении определяются формулами (2.43), (3.78), (3.81) и (3.82). Коэффициенты переноса (2.44), (3.79), (3.80), (3.83), входящие в потоковые члены, выражены через интегральные скобки (3.74), содержащие сечения наиболее вероятных столкновений, в данном случае упругих столкновений, RT- и  $VV_1$ -обменов. Функции  $A_{cij}$ ,  $A_{cij}^{d(1)}$ ,  $B_{cij}$ ,  $D_{cij}^{dk}$ ,  $F_{cij}$ ,  $G_{cij}$ , определяющие коэффициенты переноса, являются решениями линейных интегральных уравнений (3.58)–(3.63), единственность решений обеспечивается дополнительными условиями (3.64)–(3.73).

Согласно стандартной процедуре, для решения линейных интегральных уравнений искомые функции раскладываются в ряды по полиномам Сонина и Вальдмана—Трубенбахера. При выборе оснований полиномов целесообразно руководствоваться видом правых частей интегральных уравнений, который определяется функцией распределения нулевого приближения  $f_{cij}^{(0)}$ . В рассматриваемом здесь обобщенном многотемпературном приближении  $f_{cij}^{(0)}$  имеет вид (3.7) и описывает равновесное распределение по скоростям и вращательным уровням и неравновесное распределение по уровням колебательной энергии. С этим связаны особенности выбора полиномов в данном случае. В частности, для аппроксимации зависимости искомых функций от

внутренней энергии выбираются полиномы Вальдмана—Трубенбахера от вращательной энергии, а также вводятся дополнительные базовые функции, зависящие от колебательной энергии.

Рассмотрим сначала функции  $\mathbf{A}_{cij}$ ,  $\mathbf{A}_{cij}^{d(1)}$ ,  $\mathbf{B}_{cij}$ ,  $\mathbf{D}_{cij}^{dk}$ , определяющие коэффициенты теплопроводности, сдвиговой вязкости и диффузии. Представим их в виде следующих разложений:

$$\mathbf{A}_{cij} = -\frac{m_c \mathbf{c}_c}{2kT} \sum_{rpq} a_{c,rpq} S_{3/2}^{(r)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} \right) P_j^{(p)} \left( \frac{\varepsilon_j^c}{kT} \right) P_i^{(q)} \left( \frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} \right), \quad (5.29)$$

$$\mathbf{A}_{cij}^{d(1)} = \frac{m_c \mathbf{c}_c}{2kT} \sum_r a_{c,r}^{d(1)} P_i^{(r)} \left( \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c} \right), \quad (5.30)$$

$$\mathbf{D}_{cij}^d = \frac{m_c \mathbf{c}_c}{2kT} \sum_r d_{c,r}^d S_{3/2}^{(r)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} \right), \quad (5.31)$$

$$\mathbf{B}_{cij} = \frac{m_c}{2kT} \left( \mathbf{c}_c \mathbf{c}_c - \frac{1}{3} c_c^2 \mathbf{I} \right) \sum_r b_{c,r} S_{5/2}^{(r)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} \right). \quad (5.32)$$

Полиномы  $S_\nu^{(r)}$ ,  $P_j^{(p)}(\varepsilon_j^c/(kT))$  были введены в предыдущем параграфе при рассмотрении поуровневого приближения. В многотемпературном приближении вводятся также полиномы  $P_i^{(p)}(y_i)$ , зависящие от уровней колебательной энергии. Для их определения задается другая процедура осреднения: осреднение по колебательному спектру проводится на основе неравновесного квазистационарного распределения (3.14) формулой (3.47). Такой выбор полиномов, предложенный в работе [145], приводит к наиболее простым системам алгебраических уравнений и, кроме того, позволяет упростить выражения для скорости диффузии и теплового потока. Отметим, что для модели гармонического осциллятора величина  $\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c$  равна нулю, и VV-обмен является резонансным. В этом случае функция  $\mathbf{A}_{cij}$  раскладывается по двойной системе полиномов: по полиномам Сонина от скорости и полиномам Вальдмана—Трубенбахера от вращательной энергии, а функция  $\mathbf{A}_{cij}^{d(1)}$  — только по полиномам Вальдмана—Трубенбахера от колебательной энергии  $\varepsilon_i^c = i\varepsilon_1^c$ .

Выразим коэффициенты сдвиговой вязкости, диффузии и термодиффузии через коэффициенты разложений (5.29), (5.31), (5.32). Для этого подставим данные разложения в формулы (2.44), (3.79), (3.80). После некоторых преобразований с учетом условий нормировки и ортогональности полиномов получаем

$$\eta = \frac{kT}{2} \sum_c \frac{n_c}{n} b_{c,0}, \quad (5.33)$$

$$D_{cd} = \frac{1}{2n} d_{c,0}^d, \quad (5.34)$$

$$D_{Tc} = -\frac{1}{2n} a_{c,000}, \quad (5.35)$$

$$D_{Tc}^{d(1)} = 0.$$

Последнее равенство позволяет упростить выражение для скорости диффузии (3.78), исключив из рассмотрения последнее слагаемое, и перейти к формуле (3.84).

Подставляя разложения (5.29), (5.30) в выражения (3.83) для коэффициентов теплопроводности и учитывая ортогональность этих полиномов, приходим к следующим зависимостям коэффициентов теплопроводности от коэффициентов разложений:

$$\lambda' = \sum_c \frac{5}{4} k \frac{n_c}{n} a_{c,100} + \sum_c \frac{m_c}{2} \frac{n_c}{n} c_{\text{rot},c} a_{c,010} + \sum_c \frac{m_c}{2} \frac{n_c}{n} c_{\text{anh},c}^T a_{c,001},$$

$$\lambda_{\text{vt},c} = \frac{m_c}{2} \frac{n_c}{n} c_{\text{w},c}^T a_{c,001},$$

$$\lambda_{\text{tv},c} = \frac{m_c}{2} \frac{n_c}{n} c_{\text{anh},c}^{T_1} a_{c,1}^{c(1)},$$

$$\lambda_{\text{vv},cd} = \delta_{cd} \lambda_{\text{vv},c},$$

$$\lambda_{\text{vv},c} = \frac{m_c}{2} \frac{n_c}{n} c_{\text{w},c}^{T_1} a_{c,1}^{c(1)},$$

где коэффициенты  $c_{\text{anh},c}^T$ ,  $c_{\text{anh},c}^{T_1}$  имеют смысл частичных теплоемкостей, связанных с ангармоничностью колебаний:

$$c_{\text{anh},c}^T(T, T_1^c) = \frac{\partial(E_{\text{vibr},c} - \varepsilon_1^c W_c)}{\partial T}, \quad c_{\text{anh},c}^{T_1} = \frac{\partial(E_{\text{vibr},c} - \varepsilon_1^c W_c)}{\partial T_1^c}.$$

Легко убедиться, что

$$c_{\text{v},c}^T = c_{\text{w},c}^T + c_{\text{anh},c}^T, \quad c_{\text{v},c}^{T_1} = c_{\text{w},c}^{T_1} + c_{\text{anh},c}^{T_1}.$$

Отсюда следует, что коэффициенты теплопроводности можно переписать в более простой форме:

$$\begin{aligned} \lambda'_{\text{trv}} &= \lambda' + \sum_c \lambda_{\text{vt},c} = \\ &= \sum_c \frac{5}{4} k \frac{n_c}{n} a_{c,100} + \sum_c \frac{m_c}{2} \frac{n_c}{n} c_{\text{rot},c} a_{c,010} + \sum_c \frac{m_c}{2} \frac{n_c}{n} c_{\text{v},c}^T a_{c,001}, \end{aligned} \quad (5.36)$$

$$\lambda_{\text{v},c} = \lambda_{\text{tv},c} + \lambda_{\text{vv},c} = \frac{m_c}{2} \frac{n_c}{n} c_{\text{v},c}^{T_1} a_{c,1}^{c(1)}. \quad (5.37)$$

Учитывая эти соотношения, а также равенство нулю дополнительных коэффициентов термодиффузии, поток энергии (3.81) можно переписать в упрощенном виде (3.85).

Уравнения для коэффициентов разложений получаем с помощью алгоритма, описанного в предыдущем параграфе:

$$\sum_d \sum_{r'p'q'} \Lambda_{rr'pp'qq'}^{cd} a_{d,r'p'q'} = \frac{15kT}{2} \frac{n_c}{n} \delta_{r1} \delta_{p0} \delta_{q0} + 3m_c T \frac{n_c}{n} c_{\text{rot},c} \delta_{r0} \delta_{p1} \delta_{q0} + \\ + 3m_c T \frac{n_c}{n} c_{\text{anh},c}^T \delta_{r0} \delta_{p0} \delta_{q1}, \quad c = 1, \dots, L, \quad r, p, q = 0, 1, \dots, K. \quad (5.38)$$

Здесь интегральные скобки от произведения полиномов

$$Q_{cij}^{rpq} = \sqrt{\frac{m_c}{2kT}} \mathbf{c}_c S_{3/2}^{(r)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} \right) P_j^{(p)} \left( \frac{\varepsilon_j^c}{kT} \right) P_i^{(q)} \left( \frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} \right)$$

вводятся на основании определений (3.75), (3.76) для парциальных интегральных скобок:

$$\Lambda_{rr'pp'qq'}^{cd} = \sqrt{m_c m_d} \left( \delta_{cd} \sum_b \frac{n_c n_b}{n^2} [Q^{rpq}, Q^{r'p'q'}]'_{cb} + \right. \\ \left. + \frac{n_c n_d}{n^2} [Q^{rpq}, Q^{r'p'q'}]''_{cd} \right).$$

Еще раз подчеркнем, что интегральные скобки зависят от сечений быстрых процессов: упругих столкновений, RT- и VV<sub>1</sub>-обменов. В поуровневом приближении интегральные скобки определялись сечениями только упругих столкновений и RT-переходов.

Для однозначного решения системы (5.38), которая в случае  $r = p = q = 0$  оказывается линейно зависимой, привлекается ограничение на коэффициенты  $a_{c,rpq}$ , следующее из условия нормировки (3.64):

$$\sum_c \frac{\rho_c}{\rho} a_{c,000} = 0. \quad (5.39)$$

Система (5.38), (5.39) имеет единственное решение.

Уравнения для коэффициентов  $a_{c,r}^{d(1)}$  записываем в виде

$$\sum_d \sum_{r'} \alpha_{rr'}^{cd} a_{d,r'}^{b(1)} = 3m_c T \frac{n_c}{n} c_{w,c}^{T_1} \delta_{r1}, \quad b, c = 1, \dots, L, \quad r = 0, 1, \dots, K, \quad (5.40)$$

где

$$\alpha_{rr'}^{cd} = \sqrt{m_c m_d} \left( \delta_{cd} \sum_b \frac{n_c n_b}{n^2} [Q^r, Q^{r'}]'_{cb} + \frac{n_c n_d}{n^2} [Q^r, Q^{r'}]''_{cd} \right); \\ Q_{ci}^r = \sqrt{\frac{m_c}{2kT}} \mathbf{c}_c P_i^{(r)} \left( \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c} \right).$$



Дополняя систему (5.40) ограничением, следующим из условия (3.65)

$$\sum_c \frac{\rho_c}{\rho} a_{c,0}^{d(1)} = 0, \quad d = 1, \dots, L, \quad (5.41)$$

получаем линейную систему линейно независимых алгебраических уравнений для коэффициентов  $a_{c,r}^{d(1)}$ .

Аналогично выводится и система уравнений для коэффициентов  $d_{c,r}^d$  разложения (5.31):

$$\sum_d \sum_{r'} \gamma_{rr'}^{cd} d_{d,r'}^b = 3kT \left( \delta_{cb} - \frac{\rho_c}{\rho} \right) \delta_{r0}, \quad b, c = 1, \dots, L, \quad r = 0, 1, \dots, K. \quad (5.42)$$

Здесь

$$\gamma_{rr'}^{cd} = \sqrt{m_c m_d} \left( \delta_{cd} \sum_b \frac{n_c n_b}{n^2} [Q^r, Q^{r'}]_{cb}' + \frac{n_c n_d}{n^2} [Q^r, Q^{r'}]_{cd}'' \right);$$

$$Q_c^r = \sqrt{\frac{m_c}{2kT}} \mathbf{c}_c S_{3/2}^{(r)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} \right).$$

Система становится линейно независимой после привлечения условия (3.66), которое в данном случае принимает вид

$$\sum_c \frac{\rho_c}{\rho} d_{c,0}^d = 0, \quad d = 1, \dots, L. \quad (5.43)$$

Итак, решая системы (5.38), (5.39); (5.40), (5.41); (5.42), (5.43) и подставляя решения в формулы (5.34)–(5.37), можно вычислить коэффициенты диффузии, термодиффузии и теплопроводности. Заметим, что, сохраняя лишь первые ненулевые члены разложений, можно получить системы для определения коэффициентов переноса в низшем приближении, аналогичные системам (5.16), (5.19).

Перейдем к вычислению коэффициентов, входящих в тензор напряжений. Напомним, что вид тензора напряжений, а также коэффициентов сдвиговой и объемной вязкости и релаксационного давления задается формулами (2.43), (2.44), а интегральные скобки в многотемпературном приближении определяются выражениями (3.74)–(3.76).

Для расчета коэффициента сдвиговой вязкости необходимо решить уравнения для  $b_{c,r}$ :

$$\sum_d \sum_{r'} H_{rr'}^{cd} b_{d,r'} = \frac{2}{kT} \frac{n_c}{n} \delta_{r0}, \quad (5.44)$$

$$c = 1, \dots, L, \quad r = 0, 1, \dots, K,$$

в которые входят интегральные скобки

$$H_{rr'}^{cd} = \frac{2}{5kT} \left( \delta_{cd} \sum_b \frac{n_c n_b}{n^2} [Q^r, Q^{r'}]'_{cb} + \frac{n_c n_d}{n^2} [Q^r, Q^{r'}]''_{cd} \right)$$

от полиномов

$$Q_c^r = \frac{m_c}{2kT} S_{5/2}^{(r)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} \right) \left( \mathbf{c}_c \mathbf{c}_c - \frac{1}{3} c_c^2 \mathbf{I} \right).$$

Эта система имеет единственное решение. Подставляя найденный коэффициент  $b_{c,0}$  в выражение (5.33), находим коэффициент сдвиговой вязкости.

Определение коэффициента объемной вязкости и релаксационного давления в обобщенном многотемпературном приближении представляет собой более сложную проблему. Так, выбор системы ортогональных полиномов для разложения функций  $F_{cij}$  и  $G_{cij}$ , определяющих эти коэффициенты, является нетривиальной задачей. Учитывая вид правой части интегрального уравнения (3.62), можно представить функции  $F_{cij}$  в виде

$$F_{cij} = \sum_{rpq} f_{c,rpq} S_{1/2}^{(r)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} \right) P_j^{(p)} \left( \frac{\varepsilon_j^c}{kT} \right) P_i^{(q)} \left( Y_i^{(1)} \right), \quad (5.45)$$

где основание второго полинома Вальдмана—Трубенбахера  $Y_i^{(1)}$  задано формулой

$$Y_i^{(1)} = \frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} - \frac{c_{w,c}^T}{c_{w,c}^{T_1}} \frac{T}{T_1^c} \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c}.$$

Такой выбор основания позволяет получить зависимость коэффициента объемной вязкости от коэффициентов разложения:

$$\zeta = -kT \sum_c \frac{n_c}{n} f_{c,100}$$

и, кроме того, вывести достаточно простую систему уравнений для коэффициентов  $f_{c,rpq}$ :

$$\begin{aligned} \sum_d \sum_{r'p'q'} \beta_{rr'pp'qq'}^{cd} f_{d,r'p'q'} &= \frac{n_c}{n} \frac{p}{\Phi_0 T} \left[ \left( \frac{3}{2} - \frac{\Phi_0 T}{p} \right) \delta_{r1} \delta_{p0} \delta_{q0} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{m_c}{k} c_{\text{rot},c} \delta_{r0} \delta_{p1} \delta_{q0} + \frac{m_c}{k} \left( c_{\text{anh},c}^T - \frac{c_{\text{anh},c}^{T_1^2}}{c_{w,c}^{T_1}} \right) \delta_{r0} \delta_{p0} \delta_{q1} \right], \end{aligned}$$

$$c = 1, \dots, L, \quad r, p, q = 0, 1, \dots, K.$$

Величина  $\Phi_0$  задается выражением (3.52), а коэффициенты системы вводятся следующим образом:

$$\beta_{rr'pp'qq'}^{cd} = \delta_{cd} \sum_b \frac{n_c n_b}{n^2} \left[ Q^{rpq}, Q^{r'p'q'} \right]_{cb}' + \frac{n_c n_d}{n^2} \left[ Q^{rpq}, Q^{r'p'q'} \right]_{cd}'', \quad (5.46)$$

$$Q_{cij}^{rpq} = S_{1/2}^{(r)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} \right) P_j^{(p)} \left( \frac{\varepsilon_j^c}{kT} \right) P_i^{(q)} \left( Y_i^{(1)} \right).$$

Дополнительное уравнение, обеспечивающее единственность решения этой системы уравнений, выводится из условия нормировки (3.69) и имеет вид

$$\sum_c \frac{n_c}{n} \left( c_{tr} f_{c,100} + c_{rot,c} f_{c,010} + \left( c_{anh,c}^T - \frac{c_{anh,c}^{T_1^2}}{c_{w,c}^{T_1}} \right) f_{c,001} \right) = 0.$$

Более сложным представляется выбор основания полинома, зависящего от колебательной энергии, в разложении функции  $G_{cij}$ :

$$G_{cij} = \sum_{rpq} g_{c,rpq} S_{1/2}^{(r)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} \right) P_j^{(p)} \left( \frac{\varepsilon_j^c}{kT} \right) P_i^{(q)} \left( Y_i^{(2)} \right). \quad (5.47)$$

Исходя из вида правой части интегрального уравнения (3.63), можно выбрать основание  $Y_i^{(2)}$  в форме

$$Y_i^{(2)} = \frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} - \frac{\Phi_2}{\rho_c c_{w,c}^T \Phi_1} \frac{T}{T_1^c} \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c}, \quad (5.48)$$

где функции  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  определяются выражениями (3.53), (3.54).

Выбор основания в виде (5.48) позволяет вывести систему линейных алгебраических уравнений для коэффициентов разложения (5.47). Интегральные скобки, входящие в левые части этой системы, задаются формулой (5.46). Правые части системы содержат интегральный оператор медленных процессов и определяются в рассматриваемом случае сечениями  $VV_2$ -,  $VT$ -переходов и химических реакций. Дополнительные соотношения, обеспечивающие единственность решения, выводятся из условий (3.68), (3.70), (3.72).

Вопрос об определении релаксационного давления в газах с сильным колебательным возбуждением и замедленными химическими реакциями практически не изучен. Лишь в нескольких работах можно найти результаты расчета  $p_{rel}$  в однокомпонентном газе [124, 204]. В случае однокомпонентного газа из ангармонических осцилляторов выражение (5.48) сводится к более простому [204]:

$$Y_i^{(2)} = \frac{\varepsilon_i - i\varepsilon_1}{kT} - \frac{c_u}{c_v^{T_1}} \frac{T}{T_1} \frac{i\varepsilon_1}{kT_1}, \quad (5.49)$$

а правые части системы уравнений для коэффициентов разложения определяются сечениями VT-переходов. Следует отметить, что для молекул, моделируемых гармоническими осцилляторами, релаксационное давление определяется быстрым неупругим RT-обменом и медленными процессами, поэтому коэффициент  $p_{\text{rel}}^{\text{vibr}}$  в формуле (3.77), появляющийся вследствие быстрого нерезонансного VV<sub>1</sub>-обмена, равен нулю. Результаты расчета  $p_{\text{rel}}$  в газе из гармонических осцилляторов [124] свидетельствуют о малости релаксационного давления по сравнению с давлением газа. Оценка релаксационного давления в многотемпературном приближении в общем случае многокомпонентной смеси в литературе не проводилась, поэтому данный вопрос требует дальнейшего исследования.

**5.2.2. Однотемпературное приближение.** При однотемпературном описании течения реагирующей смеси потоковые члены в уравнениях переноса (4.9)–(4.11) задаются формулами (2.43), (3.84), (4.38), коэффициенты переноса, входящие в них, определяются через интегральные скобки (3.74). Интегральные скобки имеют тот же вид, что и в многотемпературном приближении, но содержат сечения не только упругих, RT- и VV-обменов, но также сечения всех неупругих столкновений, не приводящих к химическим реакциям. Для вычисления коэффициентов переноса необходимо решить линейные интегральные уравнения (4.27)–(4.31), дополненные ограничениями (4.32)–(4.37), (3.73), относительно функций  $\mathbf{A}_{cij}$ ,  $\mathbf{B}_{cij}$ ,  $\mathbf{D}_{cij}^d$ ,  $F_{cij}$  и  $G_{cij}$ .

Однотемпературное приближение достаточно полно изучено в литературе: в работах [90, 231] рассмотрены смеси без химических реакций, а в [159] — реагирующие смеси. В связи с этим мы лишь кратко изложим основные этапы вычисления коэффициентов переноса. Во-первых, коэффициенты сдвиговой вязкости и диффузии вычисляются так же, как и в многотемпературном приближении. Эти коэффициенты находят по формулам (5.33), (5.34), коэффициенты  $b_{c,0}$ ,  $d_{c,0}^d$  разложений (5.32), (5.31) являются решениями линейных систем алгебраических уравнений (5.44) и (5.42), (5.43). Отличие состоит в определении интегральных скобок, которые, как уже упоминалось, в однотемпературном приближении содержат сечения всех переходов внутренней энергии.

Функции  $\mathbf{A}_{cij}$ ,  $F_{cij}$  и  $G_{cij}$  раскладываются по двойным системам полиномов, выбор полиномов определяется функцией распределения нулевого приближения (4.4), представляющей собой термически равновесное максвелл-больцмановское распределение по скоростям и уровням внутренней энергии:

$$\mathbf{A}_{cij} = -\frac{m_c \mathbf{c}_c}{2kT} \sum_{rp} a_{c,rp} S_{3/2}^{(r)} \left( \frac{m_c \mathbf{c}_c^2}{2kT} \right) P_{ij}^{(p)} \left( \frac{\varepsilon_{ij}^c}{kT} \right), \quad (5.50)$$

$$F_{cij} = \sum_{rp} f_{c,rp} S_{1/2}^{(r)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} \right) P_{ij}^{(p)} \left( \frac{\varepsilon_{ij}^c}{kT} \right), \quad (5.51)$$

$$G_{cij} = \sum_{rp} g_{c,rp} S_{1/2}^{(r)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} \right) P_{ij}^{(p)} \left( \frac{\varepsilon_{ij}^c}{kT} \right). \quad (5.52)$$

Основанием полиномов Вальдмана—Трубенбахера является безразмерная полная внутренняя энергия  $\varepsilon_{ij}^c/(kT)$ , операция осреднения проводится с равновесным больцмановским распределением по внутренней энергии (см. формулу (5.1)).

С учетом разложений (5.50)–(5.52) выражения для коэффициентов теплопроводности, термодиффузии, объемной вязкости и релаксационного давления принимают вид

$$\lambda' = \sum_c \frac{5}{4} k \frac{n_c}{n} a_{c,10} + \sum_c \frac{m_c}{2} \frac{n_c}{n} c_{\text{int},c} a_{c,01},$$

$$D_{Tc} = -\frac{1}{2n} a_{c,00},$$

$$\zeta = -kT \sum_c \frac{n_c}{n} f_{c,10},$$

$$p_{\text{rel}} = kT \sum_c \frac{n_c}{n} g_{c,10}.$$

Системы уравнений для определения коэффициентов разложений выводятся по обычной схеме. Так, для  $a_{c,r'p'}$  получаем систему

$$\sum_d \sum_{r'p'} \Lambda_{rr'pp'}^{cd} a_{d,r'p'} = \frac{15kT}{2} \frac{n_c}{n} \delta_{r1} \delta_{p0} + 3m_c T \frac{n_c}{n} c_{\text{int},c} \delta_{r0} \delta_{p1}, \quad (5.53)$$

$$c = 1, \dots, L, \quad r, p = 0, 1, \dots, K,$$

где

$$\Lambda_{rr'pp'}^{cd} = \sqrt{m_c m_d} \left( \delta_{cd} \sum_b \frac{n_c n_b}{n^2} [Q^{rp}, Q^{r'p'}]_{cb}' + \frac{n_c n_d}{n^2} [Q^{rp}, Q^{r'p'}]_{cd}'' \right),$$

$$Q_{cij}^{rp} = \sqrt{\frac{m_c}{2kT}} c_c S_{3/2}^{(r)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} \right) P_{ij}^{(p)} \left( \frac{\varepsilon_{ij}^c}{kT} \right).$$

Систему (5.53) необходимо дополнить условием

$$\sum_c \frac{\rho_c}{\rho} a_{c,00} = 0,$$

которое обеспечивает единственность решения.

Система уравнений для однозначного определения коэффициентов  $f_{c,r'p'}$  имеет вид

$$\sum_d \sum_{r'p'} \beta_{rr'pp'}^{cd} f_{d,r'p'} = \frac{n_c}{n} \frac{1}{c_V} (-c_{V,\text{int}} \delta_{r1} \delta_{p0} + c_{\text{int},c} \delta_{r0} \delta_{p1}),$$

$$c = 1, \dots, L, \quad r, p = 0, 1, \dots, K,$$

$$\sum_c \frac{n_c}{n} (c_{\text{tr}} f_{c,10} + c_{\text{int},c} f_{c,01}) = 0.$$

Коэффициенты этой системы — интегральные скобки вида

$$\beta_{rr'pp'}^{cd} = \delta_{cd} \sum_b \frac{n_c n_b}{n^2} [Q^{rp}, Q^{r'p'}]'_{cb} + \frac{n_c n_d}{n^2} [Q^{rp}, Q^{r'p'}]''_{cd},$$

$$Q_{cij}^{rp} = S_{1/2}^{(r)} \left( \frac{m_c c_c^2}{2kT} \right) P_{ij}^{(p)} \left( \frac{\varepsilon_{ij}^c}{kT} \right).$$

Аналогично выглядит система уравнений для вычисления релаксационного давления:

$$\sum_{dk} \sum_{r'p'} \beta_{rr'pp'}^{cd} g_{d,r'p'} = \frac{n_c}{n} \frac{\sum_c R_c^{\text{react}(0)} \left( \frac{3}{2} kT + \langle \varepsilon_{ij}^c \rangle + \varepsilon_c \right)}{\rho T c_V} \times$$

$$\times \left( \frac{3}{2} \delta_{r1} \delta_{p0} + \frac{m_c c_{\text{int},c}}{k} \delta_{r0} \delta_{p1} \right) + \frac{R_c^{\text{react}(0)}}{n} \delta_{r0} \delta_{p0} -$$

$$- \frac{1}{n} \sum_{ij} \int S_{1/2}^{(r)} P_{ij}^{(p)} J_{cij}^{\text{sl}(0)} d\mathbf{u}_c, \quad c = 1, \dots, L, \quad r, p = 0, 1, \dots, K. \quad (5.54)$$

Дополнительное условие, обеспечивающее единственность решения уравнений системы (5.54), следует из условия нормировки (3.70) и имеет вид

$$\sum_c \frac{n_c}{n} (c_{\text{int}} g_{c,10} + c_{\text{int},c} g_{c,01}) = 0.$$

В результате, как и в двух других рассмотренных ранее приближениях, коэффициенты теплопроводности, диффузии, термодиффузии, сдвиговой и объемной вязкости и релаксационное давление выражены через коэффициенты разложений функций  $\mathbf{A}_{cij}$ ,  $\mathbf{B}_{cij}$ ,  $\mathbf{D}_{cij}^d$ ,  $F_{cij}$  и  $G_{cij}$  по системам полиномов Сонина и Вальдмана—Трубенбахера. Для нахождения коэффициентов разложений построены системы линейных алгебраических уравнений. Следующим этапом вычисления коэффициентов переноса является упрощение интегральных скобок.

### § 5.3. Интегральные скобки

Алгоритмы вычисления интегральных скобок подробно обсуждаются в работах [94, 22, 90, 33] при описании нереагирующих смесей газов в условиях слабого отклонения от равновесия. В данном параграфе мы детально рассмотрим вычисление интегральных скобок в реагирующих смесях в приближениях поуровневой и многотемпературной кинетики, которые позволяют учитывать сильную колебательную и химическую неравновесность, а также в однотемпературном приближении с учетом неравновесных химических реакций.

**5.3.1. Поуровневое приближение.** Введем оператор осреднения в соответствии с линеаризованным оператором наиболее частых столкновений (2.24):

$$\langle F \rangle_{cids} = \left( \frac{kT}{2\pi m_{cd}} \right)^{1/2} \sum_{jlj'l'} \frac{s_j^{ci} s_l^{dk}}{Z_{ci}^{\text{rot}} Z_{dk}^{\text{rot}}} \int F \gamma^3 \exp(-\gamma^2 - \mathcal{E}_j^{ci} - \mathcal{E}_l^{dk}) \times \\ \times \sigma_{cd,ijkl}^{j'l'} d^2\Omega d\gamma. \quad (5.55)$$

Здесь  $m_{cd} = m_c m_d / (m_c + m_d)$  — приведенная масса частиц сортов  $c$  и  $d$ ;  $F$  — некоторая функция, зависящая от скорости, химического сорта  $c$  и уровней внутренней энергии  $i, j$ ;  $\gamma = (m_{cd}/(2kT))^{1/2} g$ ,  $\mathcal{E}_j^{ci} = \varepsilon_j^{ci}/(kT)$  — безразмерные относительная скорость и вращательная энергия. Этот оператор учитывает вид функции распределения нулевого приближения (2.4) и содержит сечения  $\sigma_{cd,ijkl}^{j'l'}$  наиболее вероятных упругих столкновений и столкновений с переходами вращательной энергии.

На основе оператора (5.55) удобно определить  $\Omega_{cids}^{(l,r)}$ -интегралы, необходимые для расчета интегральных скобок:

$$\Omega_{cids}^{(1,1)} = \langle \gamma^2 - \gamma\gamma' \cos \chi \rangle_{cids}, \quad (5.56)$$

$$\Omega_{cids}^{(2,2)} = \left\langle \gamma^4 - \gamma^2 \gamma'^2 \cos^2 \chi - \frac{1}{6} (\Delta \mathcal{E}_{cids}^{\text{rot}})^2 \right\rangle_{cids}, \quad (5.57)$$

$$\Omega_{cids}^{(1,2)} = \langle \gamma^4 - \gamma^3 \gamma' \cos \chi \rangle_{cids}, \quad (5.58)$$

$$\Omega_{cids}^{(1,3)} = \langle \gamma^6 - \gamma^3 \gamma'^3 \cos \chi \rangle_{cids}, \quad (5.59)$$

где  $\chi = \chi_{cids}(b, g)$  — угол рассеяния при столкновении, зависящий от относительной скорости и прицельного параметра  $b$ , штрихом обозначена относительная скорость частиц после столкновения. Величины  $\Delta \mathcal{E}_{cids}^{\text{rot}}$  связаны с дефектом резонанса вращательной энергии при

столкновении и определяются следующим образом:

$$\begin{aligned}\Delta\mathcal{E}_{cidk}^{\text{rot}} &= \Delta\mathcal{E}_{ci}^{\text{rot}} + \tilde{\Delta}\mathcal{E}_{dk}^{\text{rot}}, \\ \Delta\mathcal{E}_{ci}^{\text{rot}} &= \mathcal{E}_{j'}^{ci} - \mathcal{E}_j^{ci}, \\ \tilde{\Delta}\mathcal{E}_{dk}^{\text{rot}} &= \mathcal{E}_{l'}^{dk} - \mathcal{E}_l^{dk}.\end{aligned}$$

Тильда здесь вводится для того, чтобы отличить один из партнеров при столкновении, если сталкиваются частицы одного и того же химического сорта  $d = c$  на одинаковых колебательных уровнях  $k = i$ .

Кроме того, для удобства записи введем некоторые дополнительные коэффициенты:

$$\tilde{A}_{cidk} = \frac{1}{2} \frac{\Omega_{cidk}^{(2,2)}}{\Omega_{cidk}^{(1,1)}}, \quad \tilde{B}_{cidk} = \frac{1}{3} \frac{5\Omega_{cidk}^{(1,2)} - \Omega_{cidk}^{(1,3)}}{\Omega_{cidk}^{(1,1)}}, \quad \tilde{C}_{cidk} = \frac{1}{3} \frac{\Omega_{cidk}^{(1,2)}}{\Omega_{cidk}^{(1,1)}}. \quad (5.60)$$

Использование этих безразмерных функций удобно тем, что они являются слабо изменяющимися функциями температуры и близки по значению к единице.

Определим также бинарные коэффициенты диффузии

$$\mathcal{D}_{cidk} = \frac{3kT}{16nm_{cd}} \frac{1}{\Omega_{cidk}^{(1,1)}}, \quad \mathcal{D}_{ci} = \mathcal{D}_{cici} = \frac{3kT}{8nm_c} \frac{1}{\Omega_{cici}^{(1,1)}} \quad (5.61)$$

и фиктивные коэффициенты диффузии вращательной энергии по аналогии с введенными в работе [235] коэффициентами диффузии внутренней энергии:

$$\mathcal{D}_{ci \text{ rot}, dk} = \frac{3kT}{16nm_{cd}} \frac{1}{\Omega_{ci \text{ rot}, dk}^{(1,1)}}.$$

Интегралы  $\Omega_{ci \text{ rot}, dk}^{(1,1)}$  имеют вид

$$\begin{aligned}\frac{m_c c_{\text{rot}, ci}}{k} \Omega_{ci \text{ rot}, ci}^{(1,1)} &= \left\langle \mathcal{E}'_{cij} \left[ \left( \mathcal{E}'_{cij} - \mathcal{E}'_{cil} \right) \gamma^2 - \left( \mathcal{E}'_{cij'} - \mathcal{E}'_{cil'} \right) \gamma \gamma' \cos \chi \right] \right\rangle_{cici}, \\ \frac{m_c c_{\text{rot}, ci}}{k} \Omega_{ci \text{ rot}, dk}^{(1,1)} &= \left\langle \mathcal{E}'_{cij} \left( \mathcal{E}'_{cij} \gamma^2 - \mathcal{E}'_{cij'} \gamma \gamma' \cos \chi \right) \right\rangle_{cidk}, \\ &i \neq k \quad \text{или} \quad c \neq d,\end{aligned}$$

и введено обозначение

$$\mathcal{E}'_{cij} = \mathcal{E}_j^{ci} - \langle \mathcal{E}_j^{ci} \rangle_{\text{rot}}.$$

Интегралы  $\Omega_{ci \text{ rot}, dk}^{(1,1)}$  отличаются от интегралов  $\Omega_{c \text{ int}, d}^{(1,1)}$ , определенных в работах [235, 159], тем, что зависят от номера колебательного уровня частиц и получены с помощью оператора (5.55), зависящего от сечений только быстрых процессов.



Кроме фиктивных коэффициентов диффузии полезно ввести также фиктивные коэффициенты вязкости  $\eta_{cick}$  и теплопроводности  $\lambda_{cick}$ :

$$\eta_{cick} = \frac{5}{8} \frac{kT}{\Omega_{cick}^{(2,2)}}, \quad \eta_{ci} = \eta_{cici} = \frac{5}{8} \frac{kT}{\Omega_{cici}^{(2,2)}}, \quad (5.62)$$

$$\lambda_{cick} = \frac{75k^2T}{64m_{cd}\Omega_{cick}^{(2,2)}}, \quad \lambda_{ci} = \lambda_{cici} = \frac{75k^2T}{32m_c\Omega_{cici}^{(2,2)}}.$$

Приведенные соотношения определяют все величины, необходимые для вычисления интегральных скобок без каких-либо дополнительных предположений. Используя алгоритмы, описанные в [94, 22, 228, 229, 235, 90], все интегральные скобки можно записать в виде линейных комбинаций  $\Omega_{cick}^{(l,r)}$  интегралов разного порядка, интегралов  $\Omega_{ci\text{rot},dk}^{(1,1)}$  и интегралов, зависящих от дефекта резонанса вращательной энергии  $\Delta\mathcal{E}_{cick}^{\text{rot}}$ . Дальнейшее упрощение интегральных скобок требует введения дополнительных предположений.

Мы будем следовать предположениям, сформулированным в работах Е. Мэзона и Л. Мончика [228, 229, 235] и широко используемым в кинетической теории [90, 33, 159]. Во-первых, предполагаем, что вероятность столкновений, при которых происходит одновременное изменение вращательной и колебательной энергии, а также многоквантового обмена мала. Это позволяет определить время вращательной релаксации  $\tau_{cick}$  частиц химического сорта  $c$  на колебательном уровне  $i$  при их столкновениях с частицами сорта  $d$ , находящихся на  $k$ -м колебательном уровне:

$$\frac{1}{\tau_{cici}^{\text{rot}}} = \frac{2kn}{m_c c_{\text{rot},ci}} \langle (\Delta\mathcal{E}_{cici}^{\text{rot}})^2 \rangle_{cici}, \quad \frac{1}{\tau_{cick}^{\text{rot}}} = \frac{4kn}{m_c c_{\text{rot},ci}} \langle \Delta\mathcal{E}_{ci}^{\text{rot}} \Delta\mathcal{E}_{cick}^{\text{rot}} \rangle_{cick}.$$

Данные определения аналогичны приведенным в работах [235, 159] определениям времени релаксации внутренней энергии.

Введем также число столкновений  $\zeta_{cick}^{\text{rot}}$ , необходимое для установления равновесия по вращательным степеням свободы в частицах сорта  $c$ ,  $i$  при их столкновении с частицами сортов  $d$ ,  $k$ :

$$\zeta_{cick}^{\text{rot}} = \frac{4}{\pi} \frac{p\tau_{cick}^{\text{rot}}}{\eta_{cick}}.$$

Интересно отметить, что величины  $\tau_{cick}^{\text{rot}}$  и  $\zeta_{cick}^{\text{rot}}$  не инвариантны относительно перестановки индексов. Вычисление или измерение времени вращательной релаксации, зависящих от партнера частицы по столкновению, является сложной задачей и до настоящего времени не проводилось. Обычно предполагается [235, 159], что времена релаксации

и число столкновений удовлетворяют соотношению

$$\tau_{cidx}^{\text{rot}} = \tau_{ci}^{\text{rot}}, \quad \zeta_{cidx}^{\text{rot}} = \zeta_{ci}^{\text{rot}} \quad \forall d, k.$$

Это предположение заметно упрощает вычисления.

Далее, будем считать поступательное и внутреннее движение частиц независимым, что приводит к выполнению соотношений

$$\left\langle \mathcal{E}'_{cij} \gamma^r (\gamma^s - \gamma'^s \cos \chi) \right\rangle_{cidx} = 0 \quad \forall c, d, i, k,$$

$$\left\langle \mathcal{E}'_{cij} \gamma^r \left( \mathcal{E}'_{dkl} \gamma^s - \mathcal{E}'_{dkl'} \gamma'^s \cos \chi \right) \right\rangle_{cidx} = 0, \quad d, k \in S_{ci}.$$

Здесь через  $S_{ci}$  обозначено такое множество индексов  $d, k$ , что  $\delta_{ik} \delta_{cd} = 0$ . Эти соотношения также полезны при вычислении интегральных скобок.

С помощью предположений, сформулированных Е. Мэзоном и Л. Мончиком, все интегральные скобки можно выразить через  $\Omega_{cidx}^{(l,r)}$ -интегралы и времена вращательной релаксации.

Следующее упрощение состоит в том, что диаметр столкновения и угол рассеяния  $\chi_{cidx}$  предполагаются не зависящими от колебательного уровня сталкивающихся частиц. Это предположение следует использовать с некоторой осторожностью: так, в работах [165, 188, 220, 177] показано, что диаметр столкновения увеличивается с возбуждением колебательных уровней. В частности, молекула азота при  $i > 38$  оказывается примерно в два раза больше, чем в основном колебательном состоянии [220]. Однако во многих случаях заселенность верхних колебательных состояний мала, и возбужденные молекулы не могут оказывать существенного влияния на коэффициенты переноса. Например, в работе [125] показано, что учет зависимости сечений упругих столкновений от колебательного уровня дает пренебрежимо малую поправку к коэффициентам переноса даже в сильнонеравновесных условиях.

Последнее предположение позволяет записать

$$\Omega_{cidx}^{(l,r)} = \Omega_{cd}^{(l,r)}, \quad \Omega_{ci \text{ rot}, dk}^{(1,1)} = \Omega_{c \text{ rot}, d}^{(1,1)}, \quad (5.63)$$

$$\tilde{A}_{cidx} = \tilde{A}_{cd}, \quad \tilde{B}_{cidx} = \tilde{B}_{cd}, \quad \tilde{C}_{cidx} = \tilde{C}_{cd},$$

$$\mathcal{D}_{cidx} = \mathcal{D}_{cd}, \quad \mathcal{D}_{ci \text{ rot}, dk} = \mathcal{D}_{c \text{ rot}, d}, \quad \eta_{cidx} = \eta_{cd}, \quad \lambda_{cidx} = \lambda_{cd}.$$

С учетом всех перечисленных предположений запишем интегральные скобки, входящие в системы (5.16), (5.19), (5.20), (5.24), (5.28) для вычисления коэффициентов переноса в приближении поуровневой кинетики.

Для расчета коэффициентов теплопроводности и диффузии

$$\Lambda_{0000}^{cidk} = \gamma_{00}^{cidk} = -\frac{3kT}{2n} \frac{x_{ci}x_{dk}}{\mathcal{D}_{cd}}, \quad d, k \in S_{ci}, \quad (5.64)$$

$$\Lambda_{0000}^{cici} = \gamma_{00}^{cici} = \frac{3kT}{2n} \sum_{b,n \in S_{ci}} \frac{x_{ci}x_{bn}}{\mathcal{D}_{cb}}, \quad (5.65)$$

$$\Lambda_{1000}^{cidk} = \frac{3kT}{4n} \frac{x_{ci}x_{dk}}{\mathcal{D}_{cd}} \frac{m_c}{m_c + m_d} (6\tilde{C}_{cd} - 5), \quad d, k \in S_{ci}, \quad (5.66)$$

$$\Lambda_{1000}^{cici} = -\frac{3kT}{4n} \sum_{b,n \in S_{ci}} \frac{x_{ci}x_{bn}}{\mathcal{D}_{cb}} \frac{m_b}{m_c + m_b} (6\tilde{C}_{cb} - 5), \quad (5.67)$$

$$\Lambda_{0001}^{cidk} = 0 \quad \forall d, k, \quad (5.68)$$

$$\begin{aligned} \Lambda_{1100}^{cidk} = & -\frac{3kT}{2n} \frac{x_{ci}x_{dk}}{\mathcal{D}_{cd}} \frac{m_c m_d}{(m_c + m_d)^2} \left[ \frac{55}{4} - 3\tilde{B}_{cd} - 4\tilde{A}_{cd} - \right. \\ & \left. - \frac{20}{3} \frac{\tilde{A}_{cd}}{k\pi} \left( \frac{m_c c_{\text{rot},ci}}{\zeta_{ci}^{\text{rot}}} + \frac{m_d c_{\text{rot},dk}}{\zeta_{dk}^{\text{rot}}} \right) \right], \quad d, k \in S_{ci}, \quad (5.69) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Lambda_{1100}^{cici} = & \frac{3kT}{2n} \sum_{b,n \in S_{ci}} \frac{x_{ci}x_{bn}}{\mathcal{D}_{cb}} \frac{m_c m_b}{(m_c + m_b)^2} \left[ \frac{15}{2} \frac{m_c}{m_b} + \frac{25}{4} \frac{m_b}{m_c} - \right. \\ & \left. - 3 \frac{m_b}{m_c} \tilde{B}_{cb} + 4\tilde{A}_{cb} + \frac{20}{3} \frac{\tilde{A}_{cb}}{k\pi} \left( \frac{m_c c_{\text{rot},ci}}{\zeta_{ci}^{\text{rot}}} + \frac{m_b c_{\text{rot},bn}}{\zeta_{bn}^{\text{rot}}} \right) \right] + \\ & + \frac{3kT}{2n} \frac{x_{ci}^2}{\mathcal{D}_{cc}} \left[ 2\tilde{A}_{cc} + \frac{20}{3} \frac{\tilde{A}_{cc}}{k\pi} \frac{m_c c_{\text{rot},ci}}{\zeta_{ci}^{\text{rot}}} \right], \quad (5.70) \end{aligned}$$

$$\Lambda_{1001}^{cidk} = -\frac{6T}{n\pi} \tilde{A}_{cd} \frac{x_{ci}x_{dk}}{\mathcal{D}_{cd}} \frac{m_d}{m_c + m_d} \frac{m_d c_{\text{rot},dk}}{\zeta_{dk}^{\text{rot}}}, \quad d, k \in S_{ci}, \quad (5.71)$$

$$\Lambda_{1001}^{cici} = -\frac{6T}{n\pi} \sum_{b,n \in S_{ci}} \tilde{A}_{cb} \frac{x_{ci}x_{bn}}{\mathcal{D}_{cb}} \frac{m_c}{m_c + m_b} \frac{m_c c_{\text{rot},ci}}{\zeta_{ci}^{\text{rot}}} -$$

$$-\frac{6T}{n\pi} \tilde{A}_{cc} \frac{x_{ci}^2}{\mathcal{D}_{cc}} \frac{m_c c_{\text{rot},ci}}{\zeta_{ci}^{\text{rot}}}, \quad (5.72)$$

$$\Lambda_{0011}^{cids} = 0, \quad d, k \in S_{ci}, \quad (5.73)$$

$$\begin{aligned} \Lambda_{0011}^{cici} = & \frac{3T}{2n} \sum_{b,n \in S_{ci}} x_{ci} x_{bn} \frac{m_c c_{\text{rot},ci}}{\mathcal{D}_{c \text{rot},b}} + \frac{3T}{2n} x_{ci}^2 \frac{m_c c_{\text{rot},ci}}{\mathcal{D}_{c \text{rot},c}} + \\ & + \frac{18T}{5n\pi} \sum_{b,n \in S_{ci}} \tilde{A}_{cb} \frac{x_{ci} x_{bn}}{\mathcal{D}_{cb}} \frac{m_c}{m_b} \frac{m_c c_{\text{rot},ci}}{\zeta_{ci}^{\text{rot}}} + \frac{18T}{5n\pi} \tilde{A}_{cc} \frac{x_{ci}^2}{\mathcal{D}_{cc}} \frac{m_c c_{\text{rot},ci}}{\zeta_{ci}^{\text{rot}}}. \end{aligned} \quad (5.74)$$

Для вычисления коэффициента сдвиговой вязкости

$$H_{00}^{cids} = 2 \frac{x_{ci} x_{dk}}{\eta_{cd}} \frac{m_c m_d}{(m_c + m_d)^2} \left( -\frac{5}{3\tilde{A}_{cd}} + 1 \right), \quad d, k \in S_{ci}, \quad (5.75)$$

$$H_{00}^{cici} = 2 \sum_{b,n \in S_{ci}} \frac{x_{ci} x_{bn}}{\eta_{cb}} \left[ \frac{5}{3\tilde{A}_{cb}} \frac{m_c m_b}{(m_c + m_b)^2} + \frac{m_b^2}{(m_c + m_b)^2} \right] + \frac{x_{ci}^2}{\eta_c}. \quad (5.76)$$

Для расчета коэффициента объемной вязкости, релаксационного давления и коэффициентов скорости обмена колебательной энергией и химических реакций

$$\begin{aligned} \beta_{1100}^{cids} = & -5kT \frac{x_{ci} x_{dk}}{\tilde{A}_{cd} \eta_{cd}} \frac{m_c m_d}{(m_c + m_d)^2} + \\ & + \frac{4T}{\pi} \frac{x_{ci} x_{dk}}{\eta_{cd}} \frac{m_c m_d}{(m_c + m_d)^2} \left( \frac{m_c c_{\text{rot},ci}}{\zeta_{ci}^{\text{rot}}} + \frac{m_d c_{\text{rot},dk}}{\zeta_{dk}^{\text{rot}}} \right), \quad d, k \in S_{ci}, \end{aligned} \quad (5.77)$$

$$\begin{aligned} \beta_{1100}^{cici} = & \sum_{b,n \in S_{ci}} \left[ 5kT \frac{x_{ci} x_{bn}}{\tilde{A}_{cb} \eta_{cb}} \frac{m_c m_b}{(m_c + m_b)^2} + \right. \\ & + \frac{4T}{\pi} \frac{x_{ci} x_{bn}}{\eta_{cb}} \frac{m_b^2}{(m_c + m_b)^2} \left( \frac{m_c c_{\text{rot},ci}}{\zeta_{ci}^{\text{rot}}} + \frac{m_b c_{\text{rot},bn}}{\zeta_{bn}^{\text{rot}}} \right) \Big] + \\ & + \frac{4T}{\pi} \frac{x_{ci}^2}{\eta_c} \frac{m_c c_{\text{rot},ci}}{\zeta_{ci}^{\text{rot}}}, \end{aligned} \quad (5.78)$$

$$\beta_{0110}^{ciddk} = -\frac{4T}{\pi} \frac{x_{ci}x_{dk}}{\eta_{cd}} \frac{m_d}{m_c + m_d} \frac{m_d c_{\text{rot},dk}}{\zeta_{dk}^{\text{rot}}}, \quad d, k \in S_{ci}, \quad (5.79)$$

$$\beta_{0110}^{cici} = -\frac{4T}{\pi} \sum_{b,n \in S_{ci}} \frac{x_{ci}x_{bn}}{\eta_{cb}} \frac{m_b}{m_c + m_b} \frac{m_c c_{\text{rot},ci}}{\zeta_{ci}^{\text{rot}}} - \frac{4T}{\pi} \frac{x_{ci}^2}{\eta_c} \frac{m_c c_{\text{rot},ci}}{\zeta_{ci}^{\text{rot}}}, \quad (5.80)$$

$$\beta_{0011}^{ciddk} = 0, \quad d, k \in S_{ci}, \quad (5.81)$$

$$\beta_{0011}^{cici} = \frac{4T}{\pi} \sum_{b,n \in S_{ci}} \frac{x_{ci}x_{bn}}{\eta_{cb}} \frac{m_c c_{\text{rot},ci}}{\zeta_{ci}^{\text{rot}}} + \frac{4T}{\pi} \frac{x_{ci}^2}{\eta_c} \frac{m_c c_{\text{rot},ci}}{\zeta_{ci}^{\text{rot}}}. \quad (5.82)$$

Остальные интегральные скобки вычисляются с учетом свойства симметрии:

$$\Lambda_{rr'pp'}^{ciddk} = \Lambda_{r'r'p'p}^{dkci}, \quad \beta_{rr'pp'}^{ciddk} = \beta_{r'r'p'p}^{dkci}.$$

В формулах для интегральных скобок  $x_{ci} = n_{ci}/n$  — молярная доля молекул сорта  $c$  на колебательном уровне  $i$ . Напомним, что  $d, k \in S_{ci}$  означает, что рассматриваются все колебательные уровни  $k$  молекул сортов  $d \neq c$  и колебательные уровни  $k \neq i$  молекул сорта  $c$ , т. е. выполняется условие  $\delta_{cd}\delta_{ik} = 0$ .

Итак, мы получили выражения для всех интегральных скобок, необходимых для вычисления коэффициентов переноса в поуровневом приближении. Они зависят от заселенностей колебательных уровней  $n_{ci}$ , температуры газа  $T$ , а также от стандартных интегралов, содержащих сечения упругого и неупругого RT-обмена энергией, и интегралов, определяемых дефектом резонанса энергии  $\Delta \mathcal{E}_{cidk}^{\text{rot}}$  при неупругом RT-переходе. Последние интегралы выражаются через времена вращательной релаксации.

Рассмотрим некоторые возможные упрощения интегральных скобок. Во-первых, можно заметить, что вклад интегралов, зависящих от  $\Delta \mathcal{E}_{cidk}^{\text{rot}}$ , оказывается пренебрежимо малым при определении коэффициентов теплопроводности, диффузии и термодиффузии гомоядерных молекул. Это объясняется тем, что при температурах выше комнатной вращательная энергия, передаваемая при столкновении молекул, существенно меньше общей кинетической энергии сталкивающихся частиц. Исключение составляют легкие газы, а также некоторые полярные молекулы. В работах [51, 204, 205] показано, что вклад интегралов, зависящих от дефекта резонанса, в коэффициент теплопроводности молекул  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  не превышает 1–2%. Таким образом, во многих случаях в интегралах  $\Lambda_{rr'pp'}^{ciddk}$  довольно часто можно пренебречь слагаемыми, содержащими  $\zeta_{ci}^{\text{rot}}$ . Очевидно, что при вычислении релаксационного давления и коэффициента объемной вязкости учет интегралов,

содержащих  $\Delta\mathcal{E}_{cidk}^{\text{rot}}$ , необходим, так как именно дефект резонанса при неупругих столкновениях в быстром процессе является причиной возникновения  $p_{\text{rel}}$  и  $\zeta$ . Если предположить, что величины  $\tau_{ci}^{\text{rot}}$  одинаковы для всех  $i$ , то расчет времени вращательной релаксации можно выполнять по теории Паркера [248]. Формулы для времени вращательной релаксации приводятся в § 5.4.

Еще одно предположение, упрощающее расчет интегральных скобок, состоит в том, что коэффициент диффузии вращательной энергии  $\mathcal{D}_{c\text{rot},d}$  можно аппроксимировать обычным коэффициентом бинарной диффузии:  $\mathcal{D}_{c\text{rot},d} = \mathcal{D}_{cd}$ . Подобное соотношение для коэффициентов диффузии внутренней энергии  $\mathcal{D}_{c\text{int},d}$  было обосновано в [235, 21] для неполярных газов, для полярных газов оно выполняется при  $c \neq d$ , а для коэффициента  $\mathcal{D}_{c\text{rot},c}$  предлагается использовать соотношение  $\mathcal{D}_{c\text{rot},c} = \mathcal{D}_{cc}(1 + \delta_c)$ , где  $\delta_c$  — функция температуры.

Для расчета интегральных скобок остается установить температурную зависимость  $\Omega_{cd}^{(l,r)}$ -интегралов. Вычисление стандартных интегралов основано на конкретных моделях межмолекулярного взаимодействия и обсуждается в § 5.4.

**5.3.2. Многотемпературное приближение.** Алгоритм расчета интегральных скобок в многотемпературном приближении аналогичен описанному ранее для поуровневого приближения. Отличие состоит в том, что оператор осреднения вводится на основе функции распределения нулевого приближения (3.7):

$$\begin{aligned} \langle F \rangle_{cd} = & \left( \frac{kT}{2\pi m_{cd}} \right)^{1/2} \sum_{ik i' k'} \sum_{jl j' l'} \frac{s_{ij}^c s_{kl}^d}{Z_c^{\text{rot}} Z_c^{\text{vibr}} Z_d^{\text{rot}} Z_d^{\text{vibr}}} \int F \gamma^3 \times \\ & \times \exp \left( -\gamma^2 - \mathcal{E}_j^{ci} - \mathcal{E}_l^{dk} - \mathcal{E}_i^{c(1)} - \mathcal{E}_k^{d(1)} - \mathcal{E}_i^{c(2)} - \mathcal{E}_k^{d(2)} \right) \sigma_{cd, ijkl}^{i' j' k' l'} d^2 \Omega d\gamma. \end{aligned} \quad (5.83)$$

В этом выражении  $Z_c^{\text{vibr}} = Z_c^{\text{vibr}}(T, T_1^c)$  вычисляется по формуле (3.13),

$$\mathcal{E}_i^{c(1)} = \frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT}, \quad \mathcal{E}_i^{c(2)} = \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c} \quad (5.84)$$

— безразмерные составляющие энергии, связанные с ангармоничностью колебаний и гармонической частью колебательной энергии. Оператор (5.83) включает в себя сечения не только упругих столкновений и столкновений с РТ-переходами, но также столкновений, ведущих к  $VV_1$ -обмену.

Интегралы  $\Omega_{cd}^{(l,r)}$  в многотемпературном приближении можно определить на основе оператора осреднения (5.83) по формулам, аналогичным формулам (5.56)–(5.59). Следует отметить, что в этих формулах

появляется не только дефект резонанса  $\Delta\mathcal{E}_{cidk}^{\text{rot}}$  при переходах вращательной энергии, но и разность энергии при  $VV_1$ -обмене  $\Delta\mathcal{E}_{cd}^{\text{vibr}}$ :

$$\Delta\mathcal{E}_{cd}^{\text{vibr}} = \Delta\mathcal{E}_c^{\text{vibr}} + \tilde{\Delta}\mathcal{E}_d^{\text{vibr}},$$

$$\Delta\mathcal{E}_c^{\text{vibr}} = \mathcal{E}_{i'}^c - \mathcal{E}_i^c,$$

$$\tilde{\Delta}\mathcal{E}_d^{\text{vibr}} = \mathcal{E}_{k'}^d - \mathcal{E}_k^d,$$

$\mathcal{E}_i^c = \varepsilon_i^c/(kT)$  — безразмерная колебательная энергия. В данном случае логично было бы вместо величины  $\Delta\mathcal{E}_{cd}^{\text{vibr}}$  ввести дефекты резонанса для величин  $\Delta\mathcal{E}_{cd}^{(1)}$  и  $\Delta\mathcal{E}_{cd}^{(2)}$  из (5.84). Однако в силу того, что  $i$  является аддитивным инвариантом наиболее частых столкновений, в быстром процессе сохраняются величины  $i\varepsilon_1^c/(kT)$  и  $i\varepsilon_1^c/(kT_1^c)$ , и, следовательно, в интегральных скобках остается только дефект резонанса полной колебательной энергии  $\Delta\mathcal{E}_{cd}^{\text{vibr}}$ .

Кроме того, введем дополнительные фиктивные коэффициенты диффузии:

$$\mathcal{D}_{c\text{anh},d} = \frac{3kT}{16nm_{cd}} \frac{1}{\Omega_{c\text{anh},d}^{(1,1)}}, \quad \mathcal{D}_{c\text{vibr},d} = \frac{3kT}{16nm_{cd}} \frac{1}{\Omega_{c\text{vibr},d}^{(1,1)}},$$

где интегралы  $\Omega_{c\text{anh},d}^{(1,1)}$ ,  $\Omega_{c\text{vibr},d}^{(1,1)}$  равны

$$\frac{m_c c_{\text{anh},c}^T}{k} \Omega_{c\text{anh},c}^{(1,1)} = \left\langle \mathcal{E}_{ci}^{(1)'} \left[ \left( \mathcal{E}_{ci}^{(1)'} - \mathcal{E}_{ck}^{(1)'} \right) \gamma^2 - \left( \mathcal{E}_{ci'}^{(1)'} - \mathcal{E}_{ck'}^{(1)'} \right) \gamma \gamma' \cos \chi \right] \right\rangle_{cc},$$

$$\frac{m_c c_{\text{anh},c}^T}{k} \Omega_{c\text{anh},d}^{(1,1)} = \left\langle \mathcal{E}_{ci}^{(1)'} \left( \mathcal{E}_{ci}^{(1)'} \gamma^2 - \mathcal{E}_{ci'}^{(1)'} \gamma \gamma' \cos \chi \right) \right\rangle_{cd}, \quad c \neq d,$$

$$\frac{m_c c_{w,c}^{T_1}}{k} \Omega_{c\text{vibr},c}^{(1,1)} = \left\langle \mathcal{E}_{ci}^{(2)'} \left[ \left( \mathcal{E}_{ci}^{(2)'} - \mathcal{E}_{ck}^{(2)'} \right) \gamma^2 - \left( \mathcal{E}_{ci'}^{(2)'} - \mathcal{E}_{ck'}^{(2)'} \right) \gamma \gamma' \cos \chi \right] \right\rangle_{cc},$$

$$\frac{m_c c_{w,c}^{T_1}}{k} \Omega_{c\text{vibr},d}^{(1,1)} = \left\langle \mathcal{E}_{ci}^{(2)'} \left( \mathcal{E}_{ci}^{(2)'} \gamma^2 - \mathcal{E}_{ci'}^{(2)'} \gamma \gamma' \cos \chi \right) \right\rangle_{cd}, \quad c \neq d.$$

Здесь

$$\mathcal{E}_{ci}^{(1)'} = \frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} - \left\langle \frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{kT} \right\rangle_{\text{vibr}}, \quad \mathcal{E}_{ci}^{(2)'} = \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c} - \left\langle \frac{i\varepsilon_1^c}{kT_1^c} \right\rangle_{\text{vibr}}.$$

Для вычисления интегральных скобок в многотемпературном приближении мы также будем использовать предположения Е. Мэзона и Л. Мончика, сформулированные ранее. Кроме того, при расчете интегралов  $\Lambda_{rr'pp'qq'}^{cd}$  будем пренебрегать вкладом интегралов, зависящих от  $\Delta\mathcal{E}_{cidk}^{\text{rot}}$  и  $\Delta\mathcal{E}_{cd}^{\text{vibr}}$ . Малость дефекта резонанса при RT-переходах для

большинства гомоядерных молекул уже обсуждалась. Что касается обмена колебательной энергией, то на большинстве уровней преобладает одноквантовый обмен (исключая верхние уровни, где величина колебательного кванта мала). При одноквантовом обмене величина  $\Delta\mathcal{E}_{cd}^{\text{vibr}}$  пропорциональна параметру ангармоничности  $\alpha_c$  (представляющему собой малую величину по сравнению с квантом колебательной энергии) и величине  $(k-i-1)$  [205]. Очевидно, что при обмене между соседними уровнями дефект резонанса колебательной энергии пренебрежимо мал. С ростом разности  $k-i$  он увеличивается, но при этом уменьшаются вероятности VV<sub>1</sub>-обмена, имеющие максимум вблизи  $k=i$ . Для гармонического же осциллятора обмен колебательной энергией во всех случаях является резонансным. Таким образом, пренебрежение интегралами, содержащими  $\Delta\mathcal{E}_{cd}^{\text{vibr}}$ , при расчете  $\Lambda_{rr'pp'qq'}^{cd}$  может лишь незначительно (в пределах 1–2%) снизить точность вычисления коэффициентов теплопроводности.

Итак, с учетом всех предположений, выражения для интегральных скобок  $\Lambda_{rr'pp'qq'}^{cd}$  и  $\alpha_{11}^{cd}$ , определяющих коэффициенты теплопроводности и диффузии, принимают вид

$$\Lambda_{000000}^{cd} = \gamma_{00}^{cd} = -\frac{3kT}{2n} \frac{x_c x_d}{\mathcal{D}_{cd}}, \quad d \neq c, \quad (5.85)$$

$$\Lambda_{000000}^{cc} = \gamma_{00}^{cc} = \frac{3kT}{2n} \sum_{b \neq c} \frac{x_c x_b}{\mathcal{D}_{cb}}, \quad (5.86)$$

$$\Lambda_{100000}^{cd} = \frac{3kT}{4n} \frac{x_c x_d}{\mathcal{D}_{cd}} \frac{m_c}{m_c + m_d} (6\tilde{C}_{cd} - 5), \quad d \neq c, \quad (5.87)$$

$$\Lambda_{100000}^{cc} = -\frac{3kT}{4n} \sum_{b \neq c} \frac{x_c x_b}{\mathcal{D}_{cb}} \frac{m_b}{m_c + m_b} (6\tilde{C}_{cb} - 5), \quad (5.88)$$

$$\Lambda_{110000}^{cd} = -\frac{3kT}{2n} \frac{x_c x_d}{\mathcal{D}_{cd}} \frac{m_c m_d}{(m_c + m_d)^2} \left( \frac{55}{4} - 3\tilde{B}_{cd} - 4\tilde{A}_{cd} \right), \quad d \neq c, \quad (5.89)$$

$$\begin{aligned} \Lambda_{110000}^{cc} = & \frac{3kT}{2n} \sum_{b \neq c} \frac{x_c x_b}{\mathcal{D}_{cb}} \frac{m_c m_b}{(m_c + m_b)^2} \left( \frac{15}{2} \frac{m_c}{m_b} + \right. \\ & \left. + \frac{25}{4} \frac{m_b}{m_c} - 3 \frac{m_b}{m_c} \tilde{B}_{cb} \right) + \frac{3kT}{n} \frac{x_c^2 \tilde{A}_{cc}}{\mathcal{D}_{cc}}, \end{aligned} \quad (5.90)$$



$$\Lambda_{001100}^{cd} = \Lambda_{000011}^{cd} = \alpha_{11}^{cd} = 0, \quad d \neq c,$$

$$\Lambda_{001100}^{cc} = \frac{3T}{2n} \sum_{b \neq c} x_c x_b \frac{m_c c_{\text{rot},c}}{\mathcal{D}_{c \text{ rot},b}} + \frac{3T}{2n} x_c^2 \frac{m_c c_{\text{rot},c}}{\mathcal{D}_{c \text{ rot},c}},$$

$$\Lambda_{000011}^{cc} = \frac{3T}{2n} \sum_{b \neq c} x_c x_b \frac{m_c c_{\text{anh},c}^T}{\mathcal{D}_{c \text{ anh},b}} + \frac{3T}{2n} x_c^2 \frac{m_c c_{\text{anh},c}^T}{\mathcal{D}_{c \text{ anh},c}},$$

$$\alpha_{11}^{cc} = \frac{3T}{2n} \sum_{b \neq c} x_c x_b \frac{m_c c_{\text{w},c}^{T_1}}{\mathcal{D}_{c \text{ vibr},b}} + \frac{3T}{2n} x_c^2 \frac{m_c c_{\text{w},c}^{T_1}}{\mathcal{D}_{c \text{ vibr},c}}.$$

Интегральные скобки  $H_{00}^{cd}$ , входящие в формулу для коэффициента сдвиговой вязкости, сводятся к выражениям

$$H_{00}^{cd} = 2 \frac{x_c x_d}{\eta_{cd}} \frac{m_c m_d}{(m_c + m_d)^2} \left( -\frac{5}{3\tilde{A}_{cd}} + 1 \right), \quad d \neq c, \quad (5.91)$$

$$H_{00}^{cc} = 2 \sum_{b \neq c} \frac{x_c x_b}{\eta_{cb}} \left[ \frac{5}{3\tilde{A}_{cb}} \frac{m_c m_b}{(m_c + m_b)^2} + \frac{m_b^2}{(m_c + m_b)^2} \right] + \frac{x_c^2}{\eta_c}. \quad (5.92)$$

Все остальные скобки  $\Lambda_{rr'pp'qq'}^{cd} = 0$  вследствие предположения малости интегралов, зависящих от дефекта резонанса, и нормировки полиномов Вальдмана—Трубенбахера. Коэффициенты  $\tilde{A}_{cd}$ ,  $\tilde{B}_{cd}$ ,  $\tilde{C}_{cd}$ ,  $\eta_{cd}$ ,  $\mathcal{D}_{cd}$  вычисляем в данном случае по формулам (5.60)–(5.62) с учетом соотношений (5.63). Отметим, что  $\Omega_{cd}^{(l,r)}$  в многотемпературном приближении введены с помощью оператора (5.83) и по определению не зависят от уровней колебательной энергии.

Мы уже отмечали, что при выводе выражений для интегральных скобок  $\beta_{rr'pp'qq'}^{cd}$  не следует пренебрегать дефектом резонанса энергии при столкновении. Для упрощения интегралов, связанных с  $\Delta \mathcal{E}_{cidk}^{\text{rot}}$ , снова воспользуемся определением времени вращательной релаксации, которое в многотемпературном приближении принимает вид

$$\frac{1}{\tau_{cc}^{\text{rot}}} = \frac{2kn}{m_c c_{\text{rot},c}} \langle (\Delta \mathcal{E}_{cc}^{\text{rot}})^2 \rangle_{cc}, \quad \frac{1}{\tau_{cd}^{\text{rot}}} = \frac{4kn}{m_c c_{\text{rot},c}} \langle \Delta \mathcal{E}_c^{\text{rot}} \Delta \mathcal{E}_{cd}^{\text{rot}} \rangle_{cd}.$$

При записи этого выражения предполагаем, что вращательная энергия не зависит от колебательного уровня молекулы (как, например, для модели жесткого ротатора), и, следовательно,  $\Delta \mathcal{E}_{cidk}^{\text{rot}} = \Delta \mathcal{E}_{cd}^{\text{rot}}$ . Это позволяет получить времена вращательной релаксации, зависящие только от химического сорта частиц. Число столкновений  $\zeta_{cd}^{\text{rot}}$ ,

необходимое для установления равновесия по вращательным степеням свободы в молекулах сорта  $c$  при их столкновении с частицами сорта  $d$ , вводится соотношением

$$\zeta_{cd}^{\text{rot}} = \frac{4}{\pi} \frac{p\tau_{cd}^{\text{rot}}}{\eta_{cd}}.$$

В дальнейшем будем считать, что  $\tau_{cd}^{\text{rot}}$  и  $\zeta_{cd}^{\text{rot}}$  не зависят от химического сорта партнера при соударении:  $\tau_{cd}^{\text{rot}} = \tau_c^{\text{rot}}$  и  $\zeta_{cd}^{\text{rot}} = \zeta_c^{\text{rot}}$ .

Формально можно ввести с помощью аналогичных формул и времена колебательной релаксации, связанные с дефектом резонанса  $\Delta\mathcal{E}_{cd}^{\text{vibr}}$ . Однако это не имеет практического смысла, поскольку цель введения времен релаксации состоит в том, чтобы связать интегралы, зависящие от дефекта резонанса, с экспериментально измеряемыми величинами. Время релаксации, определенное с помощью оператора осреднения (5.83), физически соответствует времени VV-релаксации каждого молекулярного сорта. Экспериментально же измеряется время VT-релаксации. Поэтому интегралы, связанные с дефектом резонанса колебательной энергии, целесообразно вычислять в явном виде, используя существующие модели для коэффициентов скорости VV<sub>1</sub>-переходов колебательной энергии (см. главу 6).

Учитывая определение числа столкновений, необходимого для релаксации вращательной энергии, получаем следующие выражения для интегральных скобок  $\beta_{rr'pp'qq'}^{cd}$ , входящих в системы алгебраических уравнений для вычисления коэффициента объемной вязкости и релаксационного давления:

$$\begin{aligned} \beta_{110000}^{cd} &= -5kT \frac{x_c x_d}{\tilde{A}_{cd} \eta_{cd}} \frac{m_c m_d}{(m_c + m_d)^2} + 4x_c x_d \frac{m_c m_d}{(m_c + m_d)^2} \times \\ &\times \left[ \frac{T}{\pi \eta_{cd}} \left( \frac{m_c c_{\text{rot},c}}{\zeta_c^{\text{rot}}} + \frac{m_d c_{\text{rot},d}}{\zeta_d^{\text{rot}}} \right) + \langle (\Delta\mathcal{E}_{cd}^{\text{vibr}})^2 \rangle_{cd} \right], \quad d \neq c, \\ \beta_{110000}^{cc} &= \sum_{b \neq c} \left[ 5kT \frac{x_c x_b}{\tilde{A}_{cb} \eta_{cb}} \frac{m_c m_b}{(m_c + m_b)^2} + 4x_c x_b \frac{m_b^2}{(m_c + m_b)^2} \times \right. \\ &\times \left. \left[ \frac{T}{\pi \eta_{cb}} \left( \frac{m_c c_{\text{rot},c}}{\zeta_c^{\text{rot}}} + \frac{m_b c_{\text{rot},b}}{\zeta_b^{\text{rot}}} \right) + \langle (\Delta\mathcal{E}_{cb}^{\text{vibr}})^2 \rangle_{cb} \right] \right] + \\ &+ \frac{4T}{\pi} \frac{x_c^2}{\eta_c} \frac{m_c c_{\text{rot},c}}{\zeta_c^{\text{rot}}} + 2x_c^2 \langle (\Delta\mathcal{E}_{cc}^{\text{vibr}})^2 \rangle_{cc}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\beta_{011000}^{cd} &= -\frac{4T}{\pi} \frac{x_c x_d}{\eta_{cd}} \frac{m_d}{m_c + m_d} \frac{m_d c_{\text{rot},d}}{\zeta_d^{\text{rot}}}, \quad d \neq c, \\
\beta_{011000}^{cc} &= -\frac{4T}{\pi} \sum_{b \neq c} \frac{x_c x_b}{\eta_{cb}} \frac{m_b}{m_c + m_b} \frac{m_c c_{\text{rot},c}}{\zeta_c^{\text{rot}}} - \frac{4T}{\pi} \frac{x_c^2}{\eta_c} \frac{m_c c_{\text{rot},c}}{\zeta_c^{\text{rot}}}, \\
\beta_{010010}^{cd} &= -4x_c x_d \frac{m_d}{m_c + m_d} \left\langle \Delta \tilde{\mathcal{E}}_d^{\text{vibr}} \Delta \mathcal{E}_{cd}^{\text{vibr}} \right\rangle_{cd}, \quad d \neq c, \\
\beta_{010010}^{cc} &= -4 \sum_{b \neq c} x_c x_b \frac{m_b}{m_c + m_b} \left\langle \Delta \mathcal{E}_c^{\text{vibr}} \Delta \mathcal{E}_{cb}^{\text{vibr}} \right\rangle_{cb} - \\
&\quad - 2x_c^2 \left\langle (\Delta \mathcal{E}_{cc}^{\text{vibr}})^2 \right\rangle_{cc}, \\
\beta_{001100}^{cd} &= \beta_{000011}^{cd} = 0, \quad d \neq c, \\
\beta_{001100}^{cc} &= \frac{4T}{\pi} \sum_{b \neq c} \frac{x_c x_b}{\eta_{cb}} \frac{m_c c_{\text{rot},c}}{\zeta_c^{\text{rot}}} + \frac{4T}{\pi} \frac{x_c^2}{\eta_c} \frac{m_c c_{\text{rot},c}}{\zeta_c^{\text{rot}}}, \\
\beta_{000011}^{cc} &= 4 \sum_{b \neq c} x_c x_b \left\langle (\Delta \mathcal{E}_c^{\text{vibr}})^2 \right\rangle_{cb} + 2x_c^2 \left\langle (\Delta \mathcal{E}_{cc}^{\text{vibr}})^2 \right\rangle_{cc}.
\end{aligned}$$

Итак, в многотемпературном приближении все интегральные скобки сведены к выражениям, в которые входят молярные доли компонентов химических сортов  $x_c = n_c/n$ , температура газа, стандартные  $\Omega_{cd}^{(l,r)}$ -интегралы от сечений упругих столкновений и сечений столкновений, приводящих к RT- и VV<sub>1</sub>-обменам, времена вращательной релаксации  $\tau_c^{\text{rot}}$  молекул сорта  $c$  и интегралы, зависящие от дефекта резонанса колебательной энергии  $\Delta \mathcal{E}_{cd}^{\text{vibr}}$ .

**5.3.3. Однотемпературное приближение.** В термически равновесном однотемпературном приближении оператор осреднения вводится на основе функции распределения нулевого приближения (4.4) [235, 159]:

$$\begin{aligned}
\langle F \rangle_{cd} &= \left( \frac{kT}{2\pi m_{cd}} \right)^{1/2} \sum_{iki'k'} \sum_{jlj'l'} \frac{s_{ij}^c s_{kl}^d}{Z_c^{\text{int}} Z_d^{\text{int}}} \int F \gamma^3 \times \\
&\quad \times \exp(-\gamma^2 - \mathcal{E}_{ij}^c - \mathcal{E}_{kl}^d) \sigma_{cd, ijkl}^{i'j'k'l'} d^2 \Omega d\gamma.
\end{aligned} \tag{5.93}$$

Здесь  $Z_c^{\text{int}} = Z_c^{\text{rot}}(T)Z_c^{\text{vibr}}(T)$ , а  $\mathcal{E}_{ij}^c = \varepsilon_{ij}^c/(kT)$  — безразмерная внутренняя энергия. Оператор (5.93) зависит от сечений всех упругих и неупругих столкновений с RT-, VV- и VT-переходами.

Интегралы  $\Omega_{cd}^{(l,r)}$  в данном приближении вводятся на основе оператора (5.93) [235, 159] и содержат дефект резонанса  $\Delta\mathcal{E}_{cd}^{\text{int}}$  внутренней энергии при всех неупругих соударениях:

$$\Delta\mathcal{E}_{cd}^{\text{int}} = \Delta\mathcal{E}_c^{\text{int}} + \tilde{\Delta}\mathcal{E}_d^{\text{int}},$$

$$\Delta\mathcal{E}_c^{\text{int}} = \mathcal{E}_{i'j'}^c - \mathcal{E}_{ij}^c,$$

$$\tilde{\Delta}\mathcal{E}_d^{\text{int}} = \mathcal{E}_{k'l'}^d - \mathcal{E}_{kl}^d.$$

Фиктивные коэффициенты диффузии внутренней энергии введем аналогично [235]:

$$\mathcal{D}_{c\text{int},d} = \frac{3kT}{16nm_{cd}} \frac{1}{\Omega_{c\text{int},d}^{(1,1)}},$$

$$\frac{m_c c_{\text{int},c}}{k} \Omega_{c\text{int},c}^{(1,1)} = \left\langle \mathcal{E}'_{cij} \left[ \left( \mathcal{E}'_{cij} - \mathcal{E}'_{cil} \right) \gamma^2 - \left( \mathcal{E}'_{cij'} - \mathcal{E}'_{cil'} \right) \gamma \gamma' \cos \chi \right] \right\rangle_{cc},$$

$$\frac{m_c c_{\text{int},c}}{k} \Omega_{c\text{int},d}^{(1,1)} = \left\langle \mathcal{E}'_{cij} \left( \mathcal{E}'_{cij} \gamma^2 - \mathcal{E}'_{cij'} \gamma \gamma' \cos \chi \right) \right\rangle_{cd}, \quad c \neq d,$$

где

$$\mathcal{E}'_{cij} = \mathcal{E}_{ij}^c - \langle \mathcal{E}_{ij}^c \rangle.$$

Интегралы  $\Omega_{c\text{int},d}^{(1,1)}$  совпадают с интегралами, введенными в работах [235, 159].

Предполагая, что вращательная и колебательная энергия молекулы является независимой, можно определить время релаксации внутренней энергии:

$$\frac{1}{\tau_{cc}^{\text{int}}} = \frac{2kn}{m_c c_{\text{int},c}} \langle (\Delta\mathcal{E}_{cc}^{\text{int}})^2 \rangle_{cc}, \quad \frac{1}{\tau_{cd}^{\text{int}}} = \frac{4kn}{m_c c_{\text{int},c}} \langle \Delta\mathcal{E}_c^{\text{int}} \Delta\mathcal{E}_{cd}^{\text{int}} \rangle_{cd} \quad (5.94)$$

и число столкновений  $\zeta_{cd}^{\text{int}}$ , необходимое для установления равновесия по внутренним степеням свободы в частицах сорта  $c$  при их столкновении с частицами сорта  $d$ :

$$\zeta_{cd}^{\text{int}} = \frac{4}{\pi} \frac{p \tau_{cd}^{\text{int}}}{\eta_{cd}}.$$

Используя предположения Е. Мэзона и Л. Мончика, легко получить выражения для интегральных скобок в однотемпературном приближении. Они совпадают с выражениями, приведенными в [235, 159]. Так, выражения для  $H_{00}^{cd}$  даются формулами (5.91), (5.92). Пренебрегая интегралами, содержащими дефект резонанса внутренней энергии

$\Delta\mathcal{E}_{cd}^{\text{int}}$  при вычислении  $\Lambda_{rr'pp'}^{cd}$ , получаем, что выражения для интегральных скобок  $\Lambda_{0000}^{cd}$ ,  $\Lambda_{1000}^{cd}$ ,  $\Lambda_{1100}^{cd}$  совпадают с формулами (5.85)–(5.90), а интегралы  $\Lambda_{0011}^{cd}$  принимают вид

$$\Lambda_{0011}^{cd} = 0, \quad d \neq c,$$

$$\Lambda_{0011}^{cc} = \frac{3T}{2n} \sum_{b \neq c} x_c x_b \frac{m_c c_{\text{int},c}}{\mathcal{D}_{c \text{ int}, b}} + \frac{3T}{2n} x_c^2 \frac{m_c c_{\text{int},c}}{\mathcal{D}_{c \text{ int}, c}}.$$

Выражения для интегральных скобок  $\beta_{rr'pp'}^{cd}$  с учетом определения (5.94) времени релаксации внутренней энергии сводятся к следующим формулам:

$$\begin{aligned} \beta_{1100}^{cd} = & -5kT \frac{x_c x_d}{\bar{A}_{cd} \eta_{cd}} \frac{m_c m_d}{(m_c + m_d)^2} + \\ & + \frac{4T}{\pi} \frac{x_c x_d}{\eta_{cd}} \frac{m_c m_d}{(m_c + m_d)^2} \left( \frac{m_c c_{\text{int},c}}{\zeta_c^{\text{int}}} + \frac{m_d c_{\text{int},d}}{\zeta_d^{\text{int}}} \right), \quad d \neq c, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \beta_{1100}^{cc} = & \sum_{b \neq c} \left[ 5kT \frac{x_c x_b}{\bar{A}_{cb} \eta_{cb}} \frac{m_c m_b}{(m_c + m_b)^2} + \frac{4T}{\pi} \frac{x_c x_b}{\eta_{cb}} \frac{m_b^2}{(m_c + m_b)^2} \times \right. \\ & \left. \times \left( \frac{m_c c_{\text{int},c}}{\zeta_c^{\text{int}}} + \frac{m_b c_{\text{int},b}}{\zeta_b^{\text{int}}} \right) \right] + \frac{4T}{\pi} \frac{x_c^2}{\eta_c} \frac{m_c c_{\text{int},c}}{\zeta_c^{\text{int}}}, \end{aligned}$$

$$\beta_{0110}^{cd} = -\frac{4T}{\pi} \frac{x_c x_d}{\eta_{cd}} \frac{m_d}{m_c + m_d} \frac{m_d c_{\text{int},d}}{\zeta_d^{\text{int}}}, \quad d \neq c,$$

$$\beta_{0110}^{cc} = -\frac{4T}{\pi} \sum_{b \neq c} \frac{x_c x_b}{\eta_{cb}} \frac{m_b}{m_c + m_b} \frac{m_c c_{\text{int},c}}{\zeta_c^{\text{int}}} - \frac{4T}{\pi} \frac{x_c^2}{\eta_c} \frac{m_c c_{\text{int},c}}{\zeta_c^{\text{int}}},$$

$$\beta_{0011}^{cd} = 0, \quad d \neq c,$$

$$\beta_{0011}^{cc} = \frac{4T}{\pi} \sum_{b \neq c} \frac{x_c x_b}{\eta_{cb}} \frac{m_c c_{\text{int},c}}{\zeta_c^{\text{int}}} + \frac{4T}{\pi} \frac{x_c^2}{\eta_c} \frac{m_c c_{\text{int},c}}{\zeta_c^{\text{int}}}.$$

В результате в однотемпературном приближении все интегральные скобки выражены через молярные доли химических компонентов  $x_c = n_c/n$ , температуру, стандартные  $\Omega_{cd}^{(l,r)}$ -интегралы от сечений всех

упругих и неупругих столкновений и времена релаксации внутренней энергии  $\tau_c^{\text{int}}$  молекул сорта  $c$ .

#### § 5.4. $\Omega$ -интегралы и время релаксации

Как показано в предыдущем параграфе, расчет коэффициентов переноса сводится в основном к вычислению  $\Omega_{cd}^{(l,r)}$ -интегралов и времен релаксации. Обсудим методы определения этих величин.

**5.4.1.  $\Omega$ -интегралы.** Расчет  $\Omega_{cd}^{(l,r)}$ -интегралов в каждом конкретном приближении должен, строго говоря, основываться на использовании оператора осреднения (5.55), (5.83) или (5.93). Однако при практических вычислениях часто приближенно полагают, что сечения рассеяния не зависят от внутренней энергии молекул. Данное предположение обосновывается, например, в [90, 21]. В этом случае все  $\Omega_{cd}^{(l,r)}$ -интегралы сводятся к интегралам от сечений упругих столкновений, определяемым следующим образом:

$$\Omega_{cd}^{(l,r)} = \left( \frac{kT}{2\pi m_{cd}} \right)^{1/2} \int_0^\infty \exp(-\gamma^2) \gamma^{2r+3} \mathcal{Q}_{cd}^{(l)} d\gamma, \quad (5.95)$$

где

$$\mathcal{Q}_{cd}^{(l)} = 2\pi \int (1 - \cos^l \chi_{cd}(b, \gamma)) b db.$$

Величины  $\mathcal{Q}_{cd}^{(l)}$  называют средними сечениями рассеяния, или в некоторых случаях транспортными сечениями.

Из определения (5.95) легко получить рекуррентное соотношение, связывающее интегралы для данного  $l$ :

$$\Omega_{cd}^{(l,r+1)} = T \frac{\partial \Omega_{cd}^{(l,r)}}{\partial T} + \left( r + \frac{3}{2} \right) \Omega_{cd}^{(l,r)}. \quad (5.96)$$

В общем случае  $\Omega_{cd}^{(l,r)}$ -интегралы невозможно вычислить аналитически из-за сложной зависимости угла рассеяния  $\chi$  от относительной скорости  $\mathbf{g}$  и прицельного параметра  $b$ . Аналитические выражения для  $\Omega_{cd}^{(l,r)}$ -интегралов легко получить лишь для модели твердых сфер, потенциал взаимодействия которой описывается выражением

$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty, & \sigma < r, \\ 0, & \sigma > r, \end{cases}$$

где  $r$  — расстояние между центрами масс молекул;  $\sigma = \sigma_{cd} = (\sigma_c + \sigma_d)/2$  — расстояние между центрами двух молекул с диаметрами  $\sigma_c$  и  $\sigma_d$  в момент столкновения. Для модели твердых сфер

$$\left( \Omega_{cd}^{(l,r)} \right)_{\text{r.s.}} = \left( \frac{kT}{2\pi m_{cd}} \right)^{1/2} \frac{(r+1)!}{2} \left[ 1 - \frac{1 + (-1)^l}{2(l+1)} \right] \pi \sigma_{cd}^2.$$

Модель твердых сфер весьма далека от реальных потенциалов взаимодействия и удобна в основном для быстрых приближенных оценок. Кроме того, на ее основе можно определить приведенные  $\Omega$ -интегралы:

$$\Omega_{cd}^{(l,r)*} = \frac{\Omega_{cd}^{(l,r)}}{\left(\Omega_{cd}^{(l,r)}\right)_{\text{r.s.}}}$$

Приведенные интегралы значительно слабее зависят от температуры, чем ненормированные, и мало отличаются от единицы, что делает их полезными для практических расчетов.

Величины  $\tilde{A}_{cd}$ ,  $\tilde{B}_{cd}$ ,  $\tilde{C}_{cd}$ , заданные формулами (5.60), выражаются через приведенные интегралы следующим образом:

$$\tilde{A}_{cd} = \frac{\Omega_{cd}^{(2,2)*}}{\Omega_{cd}^{(1,1)*}}, \quad \tilde{B}_{cd} = \frac{5\Omega_{cd}^{(1,2)*} - 4\Omega_{cd}^{(1,3)*}}{\Omega_{cd}^{(1,1)*}}, \quad \tilde{C}_{cd} = \frac{\Omega_{cd}^{(1,2)*}}{\Omega_{cd}^{(1,1)*}}.$$

Более реалистичными моделями межмолекулярного взаимодействия являются потенциалы Сюзерленда, Леннарда-Джонса, Штокмайера, Бэкингема, Морзе и др. (см. [90]). Численные расчеты  $\Omega_{cd}^{(l,r)}$ -интегралов для разных потенциалов проводились рядом исследователей, большое число таблиц и приближенных формул, полученных при интерполяции этих таблиц, можно найти в работах [22, 280, 90, 181, 128, 140]. Для практических вычислений важно выбрать модель взаимодействия и, следовательно, данные для интегралов упругих столкновений в соответствии с условиями задачи. Обзор потенциалов межмолекулярного взаимодействия приводится в работе [85], там же обсуждается их влияние на диссипативные свойства газов.

Наибольшее распространение среди моделей взаимодействия получила модель Леннарда-Джонса:

$$\varphi(r) = 4\frac{\varepsilon}{k} \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right].$$

Здесь  $\sigma$  — значение  $r$ , при котором изменяется знак потенциальной функции, а  $\varepsilon$  — минимальное значение потенциала (при  $r = 2^{1/6}\sigma$ ). При умеренных температурах эта модель обеспечивает согласие с большим количеством экспериментальных данных с помощью всего двух параметров.

Параметры потенциалов обычно выбирают путем сравнения коэффициентов переноса, вычисленных с помощью этих потенциалов, с измеренными. В частности, существует множество данных, касающихся параметров потенциала Леннарда-Джонса (см. [22, 101, 175, 190, 191]). Важность правильного выбора параметров для расчета коэффициентов переноса и потоков энергии обсуждалась в работах [136, 259, 207, 209, 140, 208, 217].

Коэффициенты теплопроводности и вязкости молекулярного азота, измеренные экспериментально в [272], а также вычисленные в приближении термически равновесного газа с помощью потенциала Леннарда-Джонса с параметрами из [22] и [191], приведены в табл. 5.1, 5.2. Сравнение показывает, что с ростом температуры использование значений  $\sigma$  и  $\varepsilon$  из [22] приводит к заметному занижению значений коэффициентов переноса. Рекомендуемые значения параметров потенциала Леннарда-Джонса для компонентов воздуха даны в табл. 5.3.

**Таблица 5.1. Коэффициент теплопроводности  $N_2$  ( $\lambda \cdot 10^3, \text{Вт/м} \cdot \text{К}$ ), вычисленный с учетом различных параметров потенциала Леннарда-Джонса**

$T, \text{ К}$	$\lambda_{\text{exp}}$	[191]	[22]
200	18.3	19.5	19.0
300	25.7	27.0	26.2
400	32.4	33.5	32.5
600	44.6	45.3	43.4
800	55.4	56.2	52.9
1000	65.0	66.4	61.4

**Таблица 5.2. Коэффициент сдвиговой вязкости  $N_2$  ( $\eta \cdot 10^6, \text{Па} \cdot \text{с}$ ), вычисленный с использованием различных параметров потенциала Леннарда-Джонса**

$T, \text{ К}$	$\eta_{\text{exp}}$	[191]	[22]
250	15.5	15.6	15.1
300	17.9	17.9	17.5
400	22.1	22.3	21.6
500	25.9	26.1	25.4
600	29.3	29.7	28.8
800	35.2	36.1	35.1

Чаще всего бывают доступны экспериментальные данные, связанные с коэффициентами переноса в чистых газах, поэтому значения параметров вычисляются для однокомпонентных газов. Для получения параметров потенциалов в смесях можно использовать следующие комбинационные соотношения:

$$\varepsilon_{cd}\sigma_{cd}^6 = \sqrt{\varepsilon_c\sigma_c^6\varepsilon_d\sigma_d^6}, \quad (5.97)$$

$$\sigma_{cd} = \frac{1}{2}(\sigma_c + \sigma_d).$$



Первое из этих соотношений обосновано наилучшим образом и позволяет получить данные, хорошо согласующиеся с данными эксперимента, а второе представляет собой аналог комбинационного соотношения для твердых сфер и обосновано слабее [90]. Для описания взаимодействия частиц, диаметры которых сравнимы по величине, часто применяют упрощенное соотношение (5.97):

$$\varepsilon_{cd} = \sqrt{\varepsilon_c \varepsilon_d}.$$

**Таблица 5.3. Рекомендуемые параметры потенциала Леннард-Джонса**

Взаимодействие	$\sigma$ , Å	$\varepsilon/k$ , К	Литературный источник
N <sub>2</sub> – N <sub>2</sub>	3.621	97.5	[191]
O <sub>2</sub> – O <sub>2</sub>	3.458	107.4	[191]
NO – NO	3.47	119	[175]
N – N	3.298	71.4	[191]
O – O	2.75	80	[191]

**Таблица 5.4. Параметры потенциала Борна—Майера**

Взаимодействие	$\varphi_0$ , эВ	$\beta$ , Å <sup>-1</sup>	Литературный источник
N <sub>2</sub> – N <sub>2</sub>	415.7	2.573	[259]
N <sub>2</sub> – O <sub>2</sub>	2316	3.267	[259]
N <sub>2</sub> – NO	52.38	1.761	[259]
N <sub>2</sub> – N	184.9	2.614	[259]
N <sub>2</sub> – O	860.4	3.331	[259]
O <sub>2</sub> – O <sub>2</sub>	1.485·10 <sup>4</sup>	3.964	[259]
O <sub>2</sub> – NO	6373	3.644	[259]
O <sub>2</sub> – N	905.7	3.32	[259]
O <sub>2</sub> – O	4530	4.039	[259]
NO – NO	2678	3.303	[259]
NO – N	428.6	2.983	[259]
NO – O	2142	3.717	[259]
N – N	86.0	2.68	[150]
N – O	348.2	3.41	[150]
O – O	1410	4.14	[150]

С ростом температуры газа более важную роль при взаимодействии молекул начинают играть силы отталкивания. При условии  $kT/\varepsilon > 10$  потенциал Леннард-Джонса уже недостаточно корректно описывает закон взаимодействия, и для вычисления коэффициентов переноса лучше использовать потенциал отталкивания Борна—Майера в форме [150]

$$\varphi(r) = \varphi_0 \exp(-\beta r), \quad (5.98)$$

где  $\varphi_0$  и  $\beta$  — параметры потенциала. Рекомендуемые значения параметров потенциала отталкивания (5.98) для компонентов воздуха приведены в табл. 5.4.

В работах [207, 209, 208, 217] исследовались коэффициенты переноса компонентов воздуха с учетом потенциалов взаимодействия разного вида и различных параметров этих потенциалов. Для вычисления использовались потенциал Леннарда-Джонса с параметрами из [22, 191, 175], потенциал отталкивания (5.98) с параметрами из [259] и приближенные формулы для  $\Omega_{cd}^{(l,r)}$ -интегралов, предложенные в работе [140]. Результаты расчета сравнивались с экспериментальными данными [270, 184, 272] и данными, полученными с помощью аппроксимации Блоттнера для коэффициента вязкости [115].

На рис. 5.1, 5.2 приводятся результаты вычисления коэффициентов сдвиговой вязкости молекул NO и частично диссоциированного воздуха ( $\eta \cdot 10^6$ , Па·с). Можно видеть, что при умеренных температу-

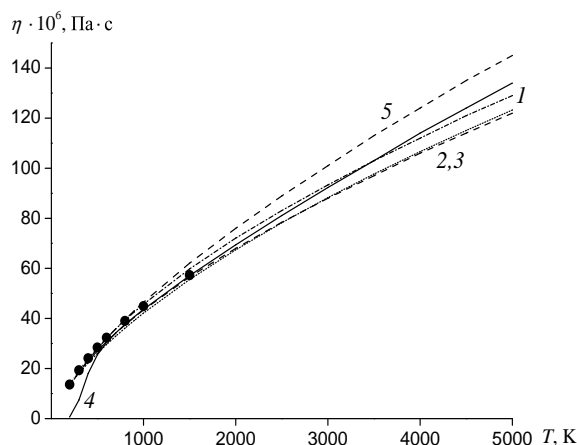


Рис. 5.1. Коэффициент сдвиговой вязкости NO. Точки — экспериментальные данные [270].

1, 2 — по потенциалу Леннарда-Джонса с параметрами из [175] и [191] соответственно; 3 — по формуле Блоттнера; 4 — по потенциалу отталкивания (5.98); 5 — по данным [140].

рах  $200 < T < 1000$  К коэффициенты, рассчитанные по потенциалу Леннарда-Джонса, наилучшим образом согласуются с экспериментальными данными, обеспечивая точность порядка 2% при использовании параметров из [175] и точность около 5% при использовании параметров из [191]. Применение для вычислений потенциала (5.98) при низких температурах ( $T < 500$  К) приводит к существенной недооценке значений  $\eta$ , а с ростом температуры получаем хорошее согласие

с экспериментальными данными. Формула Блоттнера дает заниженные значения коэффициента вязкости при высоких температурах (при точности порядка 5–7%), а использование формул из [140] для расчета  $\Omega$ -интегралов приводит к несколько завышенным значениям коэффициента вязкости (точность около 3–4%).

Анализ результатов расчета коэффициента вязкости в частично диссоциированном воздухе показывает, что при высоких температурах

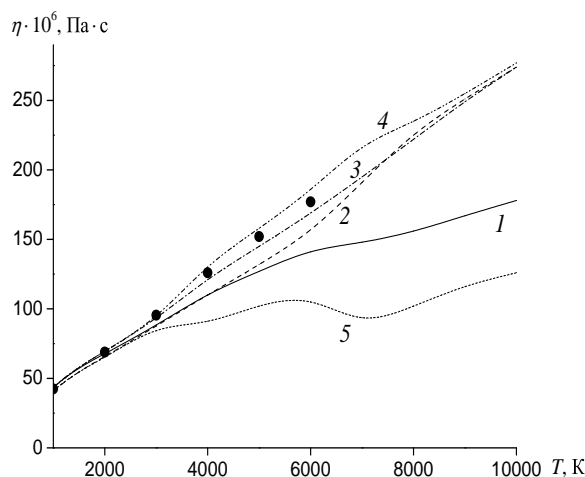


Рис. 5.2. Коэффициент сдвиговой вязкости частично диссоциированного воздуха. Точки — экспериментальные данные [272].

1 — по потенциалу Леннарда-Джонса; 2 — по таблицам [280]; 3 — по потенциалу отталкивания (5.98); 4 — по данным [140]; 5 — по данным [181].

вычисление его по потенциалу Леннарда-Джонса дает заметно заниженные значения  $\eta$ , а использование потенциала Борна—Майера для расчета  $\Omega$ -интегралов (по приближенным формулам [128] и [140]) — наилучшие результаты. Интегралы, рассчитанные К. Юном и Е. Мэзоном в работе [280] также дают удовлетворительную точность, однако при  $3000 < T < 6000$  К она несколько хуже точности интегралов в моделях, предложенных в [128] и [140]. Использование данных [181] приводит к существенной недооценке значений коэффициента вязкости при высоких температурах.

В целом для расчета коэффициентов переноса можно рекомендовать использовать потенциал Леннарда-Джонса при  $kT/\varepsilon < 10$  и потенциал (5.98) при  $kT/\varepsilon > 10$ , а также приближенные формулы из [140] во всем интервале температур.

Приближенные формулы для расчета приведенных интегралов  $\Omega_{cd}^{(1,1)*}$  и  $\Omega_{cd}^{(2,2)*}$  по потенциалу Леннарда-Джонса имеют вид

$$\Omega_{cd}^{(l,r)*} = \left( f_1^{(l,r)} + \frac{f_2^{(l,r)}}{x_{l,r}^2} + \frac{f_3^{(l,r)}}{x_{l,r}} + f_4^{(l,r)} x_{l,r} + f_5^{(l,r)} x_{l,r}^2 + f_6^{(l,r)} x_{l,r}^3 \right)^{-1}. \quad (5.99)$$

Здесь  $x_{l,r} = \ln(kT/\varepsilon_{cd}) + a_{l,r}$ , а коэффициенты, входящие в эту формулу, приводятся в табл. 5.5.

Таблица 5.5. Коэффициенты  $f_n^{(l,r)}$ , входящие в формулу (5.99)

$l, r$	$a_{l,r}$	$f_1^{(l,r)}$	$f_2^{(l,r)}$	$f_3^{(l,r)}$	$f_4^{(l,r)}$	$f_5^{(l,r)}$	$f_6^{(l,r)}$
1, 1	1.4	-0.16845	-0.02258	0.19779	0.64373	-0.09267	0.00711
2, 2	1.5	-0.40811	-0.05086	0.34010	0.70375	-0.10699	0.00763

Для вычисления приведенных интегралов  $\Omega_{cd}^{(1,1)*}$  и  $\Omega_{cd}^{(2,2)*}$  на основе потенциала отталкивания (5.98) в работе [128] предлагаются следующие формулы:

$$\Omega_{cd}^{(1,1)*} = \left( r_* \ln \frac{v_*}{T_*} \right)^2 \left( 0.89 + \frac{A_1}{T_*^2} + \frac{A_2}{T_*^4} + \frac{A_3}{T_*^6} \right),$$

$$\Omega_{cd}^{(2,2)*} = \frac{1}{2} \left( r_* \ln \frac{v_*}{T_*} \right)^2 \left( 1.04 + \frac{A_4}{(\ln T_*)^2} + \frac{A_5}{(\ln T_*)^3} + \frac{A_6}{(\ln T_*)^4} \right).$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$T_* = \frac{kT}{\varepsilon}, \quad v_* = \frac{\varphi_0}{\varepsilon}, \quad r_* = \frac{1/\beta}{\sigma}$$

(при вычислении  $v_*$  величины  $\varphi_0$  и  $\varepsilon$  должны иметь одинаковую размерность). Коэффициенты  $A_k$  рассчитывают по формулам

$$A_k = a_{k1} + \frac{1}{(r_* \ln(v_*/10))^2} \left( a_{k2} + \frac{a_{k3}}{\ln(v_*/10)} + \frac{a_{k4}}{(\ln(v_*/10))^2} \right). \quad (5.100)$$

Таблица 5.6. Коэффициенты  $a_{ki}$ , входящие в формулу (5.100)

$k$	$a_{k1}$	$a_{k2}$	$a_{k3}$	$a_{k4}$
1	-267.0	201.570	174.672	54.305
2	26700	-19226.5	-27693.8	-10860.9
3	$-8.90 \cdot 10^5$	$6.3201 \cdot 10^5$	$1.0227 \cdot 10^6$	$5.4304 \cdot 10^5$
4	-33.0838	20.0862	72.1059	68.5001
5	101.571	-56.4472	-286.393	-315.4531
4	-87.7036	46.3130	277.146	363.1807

Значения коэффициентов  $a_{ki}$  сведены в табл. 5.6.

Остальные интегралы, входящие в выражения для коэффициентов переноса, можно вычислить по рекуррентным формулам (5.96).

**5.4.2. Времена релаксации.** Экспериментальному и теоретическому определению времен вращательной и колебательной релаксации посвящено большое число работ. Их анализ не входит в нашу задачу. Далее мы дадим лишь некоторые ссылки и приведем наиболее часто используемые теоретические зависимости.

Экспериментальные данные, касающиеся времени вращательной релаксации в различных газах, можно найти, например, в работах [180, 141, 254, 231] (см. также библиографию к [86, 25, 33]). В теоретических расчетах  $\tau_c^{\text{rot}}$  часто используют формулу Паркера [248] с учетом поправок, внесенных в работе [117]. Так, число столкновений, необходимое для установления равновесия по вращательным степеням свободы, равно

$$\zeta_c^{\text{rot}}(T) = \frac{\zeta_c^\infty}{F_c(T)},$$

где функция  $F_c(T)$  представлена выражением

$$F_c(T) = 1 + \frac{\pi^{3/2}}{2} \left( \frac{kT}{\varepsilon_c} \right)^{-1/2} + \left( \frac{\pi^2}{4} + 2 \right) \left( \frac{kT}{\varepsilon_c} \right)^{-1} + \pi^{3/2} \left( \frac{kT}{\varepsilon_c} \right)^{-3/2}.$$

Величины  $\zeta_c^\infty$  определяются из соответствия теоретических и экспериментальных значений. Например, в работе [33] предлагается  $\zeta_c^\infty = 4.3$  для  $\text{N}_2$  и  $\zeta_c^\infty = 4.6$  для  $\text{O}_2$ .

Экспериментальные данные для времени колебательной релаксации в воздухе известны при  $T < 8000$  К (см. библиографию к [86, 25]). При таких температурах они удовлетворительно аппроксимируются полуэмпирической формулой Милликена—Уайта [233]:

$$\lg(p\tau_{cd}^{\text{vibr}}) = 5 \cdot 10^{-4} \mu_{cd}^{1/2} \vartheta_c^{4/3} \left( T^{-1/3} - 0.015 \mu_{cd}^{1/4} \right) - 8.0.$$

Здесь  $\tau_{cd}^{\text{vibr}}$  — время колебательной релаксации при столкновении молекул сорта  $c$  с частицей сорта  $d$ ;  $1/\mu_{cd} = 1/\mu_c + 1/\mu_d$  — приведенная молярная масса (г/моль);  $\vartheta_c = h\nu_c/k$  — характеристическая колебательная температура (градусы);  $\tau_{cd}^{\text{vibr}}$  измеряется в секундах, а  $p$  — в атмосферах.

При  $T > 8000$  К формула Милликена—Уайта дает нереально заниженные значения времени релаксации по сравнению с данными более точных расчетов. Ч. Парком [245, 247] была предложена эмпирическая поправка для высоких температур в виде

$$(\tau_c^{\text{vibr}})^{-1} = n\bar{\sigma} \langle v_c \rangle,$$

где  $\langle v_c \rangle$  — средняя тепловая скорость молекул, а  $\bar{\sigma}$  — эффективный параметр, имеющий смысл среднего сечения рассеяния и одинаковый

для всех молекул. Формула Парка может быть полезна для получения качественных оценок времени колебательной релаксации.

Более последовательный способ вычисления времени вращательной и колебательной релаксации, основанный на кинетической теории, состоит в вычислении интегралов (5.55), (5.83) или (5.93) от величин  $\Delta\mathcal{E}_{cd}^{\text{rot}}$ ,  $\Delta\mathcal{E}_{cd}^{\text{vibr}}$ , зависящих от сечений столкновений с переходами вращательной и колебательной энергии (см., например, определение времени колебательной релаксации ангармонических осцилляторов (3.128)).

### § 5.5. Упрощенные формулы для коэффициентов переноса в поуровневом приближении

В этом параграфе мы подробно рассмотрим системы уравнений для вычисления поуровневых коэффициентов переноса с тем, чтобы упростить расчет этих коэффициентов. Основные проблемы, возникающие при вычислении коэффициентов переноса с учетом детальной поуровневой кинетики, заключаются в следующем. В первую очередь, для решения линейных систем алгебраических уравнений (5.15), (5.16); (5.18), (5.19); (5.20); (5.23), (5.24); (5.27), (5.28) необходимо вычислить интегральные скобки для каждого химического и колебательного сорта. Эти интегральные скобки содержат сечения упругих столкновений и РТ-переходов, зависящие от колебательных состояний и химических сортов партнеров по столкновению. Другая сложность связана с необходимостью решения линейных систем, состоящих из очень большого числа алгебраических уравнений.

Пусть  $N_{\text{tot}}$  — общее число химических и колебательных сортов в смеси:  $N_{\text{tot}} = \sum_{c=1}^{L_m} L_c + L_a$ , где  $L_m$  — число молекулярных сортов,  $L_c$  — число возбужденных колебательных уровней в молекулах сорта  $c$ ,  $L_a$  — общее число атомарных сортов. Далее через  $N_{\text{vibr}} = \sum_{c=1}^{L_m} L_c$  обозначим общее число различных колебательных состояний в смеси. Для вычисления коэффициента теплопроводности  $\lambda'$  требуется решить систему (5.15), (5.16), состоящую из  $3N_{\text{vibr}} + 2L_a$  линейных алгебраических уравнений, система (5.20) для определения коэффициента сдвиговой вязкости  $\eta$  содержит  $N_{\text{tot}}$  уравнений.

Наибольшие трудности представляет вычисление коэффициентов диффузии: всего для смеси введено  $N_{\text{tot}}^2$  коэффициентов  $D_{cidk}$ , каждый из которых является решением системы  $N_{\text{tot}}$  алгебраических уравнений. Число независимых коэффициентов диффузии несколько меньше и равно  $N_{\text{tot}}(N_{\text{tot}} + 1)/2$ , поскольку эти коэффициенты инвариантны относительно перестановки индексов:  $D_{cidk} = D_{dkci}$ .

В качестве примера рассмотрим смесь атомов и молекул азота  $N_2/N$ , учитывая 46 колебательных уровней  $N_2$ . Число независимых

коэффициентов диффузии в такой смеси равно 1128, каждый коэффициент определяется из системы 47 алгебраических уравнений. В той же смеси вычисление коэффициентов теплопроводности и сдвиговой вязкости требует соответственно решения 140 и 47 уравнений.

Очевидно, что такая вычислительная схема не может применяться для численного интегрирования систем уравнений вязкого теплопроводного газа, при котором коэффициенты переноса следует рассчитывать на каждом шаге интегрирования. Упрощенная процедура расчета коэффициентов переноса, сохраняющая преимущества поуровневого подхода, была предложена в работе [199].

Проанализируем предположения, необходимые для ее реализации, и соответствующие упрощения. Прежде всего, предположения Е. Мэзона и Л. Мончика позволяют выразить интегральные скобки через интегралы  $\Omega_{cidk}^{(l,r)}$  и время вращательной релаксации. Далее будем считать, что при расчете коэффициентов диффузии, сдвиговой вязкости и теплопроводности можно пренебречь интегралами, зависящими от дефекта резонанса вращательной энергии  $\Delta\mathcal{E}_{cd}^{\text{rot}}$ . Относительно сечений упругих столкновений предполагаем, что они не зависят от колебательных уровней сталкивающихся молекул. Последнее предположение позволяет записать интегральные скобки в форме (5.64)–(5.82). Кроме того, если описывать вращательное движение молекул моделью жесткого ротатора, то удельная теплоемкость  $c_{\text{rot},ci}$ , определяемая формулой (1.21), не зависит от колебательного уровня  $i$ :  $c_{\text{rot},ci} = c_{\text{rot},c} \forall i$ . В результате этих упрощений получаем представление интегральных скобок  $\Lambda_{rr'pp'}^{cidk}$  и  $H_{rr'}^{cidk}$  через стандартные  $\Omega$ -интегралы от сечений упругих столкновений и неравновесные колебательные заселенности, которое содержит только один параметр, зависящий от номера колебательного уровня, — заселенность  $n_{ci}$ . Такой вид интегральных скобок дает возможность существенно упростить исходные системы алгебраических уравнений.

Рассмотрим сначала наиболее простую систему (5.20). Благодаря тому, что зависимость интегральных скобок  $H_{00}^{cidk}$  от  $i, k$  сводится к линейной зависимости от  $n_{ci}, n_{dk}$ , после некоторых преобразований приходим к выводу, что коэффициенты  $b_{ci,0}$  не зависят от номера колебательного уровня, а выражение (5.10) для коэффициента вязкости принимает вид

$$\eta = \frac{kT}{2} \sum_c \frac{n_c}{n} b_{c,0},$$

коэффициенты  $b_{c,0}$  находим из упрощенной системы уравнений:

$$\sum_d H_{00}^{cd} b_{d,0} = \frac{2}{kT} \frac{n_c}{n}, \quad c = 1, \dots, L.$$

Эта система в отличие от системы (5.20) вместо  $N_{\text{tot}}$  содержит только  $L$  уравнений. По форме выражение для  $\eta$  совпадает с полученной в § 5.2 формулой для однотемпературной модели. Однако в поуровневом приближении  $\Omega_{cd}^{(l,r)}$ -интегралы определяются сечениями лишь упругих столкновений и столкновений с РТ-переходами, а в однотемпературном — сечениями всех упругих и неупругих столкновений с изменением внутренней энергии.

Таким образом, при сделанных предположениях коэффициент сдвиговой вязкости не зависит от распределения молекул по колебательным уровням. Этот вывод находится в соответствии с тем фактом, что сдвиговая вязкость описывает передачу импульса и зависит существенно от скоростей частиц, а не от энергий внутренних степеней свободы молекул.

Рассмотрим коэффициенты теплопроводности и термодиффузии. Система (5.16) упрощается вследствие независимости удельных вращательных теплоемкостей от колебательного уровня молекулы. Тогда выражение (5.7) сводится к более простому:

$$\lambda' = \sum_c \frac{5}{4} k \frac{n_c}{n} a_{c,10} + \sum_c \frac{m_c}{2} \frac{n_c}{n} c_{\text{rot},c} a_{c,01}, \quad (5.101)$$

коэффициенты  $a_{c,10}$  и  $a_{c,01}$  определяем по упрощенной системе:

$$\begin{aligned} \sum_d (\Lambda_{0000}^{cd} a_{d,00} + \Lambda_{0100}^{cd} a_{d,10} + \Lambda_{0001}^{cd} a_{d,01}) &= 0, \\ \sum_d (\Lambda_{1000}^{cd} a_{d,00} + \Lambda_{1100}^{cd} a_{d,10} + \Lambda_{1001}^{cd} a_{d,01}) &= \frac{15kT}{2} \frac{n_c}{n}, \quad (5.102) \\ \sum_d (\Lambda_{0010}^{cd} a_{d,00} + \Lambda_{0110}^{cd} a_{d,10} + \Lambda_{0011}^{cd} a_{d,01}) &= 3m_c T \frac{n_c}{n} c_{\text{rot},c}, \\ c &= 1, \dots, L. \end{aligned}$$

Система (5.102) дополняется условием (5.15), которое после суммирования по  $i$  принимает вид

$$\sum_c \frac{\rho_c}{\rho} a_{c,00} = 0. \quad (5.103)$$

В результате значительно сокращается число уравнений: вместо  $3N_{\text{vibr}} + 2L_a$  уравнений системы (5.14), (5.15) имеем только  $3L_m + 2L_a$  уравнений (5.102) с дополнительным условием (5.103). Более того, поскольку  $a_{ci,00} = a_{c,00}$  для всех  $i$ , можно сделать вывод, что коэффициенты термодиффузии также не зависят от уровня колебательной энергии:  $D_{Tci} = D_{Tc} \forall i$ .



Выражения для коэффициентов теплопроводности и диффузии формально совпадают с полученными в однотемпературном приближении, если теплоемкость вращательных степеней свободы  $c_{\text{rot},c}$  заменить теплоемкостью  $c_{\text{int},c}$  всех внутренних степеней свободы. Однако, как уже отмечалось ранее,  $\Omega_{cd}^{(l,r)}$ -интегралы в разных приближениях зависят от сечений разных процессов. Следует отметить, что с учетом сделанных предположений коэффициент теплопроводности в поуровневом приближении, как и коэффициент сдвиговой вязкости, не зависит от распределений молекул по колебательным уровням. Перенос колебательной энергии в этом случае осуществляется вследствие диффузии колебательно-возбужденных молекул.

Переходя к вычислению коэффициентов диффузии, можно показать, что основная часть коэффициентов  $d_{dk,0}^{bn}$ , исключая коэффициенты  $d_{bn,0}^{bn}$ , не зависит от  $k$  и  $n$ :  $d_{dk,0}^{bn} = d_{d,0}^b \forall d \neq b, \forall k, n$  и  $d_{bk,0}^{bn} = d_{b,0}^b \forall n, \forall k \neq n$ . Тогда систему (5.19) можно упростить:

$$\text{для } c = b, i = n$$

$$\gamma_{00}^{bnbn} d_{bn,0}^{bn} + \sum_{k \neq n} \gamma_{00}^{bnbk} d_{b,0}^b + \sum_{d \neq b} d_{d,0}^b \sum_k \gamma_{00}^{bndk} = 3kT \left( 1 - \frac{\rho_{bn}}{\rho} \right), \quad (5.104)$$

$$\text{для } c = b, i = 0, \dots, n-1, n+1, \dots, L_b$$

$$\sum_{i \neq n} \left( \gamma_{00}^{bibn} d_{bn,0}^{bn} + \sum_{k \neq n} \gamma_{00}^{bibk} d_{b,0}^b + \sum_{d \neq b} d_{d,0}^b \sum_k \gamma_{00}^{bidk} \right) = -3kT \frac{\rho_b - \rho_{bn}}{\rho}, \quad (5.105)$$

$$\text{для } c = 1, \dots, b-1, b+1, \dots, L, i = 0, \dots, L_c$$

$$\sum_i \left( \gamma_{00}^{cibn} d_{bn,0}^{bn} + \sum_{k \neq n} \gamma_{00}^{cibk} d_{b,0}^b + \sum_{d \neq b} d_{d,0}^b \sum_k \gamma_{00}^{cidk} \right) = -3kT \frac{\rho_c}{\rho}, \quad (5.106)$$

$$b = 1, \dots, L, n = 0, \dots, L_b.$$

Дополнительное условие (5.18) заменяется в этом случае уравнением

$$\frac{\rho_{bn}}{\rho} d_{bn,0}^{bn} + \frac{\rho_b - \rho_{bn}}{\rho} d_{b,0}^b + \sum_{d \neq b} \frac{\rho_d}{\rho} d_{d,0}^b = 0, \quad b = 1, \dots, L, \quad n = 0, 1, \dots, L_b. \quad (5.107)$$

Система (5.104)–(5.107) вместо  $N_{\text{tot}}$  уравнений в случае системы (5.19), (5.18) содержит только  $L+1$  уравнение. Число коэффициентов диффузии также существенно сокращается: имеем  $N_{\text{vibr}}$  коэффициентов  $D_{cici}$ , разных для каждого колебательного уровня  $i$  молекул сорта  $c$ ,  $L_m$  коэффициентов  $D_{cc} = D_{cick} \forall i, \forall k \neq i$  и  $L^2$  коэффициентов  $D_{cd} = D_{cidk} \forall d \neq c \forall i, k$ . Общее число независимых коэффициентов диффузии равно  $N_{\text{vibr}} + L_m + L(L+1)/2$ .

Возвращаясь к рассмотрению смеси  $N_2/N$ , после упрощений приходим к 49 независимым коэффициентам диффузии, каждый из которых определяется из системы трех алгебраических уравнений. Для вычисления коэффициентов теплопроводности и сдвиговой вязкости решаем соответственно системы пяти и двух уравнений.

Используя упрощенные коэффициенты диффузии и термодиффузии, можно упростить и выражения для скорости диффузии и теплового потока (2.48) и (2.50) в поуровневом приближении:

$$\mathbf{V}_{ci} = -D_{cici}\mathbf{d}_{ci} - D_{cc}\sum_{k \neq i}\mathbf{d}_{ck} - \sum_{d \neq c}D_{cd}\mathbf{d}_d - D_{Tc}\nabla \ln T,$$

$$\mathbf{q} = -\lambda'\nabla T - p\sum_c D_{Tc}\mathbf{d}_c + \sum_{ci}\left(\frac{5}{2}kT + \langle \varepsilon_j^{ci} \rangle_{\text{rot}} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c\right)n_{ci}\mathbf{V}_{ci}.$$

Важно отметить, что после упрощений в этих формулах только коэффициенты самодиффузии  $D_{cici}$  непосредственно зависят от колебательных уровней.

Коэффициент объемной вязкости, зависящий от возбуждения внутренней (в данном случае вращательной) энергии, определяется дефектом резонанса  $\Delta\mathcal{E}_{cidk}^{\text{rot}}$ , поэтому при его вычислении невозможно пренебречь интегралами, зависящими от величины  $\Delta\mathcal{E}_{cidk}^{\text{rot}}$ . Интегральные скобки  $\beta_{rr'pp'}^{cidk}$  связаны с номерами колебательных уровней не только через  $n_{ci}$  и  $n_{dk}$ , но и через времена вращательной релаксации  $\tau_{ci}^{\text{rot}}$ . Однако, предполагая, что время вращательной релаксации зависит только от химического сорта частиц и не зависит от колебательного состояния, т. е.  $\tau_{ci}^{\text{rot}} = \tau_c^{\text{rot}} \forall i$ , систему уравнений (5.23), (5.24) также можно упростить. В результате коэффициент объемной вязкости вычисляется по формуле

$$\zeta = -kT \sum_c \frac{n_c}{n} f_{c,10},$$

а уравнения для коэффициентов  $f_{c,10}$ ,  $f_{c,01}$  имеют вид

$$\sum_d (\beta_{1100}^{cd} f_{d,10} + \beta_{1001}^{cd} f_{d,01}) = -\frac{n_c}{n} \frac{c_{\text{rot}}}{c_{\text{tr}} + c_{\text{rot}}},$$

$$\sum_d (\beta_{0110}^{cd} f_{d,10} + \beta_{0011}^{cd} f_{d,01}) = \frac{n_c}{n} \frac{c_{\text{rot},c}}{c_{\text{tr}} + c_{\text{rot}}},$$

$$c = 1, \dots, L.$$

Дополнительное ограничение на  $f_{c,rp}$  задается уравнением

$$\sum_c \frac{n_c}{n} (c_{\text{tr}} f_{c,10} + c_{\text{rot},c} f_{c,01}) = 0.$$

Итак, для вычисления коэффициентов диффузии, вязкости и теплопроводности получены упрощенные системы уравнений. Для их решения могут быть использованы эффективные алгоритмы решения систем линейных алгебраических уравнений, разработанные в [159], или более традиционные методы, которые уже упоминались в § 5.1. Изложенные результаты дают практическую возможность учесть поуровневые коэффициенты переноса при численном моделировании течений вязкого теплопроводного газа в условиях сильной колебательной и химической неравновесности.

Рассмотрим подробнее коэффициенты диффузии в поуровневом приближении. Впервые они были введены в работе [209] и исследовались в различных неравновесных течениях в работах [210, 108, 137]. Для бинарной смеси молекул двухатомного газа  $A_2$  и атомов  $A$  из уравнений (5.104)–(5.107) могут быть получены аналитические выражения для поуровневых коэффициентов диффузии. После некоторых преобразований их можно выразить через массовые доли молекул на разных колебательных уровнях ( $Y_{A_2 i} = \rho_{A_2 i} / \rho$ ), массовые доли атомов ( $Y_A = \rho_A / \rho$ ) и молекул ( $Y_{A_2} = \rho_{A_2} / \rho$ ) и коэффициенты бинарной диффузии и самодиффузии, определяемые формулами (5.61). Так, вводя коэффициенты  $\mathcal{D}_{AA_2}$ ,  $\mathcal{D}_{A_2}$  для смеси  $A_2/A$

$$\mathcal{D}_{AA_2} = \frac{3kT}{16nm_{AA_2}} \frac{1}{\Omega_{AA_2}^{(1,1)}}, \quad \mathcal{D}_{A_2} = \frac{3kT}{8nm_{A_2}} \frac{1}{\Omega_{A_2}^{(1,1)}},$$

( $m_{AA_2}$  — приведенная масса атомов и молекул) получаем следующие выражения для коэффициентов диффузии:

$$D_{A_2 i A_2 i} = \mathcal{D}_{AA_2} \left( \frac{m_A}{\rho/n} \right)^2 \frac{\frac{Y_A}{\mathcal{D}_{A_2}} + \frac{2}{\mathcal{D}_{AA_2}} \left( \frac{1}{Y_{A_2 i}} - Y_A - 1 \right)}{\frac{Y_{A_2}}{2\mathcal{D}_{A_2}} + \frac{Y_A}{\mathcal{D}_{AA_2}}}, \quad i = 0, \dots, L_{A_2}, \quad (5.108)$$

$$D_{A_2 A_2} = D_{A_2 i A_2 k} = \mathcal{D}_{AA_2} \left( \frac{m_A}{\rho/n} \right)^2 \frac{\frac{Y_A}{\mathcal{D}_{A_2}} - \frac{2}{\mathcal{D}_{AA_2}} (Y_A + 1)}{\frac{Y_{A_2}}{2\mathcal{D}_{A_2}} + \frac{Y_A}{\mathcal{D}_{AA_2}}} \quad \forall k \neq i, \quad (5.109)$$

$$D_{AA_2} = -\mathcal{D}_{AA_2} \frac{m_A m_{A_2}}{(\rho/n)^2},$$

$$D_{AA} = \mathcal{D}_{AA_2} \frac{m_A m_{A_2}}{(\rho/n)^2} \left( \frac{1}{Y_A} - 1 \right).$$

Отметим, что выражения для  $D_{AA_2}$  и  $D_{AA}$  аналогичны хорошо известным формулам для коэффициентов бинарной диффузии (см. [90]).

Коэффициенты  $D_{A_2 i A_2 i}$ , зависящие от колебательного уровня, определяются массовыми долями компонентов и заселенностями колебательных уровней. Это единственные коэффициенты, непосредственно зависящие от поуровневых колебательных распределений. В пределе чистого двухатомного газа ( $Y_A = 0$ ) коэффициенты  $D_{A_2 i A_2 i}$  и  $D_{A_2 A_2}$  принимают вид [202]

$$D_{A_2 i A_2 i} = \mathcal{D}_{A_2} \left( \frac{1}{Y_{A_2 i}} - 1 \right), \quad D_{A_2 A_2} = -\mathcal{D}_{A_2}.$$

Упрощения, описанные в этом параграфе, позволяют доказать некоторые дополнительные свойства коэффициентов диффузии, а также установить соответствие между потоками энергии в приближении поуровневой кинетики и в квазистационарных приближениях.

### § 5.6. Связь потоковых членов в поуровневом и квазистационарных приближениях

Задача этого параграфа — показать возможность предельного перехода от уравнения (2.50) для теплового потока в поуровневом приближении к уравнениям (3.85) или (4.38) в условиях, когда заселенности колебательных уровней описываются квазистационарными распределениями. Строго говоря, предельный переход от уравнений для макропараметров (2.16)–(2.18), справедливых в приближении поуровневой кинетики, к уравнениям многотемпературной (3.33)–(3.36) или однотемпературной (4.9)–(4.11) кинетики возможен только в нулевом приближении обобщенного метода Энского—Чепмена (в случае невязкого нетеплопроводного газа). В первом приближении (в вязком теплопроводном газе) переход от одного уровня описания к другому при непосредственной подстановке квазистационарных распределений в уравнения для макропараметров невозможен, поскольку коэффициенты переноса в каждом случае определяются сечениями различных быстрых процессов. Однако, предполагая, что коэффициенты диффузии, вязкости и теплопроводности определяются сечениями только упругих процессов, можно найти связь между потоковыми членами в разных приближениях. Обоснование этого предположения дано в § 5.3, где показано, что вклад неупругих процессов в коэффициенты диффузии, теплопроводности и сдвиговой вязкости мал. С такой позиции формальный переход между поуровневым и квазистационарными описаниями не удастся осуществить лишь для диагональных элементов тензора напряжений, содержащих коэффициент объемной вязкости и релаксационное давление, появление которых связано с неупругими процессами. Что касается потока энергии, то при помощи упрощений, описанных в предыдущем параграфе, оказывается возможным свести

уравнение (2.50) к уравнениям (3.85) или (4.38), подставляя в (2.50) соответствующее распределение.

Рассмотрим для упрощения выкладок бинарную смесь  $A_2/A$ . В этом случае выражение (2.48) для скоростей диффузии атомов  $\mathbf{V}_a$  и молекул  $\mathbf{V}_{m,i} = \mathbf{V}_i$  на уровне  $i$  можно переписать в виде

$$\mathbf{V}_a = -D_{ma}\mathbf{d}_m - D_{aa}\mathbf{d}_a - D_{Ta}\nabla \ln T, \quad (5.110)$$

$$\mathbf{V}_i = -(D_{ii} - \tilde{D}_{mm})\mathbf{d}_i - \tilde{D}_{mm}\mathbf{d}_m - D_{ma}\mathbf{d}_a - D_{Tm}\nabla \ln T. \quad (5.111)$$

В этих соотношениях  $D_{ma}$  — коэффициент бинарной диффузии атомов и молекул, коэффициент  $\tilde{D}_{mm}$  определяется формулой (5.109) и отмечен тильдой для того, чтобы отличать его от обычного коэффициента самодиффузии молекул  $D_{mm}$ , который вводится в квазистационарных приближениях (см., например, формулу (3.79) при  $c = d$ ).

Рассмотрим некоторые свойства коэффициентов диффузии. Из соотношений (5.108), (5.109) следует, что разность  $D_{ii} - \tilde{D}_{mm}$  обратно пропорциональна величине  $x_i = n_i/n$ :

$$D_{ii} - \tilde{D}_{mm} = \frac{\tilde{D}}{x_i}, \quad \text{где} \quad \tilde{D} = \left( \frac{x_m}{D_m} + \frac{x_a}{D_{ma}} \right)^{-1}.$$

Аналогичное соотношение легко получить также для коэффициента самодиффузии молекул  $D_{mm}$ :

$$D_{mm} - \tilde{D}_{mm} = \frac{\tilde{D}}{x_m}. \quad (5.112)$$

Учитывая эти выражения и определения диффузионных термодинамических сил  $\mathbf{d}_i$  и  $\mathbf{d}_m$  (2.27), скорость диффузии молекул на уровне  $i$  можно преобразовать в выражение

$$\begin{aligned} \mathbf{V}_i = & -\tilde{D} \frac{n}{n_i} \left[ \nabla \left( \frac{n_i}{n} \right) + \left( \frac{n_i}{n} - \frac{\rho_i}{\rho} \right) \nabla \ln p \right] - \\ & -\tilde{D}_{mm} \left[ \nabla \left( \frac{n_m}{n} \right) + \left( \frac{n_m}{n} - \frac{\rho_m}{\rho} \right) \nabla \ln p \right] - D_{ma}\mathbf{d}_a - D_{Tm}\nabla \ln T. \end{aligned}$$

Учитывая, что

$$\nabla \ln \left( \frac{n_i}{n} \right) = \nabla \ln \left( \frac{n_i}{n_m} \right) + \nabla \ln \left( \frac{n_m}{n} \right),$$

имеем

$$\begin{aligned} \mathbf{V}_i = & -\tilde{D} \nabla \ln \frac{n_i}{n_m} - \tilde{D} \frac{n}{n_m} \left[ \nabla \left( \frac{n_m}{n} \right) + \left( \frac{n_m}{n} - \frac{\rho_m}{\rho} \right) \nabla \ln p \right] - \\ & -\tilde{D}_{mm} \left[ \nabla \left( \frac{n_m}{n} \right) + \left( \frac{n_m}{n} - \frac{\rho_m}{\rho} \right) \nabla \ln p \right] - D_{ma}\mathbf{d}_a - D_{Tm}\nabla \ln T, \end{aligned}$$

или с учетом (5.112),

$$\mathbf{V}_i = -\tilde{D} \nabla \ln \frac{n_i}{n_m} - D_{mm} \mathbf{d}_m - D_{ma} \mathbf{d}_a - D_{Tm} \nabla \ln T.$$

Таким образом, скорость диффузии молекул на колебательном уровне  $i$  в поуровневом приближении можно записать в виде суммы трех слагаемых:

$$\mathbf{V}_i = \mathbf{V}_i^{\text{TD}} + \mathbf{V}_i^{\text{MD}} + \mathbf{V}_i^{\text{DVE}},$$

а для атомов

$$\mathbf{V}_a = \mathbf{V}_a^{\text{TD}} + \mathbf{V}_a^{\text{MD}}.$$

Здесь  $\mathbf{V}_i^{\text{TD}}$ ,  $\mathbf{V}_a^{\text{TD}}$ ,  $\mathbf{V}_i^{\text{MD}}$ ,  $\mathbf{V}_a^{\text{MD}}$ ,  $\mathbf{V}_i^{\text{DVE}}$  — вклады в скорость диффузии процессов термодиффузии, массовой диффузии и диффузии колебательной энергии:

$$\begin{aligned} \mathbf{V}_i^{\text{DVE}} &= -\tilde{D} \nabla \ln \frac{n_i}{n_m}, \\ \mathbf{V}_i^{\text{TD}} &= -D_{Tm} \nabla \ln T, \quad \mathbf{V}_a^{\text{TD}} = -D_{Ta} \nabla \ln T, \\ \mathbf{V}_i^{\text{MD}} &= -D_{mm} \mathbf{d}_m - D_{ma} \mathbf{d}_a, \quad \mathbf{V}_a^{\text{MD}} = -D_{ma} \mathbf{d}_m - D_{aa} \mathbf{d}_a. \end{aligned}$$

Очевидно, что  $\mathbf{V}_i^{\text{TD}}$ ,  $\mathbf{V}_i^{\text{MD}}$  не зависят от колебательного состояния  $i$  молекулы и определяются лишь ее химическим сортом. Эти слагаемые по виду совпадают с аналогичными членами в выражении (3.84) для скорости диффузии в многотемпературном или однотемпературном приближении. Различие состоит в том, что коэффициенты в этих выражениях зависят от сечений разных процессов. Предполагая, что коэффициенты диффузии и термодиффузии определяются только сечениями упругих столкновений, получаем

$$\mathbf{V}_i = \mathbf{V}_m^{\text{QS}} + \mathbf{V}_i^{\text{DVE}},$$

где  $\mathbf{V}_m^{\text{QS}}$  — скорость диффузии молекул в квазистационарном приближении. Второе слагаемое, зависящее от колебательного уровня и описывающее перенос колебательной энергии, появляется только в приближении поуровневой кинетики.

Рассмотрим теперь выражение для потока энергии. Для бинарной смеси  $A_2/A$  поток полной энергии имеет вид

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= -\lambda' \nabla T - p(D_{Tm} \mathbf{d}_m + D_{Ta} \mathbf{d}_a) + \\ &+ \sum_i \left( \frac{5}{2} kT + \langle \varepsilon_j^i \rangle_{\text{rot}} + \varepsilon_i + \varepsilon_m \right) n_i \mathbf{V}_i + \left( \frac{5}{2} kT + \varepsilon_a \right) n_a \mathbf{V}_a, \end{aligned} \quad (5.113)$$

$\varepsilon_m$ ,  $\varepsilon_a$  — энергия образования молекул и атомов.

Выделим вклад различных процессов в тепловой поток:

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}^{\text{HC}} + \mathbf{q}^{\text{MD}} + \mathbf{q}^{\text{TD}} + \mathbf{q}^{\text{DVE}}, \quad (5.114)$$

где  $\mathbf{q}^{\text{HC}}$ ,  $\mathbf{q}^{\text{MD}}$ ,  $\mathbf{q}^{\text{TD}}$  и  $\mathbf{q}^{\text{DVE}}$  — потоки энергии, обусловленные теплопроводностью поступательных и вращательных степеней свободы, массовой диффузией, термодиффузией и переносом колебательной энергии:

$$\begin{aligned}\mathbf{q}^{\text{HC}} &= -\lambda' \nabla T, \\ \mathbf{q}^{\text{MD}} &= \rho_{\text{m}} h_{\text{m}} \mathbf{V}_{\text{m}}^{\text{MD}} + \rho_{\text{a}} h_{\text{a}} \mathbf{V}_{\text{a}}^{\text{MD}}, \\ \mathbf{q}^{\text{TD}} &= -p(D_{T\text{m}} \mathbf{d}_{\text{m}} + D_{T\text{a}} \mathbf{d}_{\text{a}}) + \rho_{\text{m}} h_{\text{m}} \mathbf{V}_{\text{m}}^{\text{TD}} + \rho_{\text{a}} h_{\text{a}} \mathbf{V}_{\text{a}}^{\text{TD}}, \\ \mathbf{q}^{\text{DVE}} &= \sum_i \left( \frac{5}{2} kT + \langle \varepsilon_j^i \rangle_{\text{rot}} + \varepsilon_i \right) n_i \mathbf{V}_i^{\text{DVE}}.\end{aligned}$$

Из анализа выражений для различных составляющих теплового потока видно, что только  $\mathbf{q}^{\text{DVE}}$  зависит непосредственно от неравновесных поуровневых распределений, остальные члены в (5.114) аналогичны соответствующим слагаемым в выражениях (3.85) и (4.38) для потока энергии в квазистационарных приближениях.

Преобразуем последнее слагаемое в формуле (5.114). Учитывая, что  $\sum_i \nabla(n_i/n_{\text{m}}) = 0$  и  $\sum_i \varepsilon_i \nabla(n_i/n_{\text{m}}) = m_{\text{m}} \nabla E_{\text{vibr,m}}$ , тепловой поток, обусловленный переносом колебательной энергии, можно переписать следующим образом:

$$\mathbf{q}^{\text{DVE}} = -\tilde{D} \rho_{\text{m}} \nabla E_{\text{vibr,m}}.$$

В условиях, когда в газе устанавливаются квазистационарные колебательные распределения, удельная колебательная энергия молекул  $E_{\text{vibr,m}}$  определяется уже не заселенностями колебательных уровней, а температурой газа (в однотемпературном приближении) или колебательной температурой (в многотемпературном приближении). Так, для модели ангармонического осциллятора  $E_{\text{vibr,m}} = E_{\text{vibr,m}}(T, T_1)$ , и выражение для  $\mathbf{q}^{\text{DVE}}$  принимает вид

$$\mathbf{q}^{\text{DVE}} = -\tilde{D} \rho_{\text{m}} (c_{\text{v}}^T \nabla T + c_{\text{v}}^{T_1} \nabla T_1).$$

Решая системы уравнений (5.38) и (5.40) для определения коэффициентов теплопроводности в случае бинарной смеси, получаем

$$\lambda'_{\text{vt}} = \lambda_{\text{anh}} + \lambda_{\text{vt}} = c_{\text{v}}^T \tilde{D} \rho_{\text{m}}, \quad \lambda_{\text{v}} = \lambda_{\text{tv}} + \lambda_{\text{vv}} = c_{\text{v}}^{T_1} \tilde{D} \rho_{\text{m}}.$$

Таким образом,

$$\mathbf{q}^{\text{DVE}} = -\lambda'_{\text{vt}} \nabla T - \lambda_{\text{v}} \nabla T_1, \quad (5.115)$$

и выражение для полного теплового потока в бинарной смеси в поуровневом приближении сводится к выражению (3.85) (в предположении, что коэффициенты теплопроводности зависят от сечений только упругих столкновений). Очевидно, что выражение (5.115) совпадает с выражением для потока колебательной энергии  $\mathbf{q}_{\text{vibr}}$  в однокомпонентном газе (см. формулы (3.141)).

Для модели гармонического осциллятора удельная колебательная энергия молекул газа зависит только от колебательной температуры,  $E_{\text{vibr},m} = E_{\text{vibr},m}(T_v)$ , и

$$\mathbf{q}^{\text{DVE}} = -\tilde{D}\rho_m c_v^T \nabla T_v = -\lambda_{vv} \nabla T_v.$$

Если в смеси устанавливается однотемпературное термически равновесное распределение по колебательным уровням, то  $E_{\text{vibr},m} = E_{\text{vibr},m}(T)$ , и

$$\mathbf{q}^{\text{DVE}} = -\tilde{D}\rho_m c_{\text{vibr}} \nabla T = -\lambda_{\text{vibr}} \nabla T.$$

Итак, если в бинарной смеси молекул и атомов имеет место квазистационарное двухтемпературное или однотемпературное распределение, то, предполагая независимость коэффициентов переноса от сечений неупругих процессов, выражение для теплового потока можно получить непосредственно из выражения для  $\mathbf{q}$  в поуровневом приближении путем подстановки в него квазистационарного распределения. Аналогичный предельный переход можно осуществить и для многокомпонентной смеси газов.

Если в смеси устанавливается полное термодинамическое равновесие (термическое и химическое), то концентрации компонентов определяются лишь температурой и давлением газа. В таких условиях градиенты концентраций химических компонентов сводятся к градиентам температуры и давления, а поток энергии после некоторых преобразований можно записать в виде

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T,$$

где  $\lambda = \lambda_{\text{tr}} + \lambda_{\text{rot}} + \lambda_{\text{vibr}} + \lambda_{\text{react}}$ , коэффициент  $\lambda_{\text{react}}$  представляет собой комбинацию коэффициентов диффузии и термодиффузионных факторов и характеризует теплопроводность смеси, обусловленную химическими реакциями. Такое представление теплового потока впервые было получено в работах Р. Брокау и Дж. Бутлера [126, 119, 120].

## § 5.7. Случай чистого газа.

### Обобщенная поправка Эйкена

Рассмотрим случай чистого двухатомного газа в условиях сильной колебательной неравновесности, описанный в § 3.7. В этом случае функция распределения нулевого приближения описывается составным распределением (3.113) или (3.116), отличающимся от тринововского на средних и верхних уровнях, а функция распределения первого приближения имеет вид (3.134). В случае однокомпонентного газа удастся получить аналитические выражения для всех коэффициентов переноса. Функции  $\mathbf{A}_{ij}$ ,  $\mathbf{A}_{ij}^{(1)}$ ,  $\mathbf{B}_{ij}$ ,  $\mathbf{F}_{ij}$ ,  $\mathbf{G}_{ij}$  раскладываем в



ряды по системам ортогональных полиномов Сонина и Вальдмана—Трубенбахера, основания полиномов выбираем в соответствии с правыми частями интегральных уравнений (3.135)–(3.139) [204]:

$$\mathbf{A}_{ij} = -\frac{m\mathbf{c}}{2kT} \sum_{rpq} a_{rpq} S_{3/2}^{(r)} \left( \frac{mc^2}{2kT} \right) P_j^{(p)} \left( \frac{\varepsilon_j}{kT} \right) P_i^{(q)} \left( \frac{\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta - \beta\varepsilon_1}{kT} \right),$$

$$\mathbf{A}_{ij}^{(1)} = \frac{m\mathbf{c}}{2kT} \sum_r a_r^{(1)} P_i^{(r)} \left( \frac{\beta\varepsilon_1}{kT_1} \right),$$

$$\mathbf{B}_{ij} = \frac{m}{2kT} \left( \mathbf{c}\mathbf{c} - \frac{1}{3} c^2 \mathbf{I} \right) \sum_r b_r S_{5/2}^{(r)} \left( \frac{mc^2}{2kT} \right),$$

$$F_{ij} = \sum_{rpq} f_{rpq} S_{1/2}^{(r)} \left( \frac{mc^2}{2kT} \right) P_j^{(p)} \left( \frac{\varepsilon_j}{kT} \right) P_i^{(q)} \left( \frac{\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta - \beta\varepsilon_1}{kT} - \frac{c_w^T}{c_w^{T_1}} \frac{T}{T_1} \frac{\beta\varepsilon_1}{kT_1} \right),$$

$$G_{ij} = \sum_{rpq} g_{rpq} S_{1/2}^{(r)} \left( \frac{mc^2}{2kT} \right) P_j^{(p)} \left( \frac{\varepsilon_j}{kT} \right) P_i^{(q)} \left( \frac{\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta - \beta\varepsilon_1}{kT} - \frac{c_u}{c_v^{T_1}} \frac{T}{T_1} \frac{\beta\varepsilon_1}{kT_1} \right).$$

Затем коэффициенты переноса выражаем через коэффициенты разложений, а интегральные уравнения (3.135)–(3.139) с помощью преобразований, подробно описанных в § 5.2, сводим к линейным алгебраическим уравнениям. В результате коэффициенты теплопроводности, входящие в выражения для тепловых потоков (3.141), определяем по формулам [204, 205, 53]

$$\lambda_{tr} = \frac{5k}{4} a_{100}, \quad \lambda_{rot} = \frac{mc_{rot}}{2} a_{010},$$

$$\lambda'_{vt} = \frac{mc_v^T}{2} a_{001}, \quad \lambda_v = \frac{mc_v^{T_1}}{2} a_1^{(1)},$$

коэффициент  $a_1^{(1)}$  является решением уравнения

$$\alpha_{11} a_1^{(1)} = 3mT c_w^{T_1},$$

а  $a_{rpq}$  находим из системы трех алгебраических уравнений:

$$\Lambda_{110000} a_{100} + \Lambda_{100100} a_{010} + \Lambda_{100001} a_{001} = \frac{15}{2} kT,$$

$$\Lambda_{011000} a_{100} + \Lambda_{001100} a_{010} + \Lambda_{001001} a_{001} = 3mT c_{rot},$$

$$\Lambda_{010010} a_{100} + \Lambda_{000110} a_{010} + \Lambda_{000011} a_{001} = 3mT c_{anh}^T.$$

Интегральные скобки  $\Lambda_{rr'pp'qq'}$  и  $\alpha_{11}$ , входящие в эти уравнения, после преобразований с учетом предположений Мэзона—Мончика, описанных в § 5.3, сводим к выражениям

$$\begin{aligned}\alpha_{11} &= m \left( 4\Omega^{(1,1)} \frac{mc_w^{T_1}}{k} + \frac{3}{4}\beta_{\text{vibr}} \right), \\ \Lambda_{110000} &= m \left( 4\Omega^{(2,2)} + \frac{25}{12}\beta_{\text{rot}} + \frac{25}{12}\beta_{\text{vibr}} \right), \\ \Lambda_{001001} &= \Lambda_{000110} = 0, \\ \Lambda_{001100} &= m \left( 4\Omega^{(1,1)} \frac{mc_{\text{rot}}}{k} + \frac{3}{4}\beta_{\text{rot}} \right), \\ \Lambda_{100100} &= \Lambda_{011000} = -\frac{5}{4}m\beta_{\text{rot}}, \\ \Lambda_{000011} &= m \left( 4\Omega^{(1,1)} \frac{mc_{\text{anh}}^T}{k} + \frac{3}{4}\beta_{\text{vibr}} \right), \\ \Lambda_{100001} &= \Lambda_{010010} = -\frac{5}{4}m\beta_{\text{vibr}}.\end{aligned}$$

Здесь  $\Omega^{(l,r)}$  — интегралы (5.95) для случая чистого газа ( $c = d$ ). В общем случае интегралы  $\Omega^{(1,1)}$ ,  $\Omega^{(2,2)}$  зависят от сечений всех быстрых процессов, однако при практических вычислениях сечениями неупругих столкновений обычно пренебрегают. Интегралы  $\beta_{\text{rot}}$  и  $\beta_{\text{vibr}}$  зависят от дефектов резонанса вращательной и колебательной энергии в быстром процессе:

$$\beta_{\text{rot}} = \langle (\Delta\mathcal{E}^{\text{rot}})^2 \rangle, \quad \beta_{\text{vibr}} = \langle (\Delta\mathcal{E}^{\text{vibr}})^2 \rangle,$$

оператор осреднения вводится с учетом больцмановского распределения по вращательной энергии и составного двухтемпературного распределения (3.115) по колебательным уровням:

$$\begin{aligned}\langle F \rangle &= \frac{2}{(Z^{\text{rot}} Z^{\text{vibr}})^2} \left( \frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} \sum_{ik} \sum_{i'j'kl} s_{ij} s_{kl} \exp \left( -\mathcal{E}_j - \mathcal{E}_l - \mathcal{E}_i^{(I)} - \mathcal{E}_k^{(I)} \right) \times \\ &\quad \times \int F \gamma^3 \exp(-\gamma^2) \sigma_{ijkl}^{i'j'k'l'} d^2\Omega d\gamma.\end{aligned}$$

Неравновесная колебательная статистическая сумма  $Z^{\text{vibr}}$  вычисляется по формуле (3.117),  $\mathcal{E}_j = \varepsilon_j/(kT)$  — безразмерная вращательная энергия, а  $\mathcal{E}_i^{(I)}$  выражается формулой

$$\mathcal{E}_i^{(I)} = -\frac{\varepsilon_{\alpha(i)} + \varepsilon_{\beta(i)} - \beta(i)\varepsilon_1}{kT} - \frac{\beta(i)\varepsilon_1}{kT_1} + \ln \frac{i_* + 1}{\gamma(i) + 1}.$$

Дефект резонанса внутренней энергии в случае чистого газа определяется простым выражением

$$\Delta\mathcal{E} = \frac{1}{kT}(\varepsilon_{i'} + \varepsilon_{j'} + \varepsilon_{k'} + \varepsilon_{l'} - \varepsilon_i - \varepsilon_j - \varepsilon_k - \varepsilon_l) = \Delta\mathcal{E}^{\text{rot}} + \Delta\mathcal{E}^{\text{vibr}}.$$

Интеграл  $\beta_{\text{rot}}$ , как и ранее, можно связать со временем вращательной релаксации  $\tau^{\text{rot}}$ :

$$\beta_{\text{rot}} = \frac{3}{2n} \frac{c_{\text{rot}}}{c_{\text{u}}} \frac{1}{\tau^{\text{rot}}}$$

(напомним, что  $c_{\text{u}} = c_{\text{tr}} + c_{\text{rot}} + c_{\text{v}}^T$ ).

Интеграл  $\beta_{\text{vibr}}$  вычисляется аналитически, если известны коэффициенты скорости VV- и VT- переходов (см. главу 6).

Решая линейные алгебраические уравнения для коэффициентов разложений  $a_{rpq}$ ,  $a_r^{(1)}$ , получаем аналитические формулы для коэффициентов теплопроводности.

Рассуждая аналогично, находим коэффициенты вязкости. Коэффициент сдвиговой вязкости  $\eta$  имеет вид

$$\eta = \frac{5kT}{8\Omega(2,2)}.$$

Коэффициент объемной вязкости  $\zeta$  состоит из двух частей, определяемых неупругими переходами вращательной и колебательной энергии:

$$\zeta = \zeta_{\text{rot}} + \zeta_{\text{vibr}},$$

$$\zeta_{\text{rot}} = \frac{kT}{\beta_{\text{rot}}} \left( \frac{c_{\text{rot}} c_{\text{w}}^{T_1}}{c_{\text{u}} c_{\text{w}}^{T_1} - c_{\text{w}}^T c_{\text{v}}^{T_1}} \right)^2, \quad \zeta_{\text{vibr}} = \frac{kT}{\beta_{\text{vibr}}} \left( \frac{c_{\text{anh}}^T c_{\text{w}}^{T_1} - c_{\text{w}}^T c_{\text{anh}}^{T_1}}{c_{\text{u}} c_{\text{w}}^{T_1} - c_{\text{w}}^T c_{\text{v}}^{T_1}} \right)^2.$$

Зависимость коэффициентов теплопроводности, а также сдвиговой и объемной вязкости азота от температуры при  $T_1 = 5000$  К приведена на рис. 5.3, 5.4. Величины  $\eta$ ,  $\lambda_{\text{tr}}$ ,  $\lambda_{\text{rot}}$ ,  $\zeta_{\text{rot}}$  не зависят от колебательной температуры  $T_1$  и возрастают почти линейно с ростом температуры газа  $T$ . При этом  $\lambda_{\text{rot}}$  составляет около 40% от  $\lambda_{\text{tr}}$ , а коэффициент  $\zeta_{\text{rot}}$  близок к коэффициенту сдвиговой вязкости  $\eta$ . Зависимость коэффициентов  $\lambda_{\text{v}}$ ,  $\lambda'_{\text{vt}}$ ,  $\zeta_{\text{vibr}}$  от  $T_1$  носит четко выраженный характер. Так, при умеренном возбуждении колебаний ( $T_1/T < 3$ )  $\lambda'_{\text{vt}}$  и  $\zeta_{\text{vibr}}$  пренебрежимо малы, а с ростом запаса колебательной энергии могут превосходить коэффициенты  $\lambda_{\text{tr}}$  и  $\eta$  соответственно. Кроме того, в [52, 204] показано, что в условиях сильной колебательной неравновесности ( $T_1/T > 4$ ) в молекулярном азоте пренебрежение средней группой колебательных уровней может привести к недооценке коэффициентов  $\lambda_{\text{v}}$ ,  $\lambda'_{\text{vt}}$ ,  $\zeta_{\text{vibr}}$  в два-пять раз. В этих же работах показано, что вклад релаксационного давления в тензор напряжений пренебрежимо мал.

В целом можно отметить, что при  $T_1/T < 1$  ангармоничность колебаний и небольшие характер распределений слабо влияют на

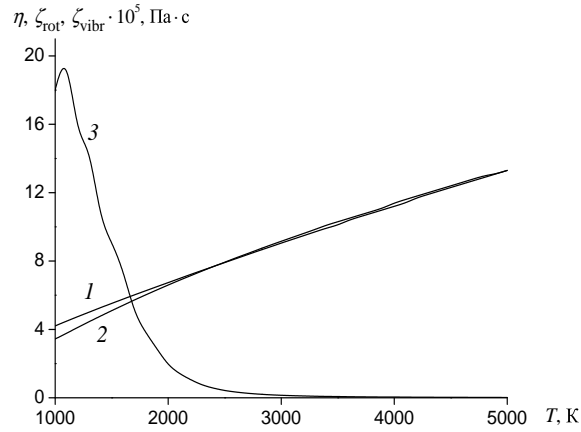


Рис. 5.3. Коэффициенты сдвиговой  $\eta$  и объемной  $\zeta_{\text{rot}}$ ,  $\zeta_{\text{vibr}}$  вязкости в  $\text{N}_2$  при  $T_1 = 5000$  К.  
1 — для коэффициента сдвиговой вязкости  $\eta$ ; 2 — для  $\zeta_{\text{rot}}$ ;  
3 — для  $\zeta_{\text{vibr}}$ .

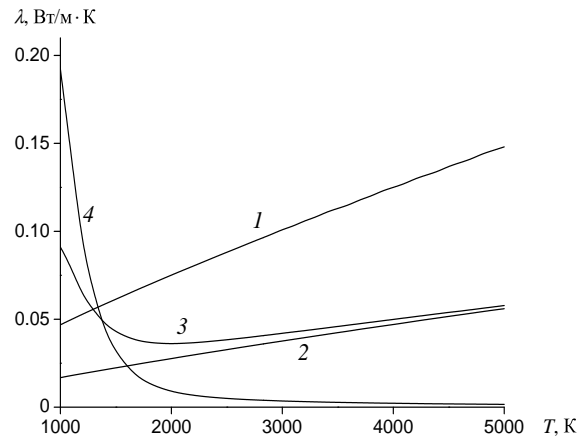


Рис. 5.4. Зависимость коэффициентов теплопроводности в  $\text{N}_2$  от температуры при  $T_1 = 5000$  К.  
1 —  $\lambda_{\text{tr}}$ ; 2 —  $\lambda_{\text{rot}}$ ; 3 —  $\lambda_{\text{v}}$ ; 4 —  $-\lambda'_{\text{vt}}$ .

теплопроводность и объемную вязкость: коэффициенты  $\zeta_{\text{vibr}}$  и  $\lambda'_{\text{vt}}$  пренебрежимо малы, а коэффициент  $\lambda_{\text{v}}$  незначительно отличается от коэффициента, вычисленного для модели гармонического осциллятора [205]. В этом случае вклад колебательных степеней свободы в коэффициенты теплопроводности остается меньше вклада поступательных и

вращательных степеней свободы (см. также [99, 268]). При большом запасе колебательной энергии ( $T_1/T \gg 1$ ) ангармоничность и небольшие мановские распределения очень сильно влияют на коэффициенты  $\zeta_{\text{vibr}}$ ,  $\lambda'_{\text{vt}}$  и  $\lambda_{\text{v}}$ . Немонотонное поведение этих коэффициентов определяется аналогичным поведением удельных теплоемкостей, входящих в выражения для коэффициентов переноса, и связано с отличием распределения в нулевом приближении от больцмановского. Области немонотонности теплоемкостей совпадают с областями резкого изменения зависимости средней колебательной энергии от температуры  $T_1$  вследствие ангармоничности колебаний при  $3 < T_1/T < 10$ . Вместе с тем эффекты ангармоничности усиливаются с ростом температуры. При высоких температурах в системе ангармонических осцилляторов даже при  $T_1 = T$  равновесная удельная теплоемкость, и, следовательно, коэффициент  $\lambda$ , больше, чем для гармонических осцилляторов.

Рассмотрим подробнее коэффициенты теплопроводности. В предельном случае  $\Delta\mathcal{E}^{\text{rot}} = \Delta\mathcal{E}^{\text{vibr}} = 0$  формулы для коэффициентов переноса не содержат интегралов неупругих столкновений  $\beta_{\text{rot}}$ ,  $\beta_{\text{vibr}}$  и имеют вид

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{tr}} &= \frac{75k^2T}{32m\Omega^{(2,2)}}, & \lambda_{\text{rot}} &= \frac{3kT}{8\Omega^{(1,1)}}c_{\text{rot}}, \\ \lambda'_{\text{vt}} &= \frac{3kT}{8\Omega^{(1,1)}}c_{\text{v}}^T, & \lambda_{\text{v}} &= \frac{3kT}{8\Omega^{(1,1)}}c_{\text{v}}^{T_1}.\end{aligned}\tag{5.116}$$

Сравнение коэффициентов теплопроводности, рассчитанных на основе точных формул и выражений (5.116), проводилось в работах [51, 205, 207] для газов  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}$ . Наибольшая (1.5%) разница была установлена для коэффициентов  $\lambda_{\text{rot}}$ , связанных с переходами вращательной энергии. Однако расхождение по суммарному коэффициенту теплопроводности  $\lambda$  при градиенте температуры не превысило 1%. Таким образом, для многих газов предположение  $\Delta\mathcal{E}^{\text{rot}} = \Delta\mathcal{E}^{\text{vibr}} = 0$  не снижает точности расчета коэффициентов теплопроводности и вязкости. Это означает, что сечения неупругих соударений слабо влияют на коэффициенты теплопроводности, а основная информация о влиянии на них сильной неравновесности, колебательных распределений и ангармоничности колебаний содержится в выражениях для неравновесных составляющих удельной теплоемкости.

В связи с этим встает вопрос о возможности использования простых формул Е. Эйкена и Дж. Гиршфельдера [164], [183] с учетом неравновесных эффектов лишь при вычислении удельной теплоемкости. Формула Эйкена была получена в 1913 г. [164] на основе элементарных представлений о длине свободного пробега и является первой попыткой учесть влияние внутренних степеней свободы на теплопроводность молекулярного газа. Е. Эйкен предложил разбивать  $\lambda$  на  $\lambda_{\text{tr}}$

и  $\lambda_{\text{int}}$ , связанные с переносом поступательной и внутренней энергии молекул, и записывать в виде

$$\lambda = \lambda_{\text{tr}} + \lambda_{\text{int}} = (c_{\text{tr}} f_{\text{tr}} + c_{\text{int}} f_{\text{int}}) \eta, \quad (5.117)$$

где  $f_{\text{tr}} = 5/2$ ;  $f_{\text{int}} = 1$ . Эта формула, как и уточняющая ее формула Дж. Гиршфельдера [183], нашла широкое применение в теории процессов переноса и дает хорошее соответствие с экспериментом при слабых отклонениях от равновесия.

В условиях сильных отклонений от равновесия по колебательным степеням свободы в пределе  $\Delta\mathcal{E} = 0$  мы получили формулы (5.116). Их можно переписать в виде

$$\lambda = \lambda_{\text{tr}} + \lambda_{\text{rot}} + \lambda'_{\text{vt}} = \frac{5}{2} \left( \frac{c_{\text{tr}}}{c_{\text{u}}} + \frac{2}{5} \frac{\rho D}{\eta} \frac{c_{\text{rot}} + c_{\text{v}}^T(T, T_1)}{c_{\text{u}}} \right) \eta c_{\text{u}},$$

$$\lambda_{\text{v}} = \rho D c_{\text{v}}^{T_1}(T, T_1), \quad (5.118)$$

где  $D$  — коэффициент самодиффузии

$$D = \frac{3}{8} \frac{kT}{\rho \Omega^{(1,1)}}.$$

Полученное для  $\lambda$  выражение по виду совпадает с формулой Гиршфельдера [183], различие состоит в том, что в (5.118) входят неравновесные теплоемкости. Если, как в книге [90], положить в (5.118) множитель  $\rho D/\eta$  равным единице, получим выражения

$$\lambda = \frac{5}{2} \left( 1 - \frac{3}{5} \frac{c_{\text{rot}} + c_{\text{v}}^T(T, T_1)}{c_{\text{u}}} \right) \eta c_{\text{u}},$$

$$\lambda_{\text{v}} = \eta c_{\text{v}}^{T_1}(T, T_1), \quad (5.119)$$

первое из которых совпадает по виду с формулой Эйкена [164], но содержит неравновесные теплоемкости.

Формулы (5.119) дают хорошее согласие с формулами (5.118) при не очень большом запасе колебательной энергии ( $T_1/T < 4$ ). С ростом отношения  $T_1/T$  необходимо учитывать отличие величины  $\rho D/\eta$  от единицы. В [183] показано, что этот множитель может быть заменен своим средним значением 1.328. В этом случае выражения (5.118) принимают вид

$$\lambda = \frac{5}{2} \left( \frac{c_{\text{tr}}}{c_{\text{u}}} + 0.5312 \frac{c_{\text{rot}} + c_{\text{v}}^T(T, T_1)}{c_{\text{u}}} \right) \eta c_{\text{u}},$$

$$\lambda_{\text{v}} = 1.328 \eta c_{\text{v}}^{T_1}(T, T_1). \quad (5.120)$$

На рис. 5.5 приведена зависимость от  $T_1$  коэффициента  $\lambda$ , вычисленного по точным формулам кинетической теории, а также на основе

формулы Эйкена с равновесными теплоемкостями и модифицированных формул Эйкена и Гиршфельдера с неравновесными теплоемкостями. Учет неравновесности при использовании формулы Эйкена значи-

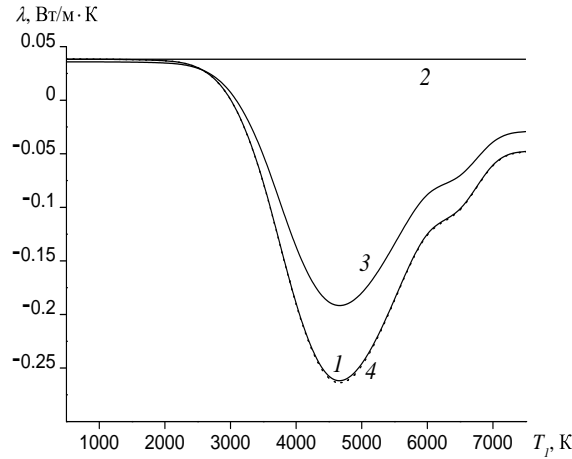


Рис.5.5. Зависимость коэффициентов теплопроводности  $N_2$  от  $T_1$  при  $T = 500$  К.

1 — по формуле (5.118); 2, 3 — по формуле Эйкена с равновесными (5.117) и неравновесными (5.119) теплоемкостями соответственно; 4 — по формуле Гиршфельдера (5.120) с неравновесными теплоемкостями.

тельно улучшает ее точность при  $T_1/T > 3$ . При  $T_1/T < 3$  различие между коэффициентами теплопроводности, вычисленными по строгим формулам, полученным на основе кинетической теории, и формулам, учитывающим приведенные выше упрощения, не превышает 6–7%. Существенная разница появляется с ростом запаса колебательной энергии (температуры  $T_1$ ). При  $2500 < T_1 < 4000$  К важно учитывать, что фактор  $\rho D/\eta$  не равен единице. Различие между  $\lambda$ , рассчитанными по точным формулам (5.118) и обобщенной формуле Гиршфельдера (5.120), не превышает 1.5%. Таким образом, формулы (5.120) имеют хорошую точность и достаточно просты, поскольку выражают  $\lambda$  и  $\lambda_v$  лишь через коэффициенты сдвиговой вязкости, измеряемые экспериментально, и неравновесные теплоемкости. Поэтому они могут быть рекомендованы для практических расчетов коэффициентов теплопроводности в неравновесном газе. Неравновесные эффекты и ангармоничность колебаний учитываются в предлагаемых формулах (5.120) выражениями для удельных теплоемкостей.

Может показаться необычным, что коэффициент  $\lambda$  при градиенте поступательной температуры в некоторой области становится отрицательным. Однако если вычислить обусловленную столкновениями

скорость возрастания локальной плотности энтропии, то кроме обычных членов  $(\lambda_{tr} + \lambda_{rot})|\nabla \ln T|^2$  и  $\lambda_v|\nabla \ln T_1|^2$ , накладывающих условие неотрицательности на  $\lambda_{tr}$ ,  $\lambda_{rot}$  и  $\lambda_v$ , появляется член  $\lambda'_{vt}\nabla \ln T \nabla \ln T_1$ , равный нулю для гармонического осциллятора. В условиях, при которых градиенты поступательной и колебательной температур имеют разный знак (это выполняется за ударной волной, в неравновесном пограничном слое и пр.), коэффициент  $\lambda'_{vt}$  должен быть отрицательным. При  $4 < T_1/T < 10$  значение  $\lambda'_{vt}$  заметно превосходит значения  $\lambda_{tr}$  и  $\lambda_{rot}$  [205]. Следовательно, отрицательность суммарного коэффициента  $\lambda$  не противоречит второму началу термодинамики. Аналогичное поведение коэффициентов теплопроводности при большом запасе колебательной энергии было установлено в работе [28].

Приведенные расчетные формулы для коэффициентов переноса могут быть использованы при численном интегрировании уравнений вязкого теплопроводного газа в условиях сильной неравновесности по колебательным степеням свободы. Предложенный подход делает постановку задачи о течении неравновесного газа полностью замкнутой и самосогласованной, а упрощенные формулы для коэффициентов переноса заметно облегчают ее решение.



## Коэффициенты скорости реакций

Важной особенностью моделирования течений реальных газов в условиях сильных отклонений от равновесия является то, что в систему уравнений для макропараметров потока входят не только уравнения сохранения, но и уравнения релаксации. Последние содержат коэффициенты скорости медленных физико-химических процессов, протекающих в газодинамическом масштабе времени. Знание коэффициентов скорости этих процессов необходимо для решения уравнений неравновесной аэродинамики и вычисления параметров потока с учетом колебательной и химической кинетики.

В настоящей главе рассматриваются коэффициенты скорости химических реакций и различных видов обмена колебательной энергией в приближении поуровневой кинетики и квазистационарных многотемпературных и однотемпературном приближениях.

В газе с быстрыми и медленными процессами коэффициенты скорости медленных процессов определяются через сечения соответствующих столкновений в результате их осреднения с учетом распределений, установившихся благодаря быстрым процессам. При детальном поуровневом описании неравновесной кинетики колебательной релаксации и химических реакций сечения столкновений осредняются с учетом максвелл-большцмановского распределения по скоростям и вращательным уровням или слабых отклонений от этого распределения. При использовании квазистационарного приближения скорости химических реакций определяются путем осреднения сечений реактивных столкновений с учетом максвелл-большцмановского распределения по скоростям и уровням вращательной энергии и квазистационарных распределений по колебательным уровням.

Исследованию взаимного влияния химических реакций и распределений молекул по скоростям и уровням внутренней энергии методами кинетической теории газов посвящено множество работ. Одними из первых были исследования И. Пригожина [256], за ними следовали работы Р. Презента [255] и Дж. Людвига и М. Хейля [222].

Эффект неравновесных распределений при вычислении скоростей химических реакций рассмотрен в работах Б. Шизгала [262, 263]. Позднее этот эффект изучался многими исследователями на основе разных распределений молекул реагирующего газа по внутренней энергии (см., например, работы [71, 65, 72, 88, 195, 193, 167, 84, 109]). Большинство используемых моделей основано на слабонеравновесных однотемпературных распределениях или на неравновесных бальцовских распределениях по уровням колебательной энергии реагентов.

Изучение детальной поуровневой кинетики неравновесных процессов в потоках реагирующих газов и значительные успехи в этом направлении, достигнутые в последние годы, привели к появлению более точных моделей для скорости неравновесных реакций. В работах [40, 135, 148, 213] на основе заселенностей колебательных уровней, полученных из решения уравнений поуровневой кинетики в различных потоках газа, были найдены коэффициенты скорости реакции диссоциации, значительно отличающиеся как от равновесных коэффициентов скорости диссоциации, описываемых законом Аррениуса, так и от многотемпературных коэффициентов.

Оценке влияния немаксвелловских распределений молекул на скорость химических реакций посвящены работы [67, 68, 1, 60, 109, 216, 57]. В этих работах исследовалось первое приближение при использовании разных модификаций метода Энскога—Чепмена. В частности, в двух последних работах построены немаксвелловские добавки к поуровневым коэффициентам скорости химических реакций. Учет отклонений распределений частиц от максвелловских при вычислении коэффициентов скорости реакций необходим для решения задач не только кинетики, но и физической газодинамики, особенно при интегрировании полной системы уравнений для макропараметров вязкого теплопроводного газа в приближении Навье—Стокса.

В настоящей главе с учетом результатов работ [216, 57, 144, 213] выводятся формулы для коэффициентов скорости неравновесных химических реакций и энергообмена на основе нулевого и первого приближений обобщенного метода Энскога—Чепмена. Рассматриваются приближение поуровневой кинетики и квазистационарные модели. Результаты расчета коэффициентов скорости неравновесных процессов в некоторых течениях реагирующих газов приведены в главах 7–9.

## § 6.1. Модель поуровневой кинетики.

### Нулевое приближение метода Энскога—Чепмена

Обратимся к уравнениям (2.21) для заселенностей колебательных уровней  $n_{ci}$ , соответствующим нулевому приближению метода Энскога—Чепмена, обобщенного в главе 2 при условии (1.43). Эти урав-

нения содержат коэффициенты скорости разных видов энергообмена (2.60), бимолекулярных химических реакций (2.65) и диссоциации–рекомбинации (2.68), (2.71) в нулевом приближении. Указанные коэффициенты зависят от колебательных уровней взаимодействующих молекул и температуры газа. Их получают в результате осреднения сечений неупругих переходов и химических реакций с учетом максвелл-большмановского распределения частиц по скоростям и уровням вращательной энергии.

Рассмотрим для удобства двухкомпонентную смесь, состоящую из двухатомных молекул  $A_2$  и атомов  $A$  с переходами колебательной энергии, диссоциацией и рекомбинацией. Тогда уравнения (2.21) для заселенностей колебательных уровней молекул  $n_i$  и числовых плотностей атомов  $n_a$  можно переписать в виде

$$\begin{aligned}\frac{dn_i}{dt} + n_i \nabla \cdot \mathbf{v} &= R_i, \quad i = 0, \dots, L, \\ \frac{dn_a}{dt} + n_a \nabla \cdot \mathbf{v} &= R_a,\end{aligned}$$

Здесь и далее через  $L$  обозначено число колебательных уровней в молекуле  $A_2$ . Правые части этих уравнений описывают изменение  $n_i$  вследствие VV- и VT-обменов колебательной энергией, диссоциации и рекомбинации:

$$R_i = R_i^{\text{vibr}} + R_i^{\text{diss-rec}} = R_i^{\text{VV}} + R_i^{\text{VT}} + R_i^{\text{diss-rec}} \quad (6.1)$$

и изменение числа атомов в результате химических реакций:

$$R_a = -2 \sum_i R_i^{\text{diss-rec}}.$$

Для бинарной смеси  $A_2/A$  оператор обменных реакций  $R_i^{2=2}$  равен нулю, следовательно,  $R_i^{\text{react}} = R_i^{2=3}$ . Будем обозначать этот оператор  $R_i^{\text{diss-rec}}$ . Кроме того, в этом параграфе мы опускаем индекс “0”, указывающий на то, что релаксационные члены и коэффициенты скоростей реакций рассматриваются в нулевом приближении.

**6.1.1. Коэффициенты скорости переходов колебательной энергии.** Выражения для скорости изменения заселенностей колебательных уровней молекул вследствие VV- и VT-переходов имеют вид

$$R_i^{\text{VV}} = \sum_k \sum_{k' \neq k} \sum_{i' \neq i} \left( k_{i'i}^{k'k} n_{i'} n_{k'} - k_{ii'}^{kk'} n_i n_k \right), \quad (6.2)$$

$$R_i^{\text{VT}} = \sum_{d=a, m} n_d \sum_{i' \neq i} \left( k_{i'i}^d n_{i'} - k_{ii'}^d n_i \right). \quad (6.3)$$

Для вычисления  $R_i^{VV}$  и  $R_i^{VT}$  необходимо знание коэффициентов скорости VV-обмена и VT-переходов колебательной энергии  $k_{ii'}^{kk'}$ ,  $k_{ii'}^d$ . В литературе освещается ряд результатов теоретических и экспериментальных исследований коэффициентов скорости переходов колебательной энергии в двухатомных газах для разных температурных интервалов. До недавнего времени наиболее часто использовались формулы теории Р. Шварца, З. Славского и К. Герцфельда (известной как SSH-теория), построенной для модели гармонических осцилляторов [95] и обобщенной позднее для ангармонических осцилляторов [25, 23], а также теория Ландау—Теллера (для VT-процессов) с различными полуэмпирическими выражениями для времени колебательной релаксации [233, 86]. Кроме того, нередко используются полуэмпирические формулы для коэффициентов скорости колебательных переходов, записанные в форме выражений SSH-теории, расчет по которым дает удовлетворительное согласие с экспериментом благодаря введению дополнительных параметров. Для модели гармонического осциллятора SSH-теория устанавливает следующую зависимость коэффициентов скорости VV- и VT-переходов от номера уровня (в этом случае допустимы только одноквантовые переходы, вероятностями многоквантовых переходов можно пренебречь):

$$k_{i+1,i}^{k,k+1} = k_{10}^{01}(T)(i+1)(k+1), \quad (6.4)$$

$$k_{i+1,i}^d = k_{10}^d(T)(i+1), \quad (6.5)$$

формулы для вычисления коэффициентов  $k_{10}^{01}(T)$ ,  $k_{10}^d(T)$  можно найти в [86, 91]. Для VT-обмена теория Ландау—Теллера устанавливает обратно пропорциональную зависимость коэффициента  $k_{10}^d$  от времени колебательной релаксации:

$$p\tau_{cd}^{\text{vibr}} = \frac{kT}{k_{10}^d \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h\nu_c}{kT}\right) \right]}.$$

Время колебательной релаксации  $\tau_{cd}^{\text{vibr}}$  обычно определяется из эксперимента [233, 86, 25].

В результате обработки экспериментальных данных была получена следующая зависимость  $k_{10}^d$  от температуры:

$$k_{10}^d(T) = A^d \exp(B^d T^{-1/3}),$$

$A^d$ ,  $B^d$  — эмпирические постоянные. Значения этих параметров для разных систем приведены, например, в [86, 25, 91].

Обобщение формул (6.4), (6.5) для модели ангармонического осциллятора приводит к следующим формулам связи:

$$k_{i+1,i}^{k,k+1} = k_{10}^{01}(T)(i+1)(k+1)e^{-\delta_{VV}|i-k|} \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2} e^{-\delta_{VV}|i-k|} \right), \quad (6.6)$$

$$k_{i+1,i}^d = k_{10}^d(T)(i+1) e^{\delta_{VT}i}, \quad (6.7)$$

где  $\delta_{VV}$ ,  $\delta_{VT}$  — поправки на ангармоничность (см. [25, 23, 91]).

Более точными являются результаты, полученные на основе квантовомеханических и полуклассических методов вычисления сечений неупругих столкновений и вероятностей переходов колебательной и вращательной энергии в различных газах [111, 112], а также траекторных расчетов [219, 218, 162]. В частности, в [103] было показано, что при низких температурах SSH-теория не обеспечивает удовлетворительной точности оценки эффективности атомов при VT-переходах энергии. При высоких температурах SSH-теория приводит к завышенным значениям вероятностей VT-переходов с верхних уровней (по сравнению с вероятностями, полученными в [111, 112]). К сожалению, практическое применение квантовомеханических методов и траекторных расчетов сопряжено с большими затратами машинного времени, необходимого для вычисления сечения каждого конкретного перехода.

Среди современных аналитических моделей для расчета вероятностей колебательных переходов можно отметить полуклассическую модель нагруженного гармонического осциллятора [96, 97, 98], позволяющую получить корректные значения коэффициентов скорости VV- и VT-переходов (включая многоквантовый обмен) при высоких температурах, а также модель, предложенную в [176], которая основана на теории информации.

Для практического использования полезны аналитические аппроксимации численных расчетов Г. Биллинга [111, 112] вероятностей различных переходов колебательной энергии в молекулярных компонентах воздуха, приведенные в работах [104, 135]. Выпишем коэффициенты скорости некоторых видов энергообмена, рассмотренных в этих работах. Коэффициент  $k_{i+1,i}^{k,k+1}$  скорости одноквантового VV-обмена в молекулярном азоте

$$N_2(i+1) + N_2(k) \longrightarrow N_2(i) + N_2(k+1)$$

выражается формулой

$$k_{i+1,i}^{k,k+1} = 2.5 \cdot 10^{-14} (i+1)(k+1) \left( \frac{T}{300} \right)^{3/2} e^{-\delta_{VV}|i-k|} \times \\ \times \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2} e^{-\delta_{VV}|i-k|} \right), \quad \delta_{VV} = \frac{6.8}{\sqrt{T}}. \quad (6.8)$$

Для коэффициентов  $k_{i,i-1}^{N_2}$ ,  $k_{i,i'}^N$  скорости VT-обмена

$$N_2(i) + N_2 \longrightarrow N_2(i-1) + N_2,$$

$$N_2(i) + N \longrightarrow N_2(i') + N$$

даются формулы

$$k_{i,i-1}^{N_2} = i k_{10}^{N_2} e^{\delta_{VT}(i-1)}, \quad (6.9)$$

$$k_{10}^{N_2} = \exp(-3.24093 - 140.69597/T^{0.2}),$$

$$\delta_{VT} = 0.26679 - 6.99237 \cdot 10^{-5}T + 4.70073 \cdot 10^{-9}T^2.$$

Если при VT-обмене партнером по столкновению является атом, то, как утверждается в работе [111], необходимо учитывать также многоквантовые переходы:

$$k_{i,i'}^N = \exp[b_0 + b_1(i-i') + b_2(i-i')^2 + i(c_0 + c_1(i-i') + c_2(i-i')^2)], \quad i > i', \quad (6.10)$$

где коэффициенты  $b_i$ ,  $c_i$  равны:

$$b_0 = -25.708 - 5633.1543/T,$$

$$b_1 = -0.1554 - 111.3426/T,$$

$$b_2 = 0.0054 - 2.189/T,$$

$$c_0 = 0.0536 + 122.4835/T,$$

$$c_1 = 0.0013 - 4.2365/T,$$

$$c_2 = -1.197 + 0.0807/T.$$

Как можно видеть, зависимость коэффициентов  $k_{i+1,i}^{k,k+1}$  и  $k_{i,i-1}^{N_2}$  от номера уровня имеет тот же вид, что и в формулах (6.6), (6.7) обобщенной SSH-теории, а коэффициент  $k_{i,i'}^N$  существенно отличается от (6.7). На рис. 6.1 приведена зависимость коэффициентов скорости колебательных переходов в азоте от  $i$  при  $T = 6000$  К. Можно заметить, что на верхних уровнях SSH-теория дает завышенные значения всех коэффициентов. Коэффициенты VV-обмена, рассчитанные по формулам (6.6) и (6.8), для всех  $i$  различаются примерно на порядок величины, хотя форма кривых совпадает. На нижних уровнях SSH-теория значительно недооценивает вероятности VT-переходов при столкновении с атомом, что может заметно влиять на результаты расчета распределений и макропараметров в диссоциирующих газах.

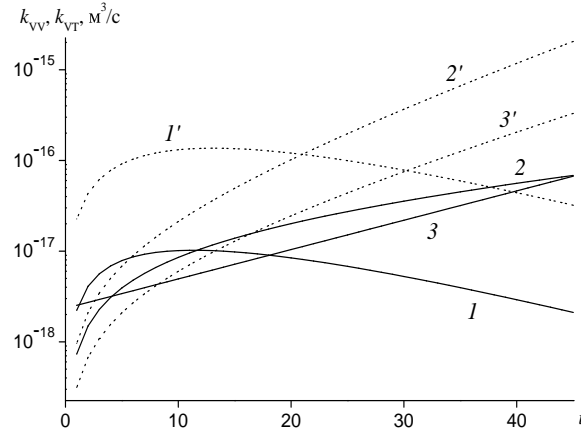


Рис. 6.1. Зависимость коэффициентов скорости колебательных переходов в азоте от  $i$  при  $T = 6000$  К.

$1, 1' - k_{i+1,i}^{0,1}$ ;  $2, 2' - k_{i,i-1}^{N_2}$ ;  $3, 3' - k_{i,i-1}^N$ . Сплошные линии соответствуют формулам (6.8)–(6.10); штриховые линии — формулам SSH-теории (6.6), (6.7)

Рассмотрим переходы колебательной энергии в кислороде. Формулы, аналогичные (6.8)–(6.10), для соответствующих реакций в кислороде даны в [135]. Так, коэффициенты скорости VV-обмена вычисляются по формулам

$$k_{i+1,i}^{k,k+1} = 2.8 \cdot 10^{-18} (i+1)(k+1) T^{3/2} e^{\delta_{VV}(i-k)}, \quad i \leq k,$$

$$\delta_{VV} = \frac{2.4}{\sqrt{T}}.$$

Формула для коэффициента  $k_{i,i-1}^{O_2}$  скорости VT-обмена при столкновении с молекулой  $O_2$  имеет вид

$$k_{i,i-1}^{O_2} = i k_{10}^{O_2} e^{\delta_{VT}(i-1)},$$

$$k_{10}^{O_2} = \frac{T}{1.8 \cdot 10^{12} \exp(122/T^{1/3}) (1 - \exp(-2273.7/T))},$$

$$\delta_{VT} = \frac{2.99}{\sqrt{T}}.$$

Для коэффициента  $k_{i,i-1}^O$  получено выражение

$$k_{i,i-1}^O = (3i-2) \frac{\varepsilon_1^{O_2} - \varepsilon_0^{O_2}}{0.124} \frac{7 \cdot 10^{-14}}{\exp(30/T^{1/3})},$$

где энергия первых двух колебательных уровней молекулы кислорода выражена в  $\text{см}^{-1}$ . Размерность всех вычисляемых здесь коэффициентов скорости энергообмена  $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ .

**6.1.2. Коэффициенты скорости диссоциации.** Скорость изменения заселенностей колебательных уровней молекул в результате диссоциации и рекомбинации определяется выражением

$$R_i^{\text{diss-rec}} = \sum_{d=\text{a, m}} n_d (k_{\text{rec}, i}^d n_{\text{a}}^2 - k_{i, \text{diss}}^d n_i). \quad (6.11)$$

Коэффициенты скорости диссоциации с разных колебательных уровней изучены значительно меньше, чем коэффициенты скорости переходов колебательной энергии. Наиболее часто используются две модели: лестничная модель, предполагающая диссоциацию только с последнего колебательного уровня (см., например, [75, 105, 104, 135]), и модель Тринора—Маррона [225], которая допускает диссоциацию с любого уровня.

Сначала рассмотрим лестничную модель, допускающую диссоциацию только с последнего уровня:

$$k_{i, \text{diss}}^d = \begin{cases} 0, & i < L, \\ k_{L, \text{diss}}^d, & i = L. \end{cases}$$

Тогда

$$R_i^{\text{diss-rec}} = 0, \quad i < L,$$

$$R_i^{\text{diss-rec}} = R_L^{\text{diss-rec}} = \sum_{d=\text{a, m}} n_d (k_{\text{rec}, L}^d n_{\text{a}}^2 - k_{L, \text{diss}}^d n_L), \quad i = L.$$

Скорость диссоциации определяется числом молекул, попадающих на последний уровень. Обычно вводится в рассмотрение псевдоуровень  $L'$ , лежащий несколько выше последнего уровня  $L$ , и предполагается, что диссоциация и рекомбинация происходят через этот уровень [105]. Учитывая только одноквантовые VT- и VV-переходы, имеем

$$R_L^{\text{diss-rec}} = \sum_{d=\text{a, m}} n_d (k_{\text{rec}, L}^d n_{\text{a}}^2 - k_{L, L+1}^d n_L) - n_L \sum_{i=0}^L k_{L, L+1}^{i, i-1} n_i.$$

Отсюда следует, что скорость диссоциации полностью определяется вероятностями переходов колебательной энергии  $k_{L, L+1}^d$  и  $k_{L, L+1}^{i, i-1}$ , а коэффициенты скорости диссоциации соответственно при столкновениях с молекулами или атомами, описываются следующими выражениями:

$$k_{L, \text{diss}}^{\text{m}} = k_{L, L+1}^{\text{m}} + \frac{1}{n_{\text{m}}} \sum_{i=0}^L k_{L, L+1}^{i, i-1} n_i, \quad (6.12)$$

$$k_{L, \text{diss}}^{\text{a}} = k_{L, L+1}^{\text{a}}, \quad (6.13)$$

$n_{\text{m}}$  — числовая плотность молекул.



Коэффициенты скорости рекомбинации  $k_{\text{rec}, i}^d$  связаны с коэффициентами  $k_{i, \text{diss}}^d$  соотношениями (2.76), которые в данном случае можно записать в виде

$$k_{\text{rec}, i}^d = k_{i, \text{diss}}^d K_i(T), \quad (6.14)$$

$$K_i(T) = \left( \frac{m_{\text{m}}}{m_{\text{a}}^2} \right)^{3/2} h^3 (2\pi kT)^{-3/2} Z^{\text{rot}} \exp \left( -\frac{\varepsilon_i - D}{kT} \right). \quad (6.15)$$

В случае лестничной модели диссоциации в этих соотношениях следует положить  $i = L$ .

Теперь рассмотрим случай, когда диссоциация происходит с любого колебательного уровня. Запишем коэффициент скорости диссоциации молекулы с уровня  $i$  в следующем виде:

$$k_{i, \text{diss}}^d = Z_i^d(T) k_{\text{diss}, \text{eq}}^d(T). \quad (6.16)$$

Здесь  $k_{\text{diss}, \text{eq}}^d(T)$  — осредненный с учетом термически равновесного однотемпературного больцмановского распределения коэффициент скорости диссоциации (4.17);  $Z_i^d$  — множитель, учитывающий неравновесность (фактор неравновесности). Фактор неравновесности можно найти с помощью модели Тринора—Маррона [225]. В данной работе вводится отношение

$$p_i^d = \frac{k_{i, \text{diss}}^d n_i}{k_{\text{diss}}^d n_{\text{m}}}, \quad (6.17)$$

имеющее смысл доли продиссоциировавших с  $i$ -го уровня молекул (в общем числе продиссоциировавших молекул). Суммарный коэффициент диссоциации в формуле (6.17) равен

$$k_{\text{diss}}^d = \frac{1}{n_{\text{m}}} \sum_i n_i k_{i, \text{diss}}^d. \quad (6.18)$$

В работе [225] предлагается следующее выражение для  $p_i^d$ :

$$p_i^d = C n_i \exp \left( -\frac{D - \varepsilon_i}{kU^d} \right) \exp \left( -\frac{D - \varepsilon_i}{kT} \right),$$

где  $C$  определяется из условия нормировки  $\sum_i p_i = 1$ ;  $U^d$  — параметр модели. Этот параметр имеет размерность температуры и характеризует убывание скорости диссоциации при уменьшении номера колебательного уровня. Обычно предполагают, что  $U^d$  не зависит от партнера по столкновению, следовательно,  $U^d = U$  и  $p_i^d = p_i$ .

Учитывая, что  $k_{i, \text{diss}}^d$  не зависит от  $n_i$ , можно записать

$$k_{i, \text{diss}}^d = k_{\text{diss}}^d \frac{p_i}{n_i/n_{\text{m}}} = k_{\text{diss}, \text{eq}}^d \frac{p_i^{\text{eq}}}{(n_i/n_{\text{m}})^{\text{eq}}}.$$

Отсюда получаем выражение для  $Z_i^d(T)$ :

$$Z_i^d(T) = Z_i(T, U) = \frac{Z^{\text{vibr}}(T)}{Z^{\text{vibr}}(-U)} \exp \left[ \frac{\varepsilon_i}{k} \left( \frac{1}{T} + \frac{1}{U} \right) \right], \quad (6.19)$$

$Z^{\text{vibr}}$  — равновесная колебательная статистическая сумма (3.19).

Итак, с помощью модели Тринора—Маррона поуровневый коэффициент скорости диссоциации  $k_{i, \text{diss}}^d$  может быть выражен через равновесный осредненный коэффициент  $k_{\text{diss}, \text{eq}}^d(T)$  и фактор неравновесности (6.19). Для вычисления  $k_{\text{diss}, \text{eq}}^d(T)$  может быть использован закон Аррениуса:

$$k_{\text{diss}, \text{eq}}^d = AT^n \exp \left( -\frac{D}{kT} \right), \quad (6.20)$$

коэффициенты  $A$  и  $n$  обычно получают на основе экспериментальных данных. Таблицы коэффициентов, входящих в формулу Аррениуса, для различных химических реакций можно найти в работах [86, 74, 43, 92, 247, 91].

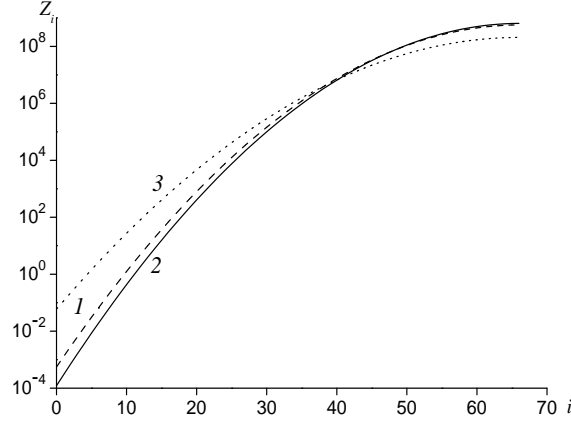


Рис. 6.2. Зависимость фактора неравновесности  $Z_i$  от  $i$  при  $T = 5000$  К.  
1 —  $U = D/(6k)$ ; 2 —  $U = 3T$ ; 3 —  $U = \infty$ .

Для практического использования модели Тринора—Маррона важно подобрать значения параметра  $U$  так, чтобы они обеспечивали хорошее согласие значений коэффициентов скорости диссоциации с экспериментальными данными либо с результатами расчетов по более точным моделям. Обычно в литературе используются следующие аппроксимации для  $U$ :  $U = \infty$ ,  $U = D/(6k)$ ,  $U = 3T$ . При  $U = \infty$  предполагается, что диссоциация происходит с равной вероятностью с любого колебательного уровня, другие значения параметра описывают предпочтительную диссоциацию с верхних уровней.

На рис. 6.2 приведена зависимость фактора неравновесности  $Z_i$  от номера колебательного уровня для молекул  $N_2$  при  $T = 5000$  К и разных значениях параметра  $U$ . Из сравнения результатов видно, что на нижних уровнях ( $i < 30$ )  $U = \infty$  дает несколько завышенные значения фактора неравновесности, на средних уровнях ( $30 < i < 50$ ) при всех значениях параметров имеем приблизительно одинаковые результаты, а при  $i > 50$  выбор  $U = \infty$  приводит к меньшим значениям  $Z_i$  по сравнению со случаями  $U = D/(6k)$  и  $U = 3T$ .

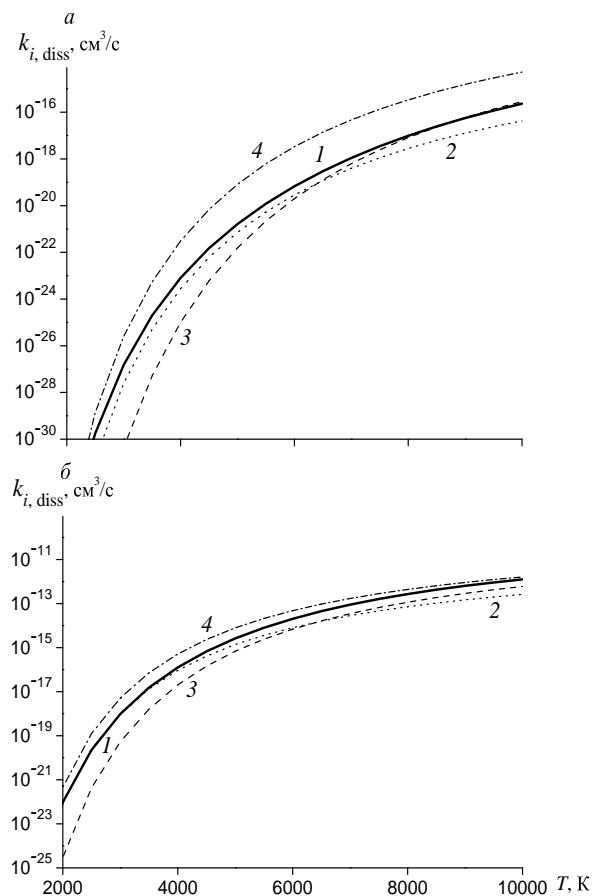


Рис. 6.3. Зависимость коэффициента скорости диссоциации  $k_{i,diss}^{N_2}$  от  $T$  при  $i = 0$  (а) и  $i = 20$  (б).  
1 — по результатам [162]; 2 —  $U = D/(6k)$ ; 3 —  $U = 3T$ ; 4 —  $U = \infty$ .

В работе [163] было проведено сравнение коэффициентов  $k_{i,diss}^d$ , полученных на основе модели Тринора—Маррона и траекторных рас-

четов [162], и даны рекомендации по оптимальному выбору параметра  $U$  для конкретной реакции. На рис. 6.3 приведены температурная зависимость поуровневых коэффициентов скорости диссоциации  $k_{i, \text{diss}}^{\text{N}_2}$  в смеси ( $\text{N}_2$ ,  $\text{N}$ ), рассчитанных при разных значениях параметра  $U$  для двух значений колебательного квантового числа:  $i = 0$  и  $i = 20$ , а также результаты траекторных расчетов  $k_{i, \text{diss}}$  [162]. Из сравнения результатов видно, что для низких колебательных уровней выбор параметра  $U = \infty$  приводит к существенно завышенным значениям  $k_{i, \text{diss}}$ , это подтверждает предположение о предпочтительной диссоциации с верхних колебательных уровней.

С ростом номера колебательного уровня при  $U = \infty$  получаем более реалистичные значения  $k_{i, \text{diss}}$  и при  $i > 40$  — лучшее совпадение с результатами траекторных расчетов. Значения параметра  $U = D/(6k)$  и  $U = 3T$  хорошо аппроксимируют  $k_{i, \text{diss}}$  на средних уровнях ( $20 < i < 40$ ), причем  $U = D/(6k)$  обеспечивает хорошее совпадение результатов для низких температур, а  $U = 3T$  — для высоких ( $T > 6000$  K).

Следует отметить, что в целом использование одного значения параметра  $U$  для любых значений  $i$  и  $T$  может привести к заметным ошибкам при расчете поуровневых коэффициентов скорости диссоциации. Выбор параметра должен определяться условиями задачи (диапазоном температур, основными каналами диссоциации и т. д.)

В некоторых работах [133, 104, 135] возможность диссоциации с любого уровня учитывается в рамках лестничной модели. Для этого предполагается, что переход в непрерывный спектр осуществляет благодаря многоквантовым переходам колебательной энергии. При такой постановке задачи авторы работы [133] пришли к заключению о предпочтительной диссоциации с низких колебательных уровней при высоких температурах газа. Этот эффект отмечается и в работе [273]. Однако подтверждение данного результата на основе более точных расчетов или экспериментов отсутствует.

Коэффициенты скорости бимолекулярных реакций, зависящие от колебательных уровней реагентов и продуктов реакций, исследованы еще меньше, чем коэффициенты скорости диссоциации. Теоретическое и экспериментальное исследование влияния колебательного возбуждения реагентов на скорости химических реакций было начато Дж. Полани [253]. Экспериментальные результаты получены также в [113]. Строгий теоретический подход требует, прежде всего, вычисления дифференциальных сечений столкновений, приводящих к химической перестройке молекул. Так, в работе [252] приведены результаты траекторных расчетов сечений и поуровневых коэффициентов скорости реакции  $\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$ . Исследование кинетики реакции  $\text{O}_2 + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{O}$  с учетом возбужденных состояний кислорода траек-

торным методом проведено в [173, 169, 172]. Эффект вращательной и колебательной энергии реагентов реакции  $\text{NO} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$  рассмотрен в [170, 171]. Вместе с тем систематический расчет сечений для различных реакций с учетом всех возбужденных уровней до сих пор не проводился, поскольку это связано с серьезными вычислительными сложностями. Трудность использования даже имеющихся результатов для некоторых переходов или реакций объясняется тем, что отсутствуют надежные аналитические аппроксимации зависимости поуровневых коэффициентов скорости реакций от внутренних энергий реагентов. Поэтому для коэффициентов скорости химических реакций часто используются модельные представления. В работах [194, 261] модель Тринора—Маррона обобщена для бимолекулярных реакций. Однако при таком обобщении увеличивается число произвольных эмпирических параметров, что уменьшает точность модели.

Разработка обоснованных теоретических методов для определения сечений неупругих химически реактивных столкновений и вычисление соответствующих поуровневых коэффициентов скорости реакций относятся к числу важных задач неравновесной кинетики.

## § 6.2. Квазистационарные приближения

В обобщенном многотемпературном приближении уравнения поуровневой кинетики невязкого нетеплопроводного газа (2.21) сводятся к уравнениям (3.39) для числовых плотностей химических компонентов и уравнениям (3.42) для чисел колебательных квантов в молекулах каждого химического сорта, зависящих от температуры газа  $T$  и фиктивных температур первого колебательного уровня  $T_1^c$ . Рассмотрим многотемпературные коэффициенты скорости химических реакций (3.92)–(3.94), входящие в уравнения химической кинетики (3.39). Эти коэффициенты зависят от температуры газа и колебательных температур первого уровня реагентов. Как видно из формул (3.92)–(3.94), в нулевом приближении многотемпературные коэффициенты скорости реакций получены из поуровневых после их осреднения по колебательной энергии реагентов с учетом обобщенного распределения Тринора.

Пренебрегая эффектами ангармоничности, находим многотемпературные коэффициенты скорости реакций, осредненные с учетом неравновесного бальцовского распределения с колебательными температурами реагентов (3.102)–(3.104).

В термически равновесной смеси коэффициенты скорости реакций зависят только от температуры газа и определяются формулами (4.15)–(4.17).

Рассмотрим, как и ранее, бинарную смесь ( $A_2$ ,  $A$ ) с диссоциацией и рекомбинацией. В этом случае уравнения неравновесной многотемпе-

ратурной кинетики в потоке невязкого нетеплопроводного газа (3.39), (3.42) принимают вид

$$\frac{dn_m}{dt} + n_m \nabla \cdot \mathbf{v} = R^{\text{diss-rec}}, \quad (6.21)$$

$$\frac{dn_a}{dt} + n_a \nabla \cdot \mathbf{v} = -2R^{\text{diss-rec}}, \quad (6.22)$$

$$\rho_m \frac{dW}{dt} = R^w - m_m W R^{\text{diss-rec}}. \quad (6.23)$$

Правые части уравнений (6.21), (6.22) получают из (6.1) суммированием по уровням колебательной энергии (при этом учитывается, что  $\sum_i R_i^{\text{vibr}} = 0$ ):

$$R^{\text{diss-rec}} = \sum_i R_i^{\text{diss-rec}} = \sum_{d=a, m} n_d (k_{\text{rec}}^d n_a^2 - k_{\text{diss}}^d n_m).$$

Осредненные коэффициенты скорости диссоциации и рекомбинации даются формулами

$$k_{\text{diss}}^d(T, T_1) = \frac{1}{n_m} \sum_i k_{i, \text{diss}}^d(T) n_i, \quad (6.24)$$

$$k_{\text{rec}}^d(T) = \sum_i k_{i, \text{rec}}^d(T). \quad (6.25)$$

Правые части уравнений (6.23) имеют вид

$$R^w = R^{w, \text{VT}} + R^{w, \text{diss-rec}}.$$

В рассматриваемой бинарной смеси  $VV_2$ -обмен отсутствует. Поскольку одновременный  $TRV$ -обмен поступательной, вращательной и колебательной энергией менее вероятен, чем  $VT$ -обмен, а при  $VV_1$ -обмене число колебательных квантов сохраняется, то изменение числа квантов в результате переходов колебательной энергии определяется только  $VT$ -обменом.

Вычислить член  $R^{w, \text{VT}}$  можно двумя способами, в первую очередь, используя выражение (6.3) для  $R_i^{\text{VT}}$ :

$$R^{w, \text{VT}} = \sum_i i R_i^{\text{VT}}.$$

В этом случае необходимо знание поуровневых коэффициентов скорости  $VT$ -переходов. Другой способ вычисления  $R^{w, \text{VT}}$  состоит в том, чтобы связать эту величину с измеряемым экспериментально време-

нем VT-релаксации с помощью формулы, аналогичной формуле (3.128):

$$\frac{1}{\tau_{VT}} = \frac{R^{w, VT}}{\rho_m (W^{eq} - W)}.$$

Экспериментальные данные, касающиеся времени колебательной релаксации в разных газах, приводятся во многих источниках, например, в [233, 86, 25, 247, 91].

Изменение числа квантов вследствие химических реакций описывается формулой

$$R^{w, \text{diss-rec}} = \sum_i i R_i^{\text{diss-rec}},$$

где выражение для  $R_i^{\text{diss-rec}}$  определяется соотношением (6.11).

Запишем выражения для осредненных коэффициентов скорости диссоциации и рекомбинации в случае лестничной модели и модели Тринора—Маррона. Для наиболее простой лестничной модели, в которой диссоциация происходит только с последнего уровня  $L$ , правая часть уравнения (6.21) имеет вид

$$R^{\text{diss-rec}} = R_L^{\text{diss-rec}} = \sum_{d=a, m} n_d (k_{\text{rec}, L}^d n_a^2 - k_{L, \text{diss}}^d n_L),$$

коэффициенты  $k_{L, \text{diss}}^d$ ,  $k_{\text{rec}, L}^d$  вычисляются по формулам (6.12)–(6.14).

Член  $R^{w, \text{diss-rec}}$ , описывающий изменение числа квантов вследствие диссоциации и рекомбинации, в случае лестничной модели выражается равенством

$$R^{w, \text{diss-rec}} = L R_L^{\text{diss-rec}}.$$

Допуская диссоциацию с любого колебательного уровня и подставляя в формулу (6.24) выражение (6.16) для поуровневых коэффициентов  $k_{i, \text{diss}}^d$ , имеем

$$k_{\text{diss}}^d = \frac{k_{\text{diss}, \text{eq}}^d}{n_m} \sum_i n_i Z_i(T, U). \quad (6.26)$$

Учитывая связь (6.14) между поуровневыми коэффициентами диссоциации и рекомбинации, а также соотношения (6.16) и (6.25), можно получить выражение для  $k_{\text{rec}}^d$ :

$$k_{\text{rec}}^d = k_{\text{diss}, \text{eq}}^d \sum_i K_i(T) Z_i(T, U),$$

коэффициенты  $K_i(T)$  определяются по формуле (6.15). Подставляя в последние формулы выражение (6.19) для неравновесного фактора  $Z_i$ , найденное для модели Тринора—Маррона, и распределение Тринора (3.14) в формулу (6.26), приходим к формулам для осредненных

коэффициентов скорости диссоциации и рекомбинации в двухтемпературном приближении:

$$k_{\text{diss}}^d(T, T_1) = \frac{k_{\text{diss, eq}}^d Z^{\text{vibr}}(T)}{Z^{\text{vibr}}(-U) Z^{\text{vibr}}(T, T_1)} \sum_i s_i \exp \left[ \frac{i\varepsilon_1}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) + \frac{\varepsilon_i}{kU} \right],$$

$$k_{\text{rec}}^d(T) = k_{\text{diss, eq}}^d h^3 (2\pi kT)^{-3/2} \frac{Z^{\text{rot}}(T) Z^{\text{vibr}}(T)}{Z^{\text{vibr}}(-U)} \left( \frac{m_{\text{m}}}{m_{\text{a}}^2} \right)^{3/2} \times$$

$$\times \exp \left( \frac{D}{kT} \right) \sum_i \exp \left( \frac{\varepsilon_i}{kU} \right).$$

Равновесные колебательные статистические суммы  $Z^{\text{vibr}}(T)$  и  $Z^{\text{vibr}}(-U)$  вычисляем по формуле (3.19), а неравновесные статистические суммы  $Z^{\text{vibr}}(T, T_1)$  — по формуле (3.13).

В большинстве работ (см. [225, 84, 91]) многотемпературный коэффициент диссоциации  $k_{\text{diss}}^d$  связывают с равновесным осредненным коэффициентом  $k_{\text{diss, eq}}^d$ , вводя вместо поуровневого фактора неравновесности  $Z_i(T, U)$  двухтемпературный фактор  $Z(T, T_1, U)$ :

$$k_{\text{diss}}^d = Z(T, T_1, U) k_{\text{diss, eq}}^d(T). \quad (6.27)$$

Учитывая определение осредненного коэффициента скорости диссоциации (6.18) и формулу (6.16), можно видеть, что

$$Z(T, T_1, U) = \frac{1}{n_{\text{m}}} \sum_i n_i Z_i(T, U).$$

В нашем случае величина  $Z$  выражается равенством

$$Z(T, T_1, U) = \frac{Z^{\text{vibr}}(T)}{Z^{\text{vibr}}(-U) Z^{\text{vibr}}(T, T_1)} \sum_i s_i \exp \left[ \frac{i\varepsilon_1}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) + \frac{\varepsilon_i}{kU} \right]. \quad (6.28)$$

Для модели гармонического осциллятора фактор неравновесности зависит от колебательной температуры  $T_{\text{v}}$  и вычисляется по формуле, следующей из (6.28):

$$Z(T, T_{\text{v}}, U) = \frac{Z^{\text{vibr}}(T) Z^{\text{vibr}}(T_{\text{f}})}{Z^{\text{vibr}}(-U) Z^{\text{vibr}}(T_{\text{v}})}, \quad (6.29)$$

где фиктивная температура  $T_{\text{f}}$  определяется следующим образом:

$$T_{\text{f}} = \left( \frac{1}{T_{\text{v}}} - \frac{1}{T} - \frac{1}{U} \right)^{-1},$$

а статистические суммы вычисляются по формуле (3.19). В такой форме двухтемпературный фактор неравновесности был впервые получен в работе [225]. В работе [146] найдено выражение для  $Z(T, T_{\text{v}}, U)$  в



случае, когда имеет место сильнонеравновесное распределение (3.115), совпадающее с триноровским лишь на нижних уровнях.

На рис. 6.4 представлена зависимость от температуры фактора неравновесности  $Z(T, T_1, U)$  для молекул азота при фиксированных значениях колебательной температуры. Фактор неравновесности вы-

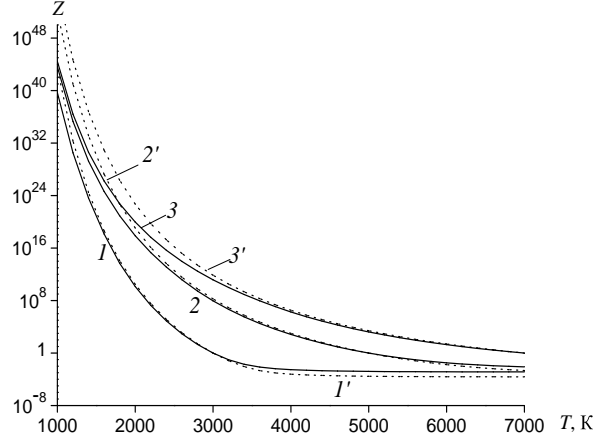


Рис. 6.4. Зависимость фактора неравновесности  $Z$  от  $T$  при фиксированной температуре  $T_1$  для  $N_2$  ( $U = D/(6k)$ ). Сплошные линии — для ангармонического осциллятора, штриховые — для гармонического.  
1, 1' —  $T_1 = 3000$ ; 2, 2' —  $T_1 = 5000$ ; 3, 3' —  $T_1 = 7000$  К.

числялся для моделей ангармонического (6.28) и гармонического (6.29) осцилляторов. Видно, что при небольших отклонениях от равновесия ( $T_1/T \sim 1$ ) обе модели позволяют получить близкие результаты, а при существенном отличии  $T_1/T$  от единицы значения  $Z$  для ангармонического и гармонического осцилляторов могут заметно различаться. В частности, для выбранной модели диссоциации неравновесный фактор и коэффициент скорости диссоциации гармонических осцилляторов при  $T_1/T > 1$  превосходят соответственно  $Z$  и  $k_{\text{diss}}^d$  ангармонических осцилляторов, а при  $T_1/T < 1$  использование модели гармонического осциллятора приводит к меньшим значениям  $Z$  и  $k_{\text{diss}}^d$ , чем при учете ангармоничности.

С учетом определения (6.27) фактора  $Z(T, T_1, U)$  можно выписать окончательное выражение для правой части уравнений химической кинетики (6.21), (6.22), удобное для практических вычислений:

$$R^{\text{diss-rec}} = Z(T, T_1, U) \sum_{d=\text{a, m}} k_{\text{diss, eq}}^d n_d (n_a^2 F_{\text{rec}} - n_m). \quad (6.30)$$

Функция  $F_{\text{rec}}$  имеет вид

$$F_{\text{rec}}(T, T_1, U) = Z^{\text{vibr}}(T, T_1) \frac{\sum_i K_i(T) \exp \left[ \frac{\varepsilon_i}{k} \left( \frac{1}{T} + \frac{1}{U} \right) \right]}{\sum_i s_i \exp \left[ \frac{i\varepsilon_1}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) + \frac{\varepsilon_i}{kU} \right]}. \quad (6.31)$$

Рассмотрим правые части уравнения для числа колебательных квантов (6.23). Изменение среднего числа колебательных квантов в системе в результате диссоциации и рекомбинации  $R^{\text{w}, \text{diss-rec}}$ , учитывая распределение Тринора (3.14), выражения (6.16) и (6.19) для коэффициента скорости диссоциации  $k_{i, \text{diss}}^d$  и фактора неравновесности  $Z_i$ , а также формулу (6.27) для многотемпературного коэффициента скорости диссоциации, можно записать в виде, схожем с видом (6.30):

$$\begin{aligned} R^{\text{w}, \text{diss-rec}} &= Z(T, T_1, U) \sum_{d=\text{a}, \text{m}} k_{\text{diss}, \text{eq}}^d n_d (n_{\text{a}}^2 G_{\text{rec}} - n_{\text{m}} G_{\text{diss}}) = \\ &= R^{\text{w}, \text{rec}} + R^{\text{w}, \text{diss}}. \end{aligned} \quad (6.32)$$

Функции  $G_{\text{diss}}$  и  $G_{\text{rec}}$  задаются соотношениями

$$G_{\text{diss}}(T, T_1, U) = \frac{\sum_i i s_i \exp \left[ \frac{i\varepsilon_1}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) + \frac{\varepsilon_i}{kU} \right]}{\sum_i s_i \exp \left[ \frac{i\varepsilon_1}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) + \frac{\varepsilon_i}{kU} \right]}, \quad (6.33)$$

$$G_{\text{rec}}(T, T_1, U) = Z^{\text{vibr}}(T, T_1) \frac{\sum_i i K_i(T) \exp \left[ \frac{\varepsilon_i}{k} \left( \frac{1}{T} + \frac{1}{U} \right) \right]}{\sum_i s_i \exp \left[ \frac{i\varepsilon_1}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) + \frac{\varepsilon_i}{kU} \right]}. \quad (6.34)$$

Выражение для  $R^{\text{w}, \text{rec}}$  можно записать в более простом виде, подставив выражения (6.28) и (6.34) для  $Z$  и  $G_{\text{rec}}$  в формулу (6.32):

$$R^{\text{w}, \text{rec}}(T, U) = \frac{Z^{\text{vibr}}(T)}{Z^{\text{vibr}}(-U)} \sum_i i K_i(T) \exp \left[ \frac{\varepsilon_i}{k} \left( \frac{1}{T} + \frac{1}{U} \right) \right]. \quad (6.35)$$

Из этого выражения видно, что скорость изменения числа колебательных квантов вследствие рекомбинации  $R^{\text{w}, \text{rec}}$  не зависит от колебательной температуры  $T_1$ .

Таким образом, все релаксационные члены в двухтемпературном приближении выражены через равновесные коэффициенты скорости диссоциации  $k_{\text{diss}, \text{eq}}^d(T)$ , двухтемпературный фактор неравновесности

$Z(T, T_1, U)$  и функции  $F_{\text{rec}}(T, T_1, U)$ ,  $G_{\text{diss}}(T, T_1, U)$  и  $G_{\text{rec}}(T, T_1, U)$ , определяемые формулами (6.28), (6.31), (6.33) и (6.34) (или с помощью формулы (6.35) для  $R^{\text{w,rec}}$ ).

В случае модели гармонического осциллятора  $G_{\text{diss}}$  имеет вид

$$G_{\text{diss}}(T, T_v, U) = \frac{1}{Z^{\text{vibr}}(T_f)} \sum_i i s_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT_f}\right)$$

и зависит от  $T$  и  $T_v$ .

В заключение отметим, что через осредненный фактор неравновесности может быть выражено отношение коэффициентов скорости диссоциации и рекомбинации  $K_{\text{rec-diss}}$  в неравновесных условиях. Введем осредненный фактор неравновесности  $Z$ , учитывая определения поуровневого фактора  $Z_i(T)$  (6.16) и осредненного коэффициента диссоциации  $k_{\text{diss}}^d$  (6.18):

$$Z = \frac{k_{\text{diss}}^d}{k_{\text{diss,eq}}^d(T)} = \sum_i \frac{n_i}{n_m} Z_i(T).$$

С помощью этого соотношения легко вычислить величину

$$K_{\text{rec-diss}} = \frac{k_{\text{rec}}^d}{k_{\text{diss}}^d} = \frac{1}{Z} K_{\text{rec-diss}}^{\text{eq}}(T),$$

где  $K_{\text{rec-diss}}^{\text{eq}}(T)$  — отношение коэффициентов скорости диссоциации и рекомбинации в термически равновесном газе. Вычисляя значения  $Z$  на основе поуровневых или квазистационарных распределений  $n_i/n$  для разных моделей диссоциации, можно найти величину  $K_{\text{rec-diss}}$  в термически неравновесных условиях и оценить ее отклонение от константы равновесия.

Вопрос о связи коэффициентов скорости диссоциации и рекомбинации в неравновесном газе обсуждается во многих работах. Отметим работы [77, 78], в которых в рамках линейной неравновесной термодинамики проведено обобщение закона действующих масс в двухтемпературном газе. В частности, подчеркивается, что в условиях стационарного состояния вблизи равновесия коэффициент скорости рекомбинации может зависеть не только от температуры газа, но и от колебательной температуры (по-видимому, при сравнимых временах установления колебательной температуры и процессов диссоциации-рекомбинации).

### § 6.3. Первое приближение метода Энскога—Чепмена

В этом параграфе мы выведем расчетные формулы для коэффициентов скорости медленных процессов в поуровневом приближении на основе функций распределения первого порядка. Для этого использу-

ем выражения, найденные в § 2.5, и решения линейных интегральных уравнений, рассмотренных в главе 5.

В поуровневом приближении получены формулы (2.59), (2.61) и (2.62) для коэффициентов скорости переходов колебательной энергии и формулы (2.64), (2.66), (2.67), (2.69), (2.70), (2.72), (2.73) для коэффициентов скорости реакций в первом приближении. Эти формулы содержат коэффициенты  $k_\gamma^{(1)}(n_{ci}, T)$ ,  $k_\gamma^{(2)}(n_{ci}, T)$ , определяемые функциями  $F_{cij}$ ,  $G_{cij}$ , которые удовлетворяют линейным интегральным уравнениям (2.34), (2.35). Заметим, что, как было показано ранее, с помощью функции  $F_{cij}$  находится коэффициент объемной вязкости, а функции  $F_{cij}$  и  $G_{cij}$  определяют релаксационное давление (см. формулы (2.44)). Решение уравнений (2.34), (2.35) и сведение этих уравнений к линейным алгебраическим уравнением рассмотрено в главе 5. Так, функции  $F_{cij}$  и  $G_{cij}$  представляются в виде рядов (5.5) и (5.6) по полиномам Сонина и Вальдмана—Трубенбаха от скорости и вращательной энергии. Для коэффициентов  $f_{ci,rp}$  рядов (5.5) получены алгебраические уравнения (5.21), (5.23), а для коэффициентов  $g_{ci,rp}$  рядов (5.6) — уравнения (5.25), (5.27). Как показано в § 5.1, 5.3, системы уравнений для  $f_{ci,rp}$  и  $g_{ci,rp}$  имеют одни и те же коэффициенты  $\beta_{rr'pp'}^{cidk}$  и различаются только свободными членами. Упрощенные выражения для коэффициентов  $\beta_{rr'pp'}^{cidk}$  даются формулами (5.77)–(5.82).

Подставляя разложения (5.5) и (5.6) в формулы (2.61), (2.62), (2.66), (2.67), (2.69), (2.70), (2.72), (2.73), выражаем коэффициенты  $k_\gamma^{(1)}$ ,  $k_\gamma^{(2)}$  при разных  $\gamma$  через величины  $f_{ci,rp}$  и  $g_{ci,rp}$  и интегралы, получаемые в результате осреднения сечений неупругого взаимодействия.

Запишем выражения для коэффициентов  $k_{c,ii'}^{d, kk'(1)}$  скорости переходов колебательной энергии:

$$k_{c,ii'}^{d, kk'(1)} = \sum_{rp} g_{ci,rp} \sum_{jlj'l'} \int \frac{f_{cij}^{(0)}}{n_{ci}} \frac{f_{dkl}^{(0)}}{n_{kl}} Q_{cij}^{rp} g \sigma_{cd,ijkl}^{i'j'k'l'} d^2\Omega d\mathbf{u}_c d\mathbf{u}_d +$$

$$+ \sum_{rp} g_{dk,rp} \sum_{jlj'l'} \int \frac{f_{cij}^{(0)}}{n_{ci}} \frac{f_{dkl}^{(0)}}{n_{kl}} Q_{dkl}^{rp} g \sigma_{cd,ijkl}^{i'j'k'l'} d^2\Omega d\mathbf{u}_c d\mathbf{u}_d, \quad (6.36)$$

где функции  $Q_{cij}^{rp}$  вводятся соотношениями (5.22). Эти формулы упрощаются, если в разложении (5.6) сохранить только члены нулевого и первого порядка:  $p = r = 0$ ,  $p = 0$ ,  $r = 1$  и  $p = 1$ ,  $r = 0$ . Коэффициенты  $g_{ci,rp}$  ищутся по упрощенным уравнениям (5.28). Для получения коэффициентов  $k_{c,ii'}^{d, kk'(2)}$  в формуле (6.36) величины  $g_{ci,rp}$  следует заменить на  $f_{ci,rp}$ . Выражения для остальных коэффициентов  $k_\gamma^{(1)}$  и  $k_\gamma^{(2)}$  имеют аналогичный вид.

Интегралы, входящие в (6.36), можно выразить через  $\Omega$ -интегралы от сечений неупругих столкновений с переходами колебательной энергии и химическими реакциями.

Введем в рассмотрение обобщенный оператор осреднения, аналогичный (5.55), но в отличие от него содержащий сечения медленных неупругих процессов:

$$\langle F \rangle_{cids}^\alpha = \left( \frac{kT}{2\pi m_{cd}} \right)^{1/2} \sum_{jlj'l'} \frac{s_j^{ci} s_l^{dk}}{Z_{ci}^{\text{rot}} Z_{dk}^{\text{rot}}} \int F \gamma^3 \exp(-\gamma^2 - \mathcal{E}_j^{ci} - \mathcal{E}_l^{dk}) \times \\ \times \sigma^\alpha d^2 \Omega d\gamma. \quad (6.37)$$

Сечения  $\sigma^\alpha$  в формуле (6.37) зависят от изучаемого процесса. Так, для наиболее вероятных столкновений (при  $\alpha = \text{gar}$ )  $\sigma^{(\alpha)} = \sigma_{cd,ijkl}^{j'l'}$ , для переходов колебательной энергии ( $\alpha = \text{vibr}$ ) —  $\sigma^{(\alpha)} = \sigma_{cd,ijkl}^{i'j'k'l'}$  и т. д. В результате интегралы в выражении (6.36) можно выразить через интегралы вида

$$\tilde{\Omega}_{cids}^{\text{vibr}(r,p)} = \langle \gamma^{2r} (\mathcal{E}_j^{ci})^p \rangle_{cids}^{\text{vibr}}.$$

Заметим, что  $\tilde{\Omega}_{cids}^{\text{vibr}(0,0)} = k_{c,ii'}^{d,kk'(0)}$ .

Учитывая упрощения, рассмотренные в § 5.3, находим окончательное выражение для  $k_{c,ii'}^{d,kk'(1)}$ :

$$k_{c,ii'}^{d,kk'(1)} = \frac{m_d g_{ci,10} + m_c g_{dk,10}}{m_c + m_d} \left( \frac{3}{2} k_{c,ii'}^{d,kk'(0)} - \langle \gamma^2 \rangle_{cids}^{\text{vibr}} \right) - \\ - \frac{g_{dk,01} m_c E_{\text{rot},ci} + g_{ci,01} m_d E_{\text{rot},dk}}{kT} k_{c,ii'}^{d,kk'(0)} + \\ + g_{ci,01} \langle \mathcal{E}_j^{ci} \rangle_{cids}^{\text{vibr}} + g_{dk,01} \langle \mathcal{E}_l^{dk} \rangle_{dkci}^{\text{vibr}}.$$

Поуровневые коэффициенты скорости остальных процессов записываются аналогично и содержат сечения соответствующих неупругих переходов.

С целью получения расчетных формул для многотемпературных и однотемпературных коэффициентов скорости реакций в первом приближении может быть использован тот же подход. Обращаясь к формулам (3.89) и подставляя в формулы (3.96), (3.97) разложения функций  $F_{cij}$  и  $G_{cij}$  по тройным системам ортогональных полиномов (5.45) и (5.47), используемым в многотемпературном приближении, можно выразить коэффициенты  $k_{cd}^{c'd'(1)}$ ,  $k_{cd}^{c'd'(2)}$ ,  $k_{c,\text{diss}}^{d(1)}$ ,  $k_{c,\text{diss}}^{d(2)}$  через коэффициенты  $g_{c,rpqr}$ ,  $f_{c,rpqr}$  и интегралы, содержащие сечения столкновений с химическими реакциями. Выражения для этих интегралов можно получить, вводя обобщенный оператор осреднения с неравновесным колебательным распределением, аналогичный (5.83) и содержащий сечения химически реактивных столкновений.

В однотемпературном приближении с целью получения формул для коэффициентов  $k_{cd}^{c'd'(1)}$ ,  $k_{cd}^{c'd'(2)}$ ,  $k_{c,diss}^{d(1)}$ ,  $k_{c,diss}^{d(2)}$  следует использовать разложения (5.51) и (5.52) по двойным системам полиномов, а также вводить оператор осреднения с учетом равновесного больцмановского распределения по колебательным уровням, аналогичный оператору (5.93) и содержащий сечения только реактивных столкновений.

Как уже отмечалось, уравнения неравновесной кинетики в потоке реагирующего газа, полученные в первом приближении обобщенного метода Энского—Чепмена (в поуровневом, многотемпературном или однотемпературном приближениях), содержат добавки к коэффициентам скорости медленных процессов. Однако в большинстве практических расчетов при интегрировании уравнений динамики вязких теплопроводных газов совместно с уравнениями кинетики в последних учитываются коэффициенты скорости реакций, вычисленные по функции распределения нулевого приближения. На настоящий момент не существует достаточного количества данных по расчету коэффициентов скорости реакций в первом приближении, позволивших бы сделать обоснованный вывод о важности их учета при интегрировании полной системы уравнений вязкого газа. Асимптотические оценки показывают, что, например, в приближении пограничного слоя вклад этих коэффициентов мал. В общем случае не представляется возможным сделать такое заключение, поэтому вычисление коэффициентов скорости реакций первого приближения в различных неравновесных потоках остается важной задачей химической кинетики.

## *Глава 7*

# **Поуровневая кинетика и ее влияние на процессы переноса за сильными ударными волнами**

Главы 7–9 посвящены приложению развитой ранее кинетической теории процессов переноса и релаксации к некоторым задачам неравновесной газодинамики. В настоящей главе рассматриваются течения в релаксационной зоне за ударными волнами, возникающими в гиперзвуковом потоке газа. Быстрое сжатие газа внутри тонкого фронта ударной волны на расстоянии порядка нескольких длин свободного пробега молекул приводит к резкому скачку температуры, который происходит практически без изменения состава газа и распределений молекул по колебательным уровням вследствие существенной разницы между временами релаксации. После этого в релаксационной зоне за фронтом ударной волны, длина которой составляет многие десятки и сотни длин свободных пробегов, происходят возбуждение колебательных степеней свободы, химические реакции и в результате релаксационных процессов устанавливается полное термическое и химическое равновесие. Состояние газа в невозмущенном потоке перед ударной волной обычно предполагается равновесным, и тогда в результате прохождения газа через ударную волну и релаксационную зону происходит переход из одного равновесного состояния в другое. Колебательная и химическая релаксация за ударной волной протекает на фоне равновесного или слабонеравновесного распределения по поступательным и вращательным степеням свободы, установившегося внутри фронта волны. Предположение о сохранении максвелловского распределения по скоростям соответствует эйлеровскому приближению невязкого нетеплопроводного газа. Учет отклонений от максвелловского распределения дает возможность исследовать процессы диссипации в неравновесном газе.

В этой главе на основе моделей поуровневой, многотемпературной и одготемпературной кинетики будут рассмотрены неравновесные

распределения, макропараметры газа и его диссипативные свойства за сильными ударными волнами в бинарной смеси  $A_2/A$  и в воздухе.

### § 7.1. Поуровневая кинетика в газе с диссоциацией и рекомбинацией

Рассмотрим детальную колебательную и химическую кинетику за плоской ударной волной на основе уравнений (2.21)–(2.23), полученных в нулевом приближении метода Энского—Чепмена, что соответствует максвелл-больцмановскому распределению по поступательным и вращательным степеням свободы и сильной колебательной и химической неравновесности. Поток предполагается одномерным и стационарным. При этом система уравнений (2.21)–(2.23) значительно упрощается, уравнения сохранения интегрируются в квадратурах, а уравнения кинетики представляют собой обыкновенные дифференциальные уравнения. Так же, как в § 6.1, рассмотрим течение бинарной смеси двухатомного газа  $A_2$  и атомов  $A$  с реакциями диссоциации, рекомбинации и TV- и VV-переходами колебательной энергии. При сделанных предположениях система уравнений для заселенностей колебательных уровней  $n_i$ , числовых плотностей атомов  $n_a$ , макроскопической скорости  $\mathbf{v}$  и температуры  $T$  имеет вид

$$\frac{d(vn_i)}{dx} = R_i^{\text{vibr}} + R_i^{\text{diss-rec}}, \quad i = 0, \dots, L, \quad (7.1)$$

$$\frac{d(vn_a)}{dx} = -2 \sum_i R_i^{\text{diss-rec}}, \quad (7.2)$$

$$\rho_0 v_0 = \rho v, \quad (7.3)$$

$$\rho_0 v_0^2 + p_0 = \rho v^2 + p, \quad (7.4)$$

$$h_0 + \frac{v_0^2}{2} = h + \frac{v^2}{2}, \quad (7.5)$$

где  $x$  — расстояние от фронта ударной волны. Индексом “0” обозначаем параметры в набегающем потоке, энтальпия единицы массы  $h$  равна

$$h = h_m Y_m + h_a Y_a, \quad (7.6)$$

$Y_m = \rho_m / \rho$ ,  $Y_a = \rho_a / \rho$  — массовые доли молекул и атомов,

$$h_a = \frac{5}{2} \hat{R}_a T + \frac{\varepsilon_a}{m_a}, \quad h_m = \frac{7}{2} \hat{R}_m T + E^{\text{vibr}} + \frac{\varepsilon_m}{m_m},$$

$$E^{\text{vibr}} = \frac{1}{\rho_m} \sum \varepsilon_i n_i.$$



Правые части уравнений (7.1), (7.2) имеют вид (6.2), (6.3), (6.11) и содержат поуровневые коэффициенты скорости различных переходов колебательной энергии, диссоциации и рекомбинации.

Распределение в набегающем потоке считается больцмановским с заданной температурой газа  $T_0$ . Влияние неравновесных распределений по уровням колебательной энергии перед фронтом волны на кинетику в релаксационной зоне обсуждалось в [40, 206, 76]. Далее приводятся результаты, полученные при численном решении системы уравнений (7.1)–(7.5) для смеси  $N_2/N$  при следующих условиях в невозмущенном потоке:  $T_0 = 293$  К,  $p_0 = 100$  Па,  $M_0 = 15$ . Спектр колебательной энергии моделировался осциллятором Морзе, вероятности колебательных переходов вычислялись на основе SSH-теории, обобщенной для ангармонических осцилляторов [25, 23], для описания диссоциации использовалась модель Тринора–Маррона с разными значениями параметра  $U$  и параметров  $A$ ,  $n$  в формуле Аррениуса (6.20). Расчет заселенностей колебательных уровней и макропараметров течения проводился в трех приближениях: поуровневом, двухтемпературном и одготемпературном. В двухтемпературном приближе-

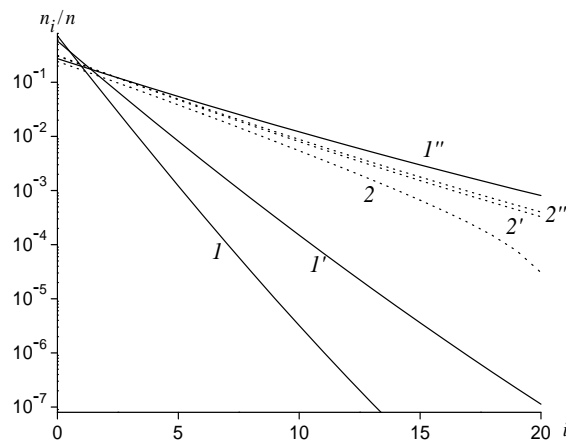


Рис. 7.1. Заселенности колебательных уровней.  
 $I$ ,  $2$  — поуровневое;  $I'$ ,  $2'$  — двухтемпературное;  $I''$ ,  $2''$  — одготемпературное приближения. Сплошные линии —  $x = 0.03$ , пунктирные —  $x = 0.8$  см.

нии вместо уравнений (7.1) интегрировались уравнения для числовой плотности и температуры первого колебательного уровня  $T_1$  молекул  $N_2$ , а в одготемпературном приближении решалась система уравнений термически равновесного газа. Квазистационарные колебательные распределения на разных расстояниях от фронта ударной волны вычислялись по найденным значениям макропараметров.

На рис. 7.1 отражена зависимость безразмерных (отнесенных к  $n$ ) заселенностей колебательных уровней  $n_i$  от  $i$  на разном расстоянии от фронта волны, вычисленных по трем моделям. На рисунке видно заметное различие колебательных распределений, полученных в трех приближениях, вблизи фронта волны, где квазистационарное распределение еще не установилось. Двухтемпературное и одностемпературное приближения дают завышенные значения заселенностей колебательных уровней в узкой области сразу за фронтом. По мере удаления от фронта это различие уменьшается.

На рис. 7.2 представлено изменение температуры газа, рассчитанной в трех указанных приближениях, в зависимости от расстояния от фронта ударной волны. Одностемпературная и двухтемпературная

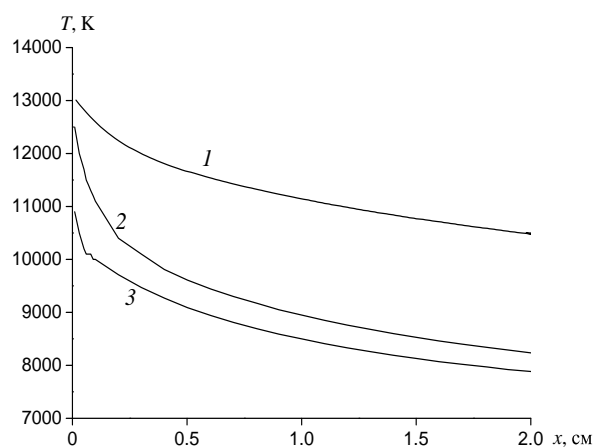


Рис. 7.2. Зависимость температуры  $T$  за фронтом ударной волны от  $x$ .

1—3 — поуровневое, двухтемпературное и одностемпературное приближения соответственно.

модели приводят к недооценке газовой температуры, так как предполагают существование квазистационарных распределений сразу за фронтом волны и не учитывают процесс колебательного возбуждения в самом начале релаксационной зоны.

Влияние модели диссоциации на заселенности колебательных уровней видно на рис. 7.3, где сравнивается заселенность десятого уровня при разных значениях параметров  $U$ ,  $A$ ,  $n$ , а также для лестничной модели. Рассмотрены значения  $U = D/(6k)$ ,  $U = 3T$ ,  $U = \infty$ , параметры в формуле Аррениуса взяты из работ [195, 84] и [92]. Можно отметить заметное различие колебательных распределений и макропараметров, вычисленных на основе модели лестничной диссоциации и модели Тринора—Маррона.

На рис. 7.4 сравниваются числовые плотности атомов азота, полученные в трех приближениях. Видно, что однотемпературное приближение не описывает задержку диссоциации непосредственно за фронтом ударной волны. Кроме того, оба квазистационарных приближения дают завышенную степень диссоциации вблизи фронта.

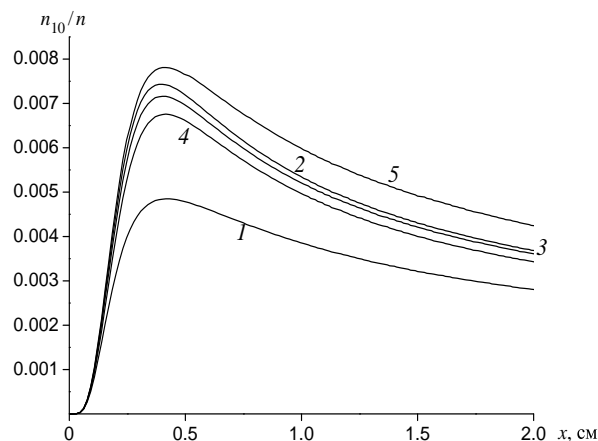


Рис. 7.3. Зависимость заселенности 10-го уровня от  $x$ .  
 1 —  $U = D/(6k)$  (параметры  $A$ ,  $n$  взяты из [195]); 2 —  $U = D/(6k)$ ; 3 —  $U = 3T$ ; 4 —  $U = \infty$  (для 2-4 параметры  $A$ ,  $n$  взяты из [92]); 5 — лестничная модель.

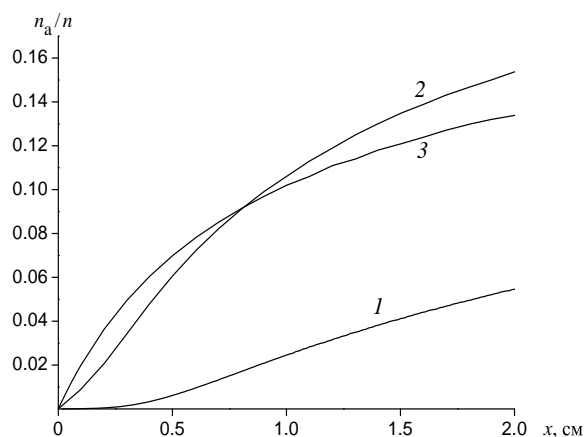


Рис. 7.4. Зависимость молярной доли атомов  $n_a/n$  за фронтом ударной волны от  $x$ .  
 1-3 — поуровневое, двухтемпературное и однотемпературное приближения соответственно.

На основе распределений за ударной волной, найденных в поуровневом, двухтемпературном и однотемпературном приближениях, были

вычислены значения осредненного коэффициента скорости диссоциации  $k_{\text{diss}}^{\text{N}_2}$ . Для этого в первых двух случаях использовалась формула (6.18), в которую подставлялись соответственно значения заселенностей колебательных уровней, найденные в поуровневом и двухтемпературном приближениях, а также значения  $n_m$  и  $T$  в разных точках за ударной волной. Коэффициент скорости диссоциации в однотемпературном приближении вычислялся по формуле Аррениуса (6.20). Результаты приведены на рис. 7.5. Очевидно, что однотемпературное

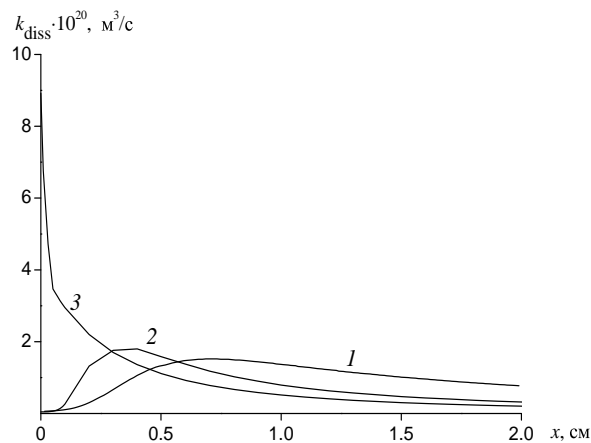


Рис. 7.5. Зависимость осредненного коэффициента скорости диссоциации  $k_{\text{diss}}^{\text{N}_2}$  от  $x$ .

1–3 — поуровневое, двухтемпературное и однотемпературное приближения соответственно.

приближение в начале релаксационной зоны неверно отражает поведение коэффициента скорости диссоциации, а двухтемпературное приближение приводит к переоценке  $k_{\text{diss}}^{\text{N}_2}$ .

## § 7.2. Диффузия и теплоперенос

Для исследования процессов переноса в поуровневом приближении необходимо численное решение системы уравнений (2.16)–(2.18) для макропараметров  $n_i$ ,  $n_a$ ,  $\mathbf{v}$ ,  $T$  в первом приближении метода Энскога–Чепмена. В рамках строгой постановки задачи при численном интегрировании уравнений (2.16)–(2.18) коэффициенты переноса, входящие в эти уравнения и зависящие от заселенностей колебательных уровней, должны вычисляться на каждом шаге интегрирования. Такая процедура даже с учетом упрощений, описанных в § 5.5, требует больших затрат машинного времени.

В работах [206, 210, 55, 56] для оценки диссипативных свойств газа использовался следующий приближенный подход. Сначала заселен-

ности колебательных уровней, молярные доли атомов и температуру находили из уравнений для макропараметров в нулевом приближении (7.1)–(7.5). Затем полученные неравновесные распределения использовали для расчета коэффициентов переноса, скоростей диффузии и тепловых потоков на основе строгих формул кинетической теории.

Далее приводятся результаты, полученные с помощью такого подхода. Диссипативные свойства бинарной смеси  $A_2/A$  за ударной волной исследовались в приближении поуровневой, многотемпературной и однотемпературной кинетики. В поуровневом приближении упрощенные формулы для скоростей диффузии атомов  $V_a$  и молекул на разных колебательных уровнях  $V_i$  имеют вид (5.110), (5.111), полный тепловой поток задается выражением (5.113). Формулы для коэффициентов диффузии и теплопроводности приведены в § 5.5. Сравнение результатов, полученных в трех приближениях, показало, что поведение коэффициентов диффузии определяется в основном распределением макропараметров за ударной волной. Зависимость коэффициента диффузии  $D_{N_2-N}$  от  $x$  приведена на рис. 7.6.

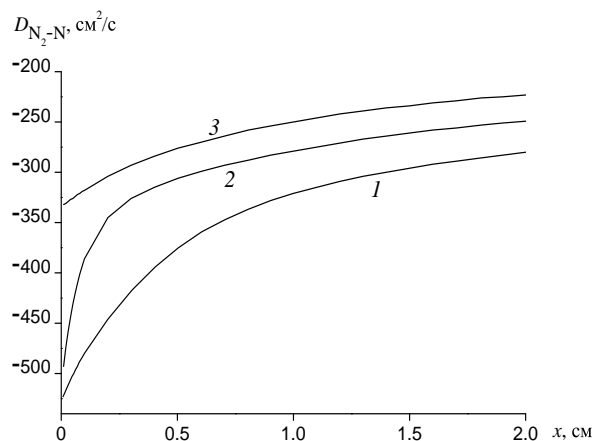


Рис. 7.6. Зависимость коэффициента  $D_{N_2-N}$  от  $x$ .  
1–3 — поуровневое, двухтемпературное и однотемпературное приближения соответственно.

Различия в значениях коэффициента  $D_{N_2-N}$  в рассматриваемых приближениях связаны с различием значений молярных долей атомов и молекул, найденных в данных приближениях. Коэффициенты  $D_{ii}$  сильно зависят от заселенностей колебательных уровней и значительно возрастают с ростом  $i$ . Кроме того, расчеты подтверждают выводы кинетической теории о малости абсолютной величины коэффициентов термодиффузии по сравнению с коэффициентами массовой диффузии атомов и молекул. Вместе с тем коэффициент теплопроводности  $\lambda'$

определяется не только температурой и концентрацией компонентов, но и самим приближением. Так, в однотемпературном приближении  $\lambda'$  значительно превосходит коэффициент теплопроводности в двухтемпературном и поуровневом приближениях [210, 55] вследствие того, что включает в себя коэффициент  $\lambda_{\text{vibr}}$ , описывающий перенос колебательной энергии.

На рис. 7.7 приведено изменение полного теплового потока в релаксационной зоне за фронтом волны. Однотемпературное и двухтемпературное приближения приводят к существенному занижению абсолютной величины теплового потока в начале релаксационной зоны,

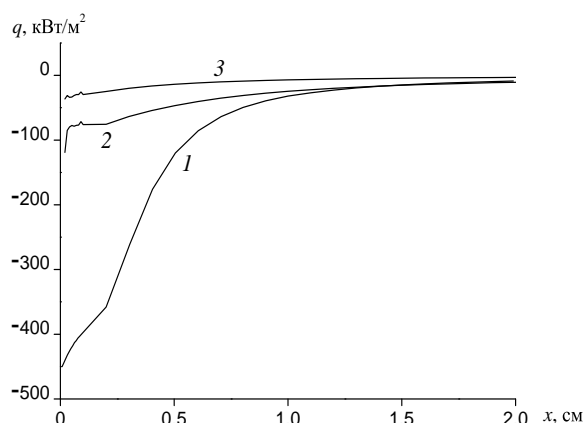


Рис. 7.7. Зависимость теплового потока  $q$  от  $x$ .  
1–3 — поуровневое, двухтемпературное и однотемпературное приближения соответственно.

где важен процесс возбуждения колебательных уровней и должно использоваться более точное поуровневое приближение.

Для того чтобы понять роль различных процессов в релаксационной зоне за ударной волной, полный тепловой поток сравнивался с тепловыми потоками, вычисленными без учета всех диффузионных процессов, когда  $q$  определяется только приближением Фурье ( $q^{\text{HC}}$ ), с учетом только термодиффузии ( $q^{\text{TD}}$ ), только массовой диффузии ( $q^{\text{MD}}$ ) и только диффузии колебательной энергии ( $q^{\text{DVE}}$ ). Результаты сравнения приведены на рис. 7.8.

Сравнение показывает важную роль процессов теплопроводности и диффузии и их конкуренцию на протяжении всей релаксационной зоны. Вблизи фронта ( $x < 0.3$  см, или порядка 20 длин свободного пробега в невозмущенном потоке) в области одновременной химической и колебательной релаксации массовая диффузия и диффузия колебательно-возбужденных молекул существенно влияют на значение теплового потока, их вклад в поток полной энергии приблизи-

тельно одного порядка. Затем после установления квазиравновесного распределения по колебательным уровням заселенности изменяются

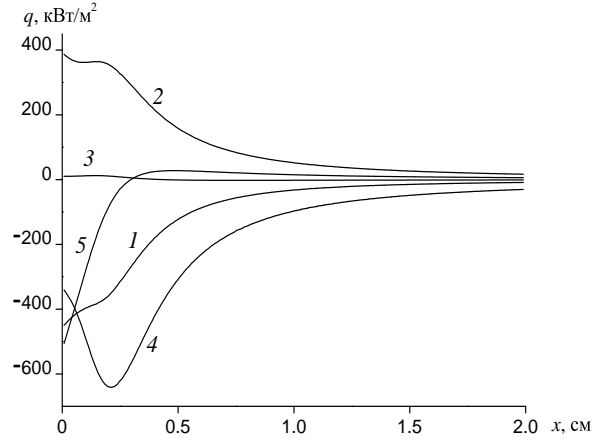
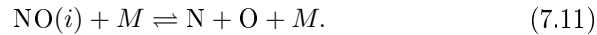
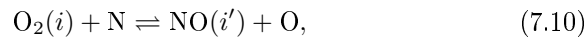
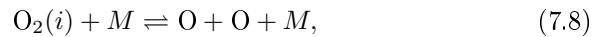
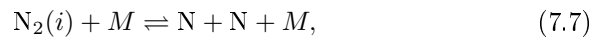


Рис. 7.8. Зависимость теплового потока  $q$  от  $x$ .  
1 — полный поток; 2 — тепловой поток Фурье; 3 — тепловой поток вследствие термодиффузии; 4 — тепловой поток, вызванный массовой диффузией; 5 — тепловой поток, вызванный диффузией колебательной энергии.

незначительно, и основную роль среди диффузионных процессов играет массовая диффузия. Термодиффузия практически не влияет на значение теплового потока за ударной волной, ее вклад не превышает нескольких процентов.

### § 7.3. Колебательная и химическая кинетика и процессы переноса в воздухе

При моделировании колебательной и химической релаксации в воздухе обычно рассматривается 5-компонентная смесь ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $NO$ ,  $N$ ,  $O$ ) и принимаются во внимание следующие химические реакции:



Исследование поуровневой колебательной и химической кинетики в такой смеси требует рассмотрения 114 уравнений для заселенностей колебательных уровней  $N_2$ ,  $O_2$  и  $NO$ , а также уравнений для числовых

плотностей атомов. Часто для уменьшения числа уравнений предполагают [135], что в результате реакций (7.9)–(7.11) молекулы NO образуются в основном колебательном состоянии. Это позволяет вместо 36 уровней молекулы NO рассматривать только один. В квазистационарном многотемпературном приближении число уравнений кинетики значительно сокращается: вместо уравнений для заселенностей колебательных уровней  $n_{N_2 i}$ ,  $n_{O_2 i}$  и  $n_{NO i}$  решаются уравнения для числовых плотностей молекул  $n_{N_2}$ ,  $n_{O_2}$  и  $n_{NO}$  и температур первых колебательных уровней  $T_1^{N_2}$ ,  $T_1^{O_2}$ ,  $T_1^{NO}$ . Кроме того, распределение молекул NO по колебательным уровням часто предполагают термически равновесным с  $T_1^{NO} = T$ , так как время колебательной релаксации молекул NO значительно меньше, чем времена колебательной релаксации  $N_2$  и  $O_2$  [86]. Мы также использовали это предположение, однако следует иметь в виду, что в последние годы появились некоторые данные [266] об отличии колебательной температуры NO от температуры газа. В приближении гармонического осциллятора уравнения для температур первых уровней  $T_1^{N_2}$ ,  $T_1^{O_2}$  сводятся к уравнениям для колебательных температур  $T_v^{N_2}$ ,  $T_v^{O_2}$  (см. § 3.3).

Далее приводятся результаты работы [144], в которой кинетика, динамика и процессы переноса за сильными ударными волнами в воздухе исследовались на основе схемы реакций (7.7)–(7.11) в трех квазистационарных приближениях: 1) в многотемпературном (обобщенном триноровском) приближении, основанном на распределении (3.14); 2) в многотемпературном больцмановском приближении для гармонических осцилляторов на основе распределения (3.16) и 3) в одготемпературном термически равновесном приближении (распределение (3.18)). В результате численного интегрирования систем уравнений для концентраций химических компонентов  $n_{N_2}$ ,  $n_{O_2}$ ,  $n_{NO}$ ,  $n_N$ ,  $n_O$ , скорости  $\mathbf{v}$  и температур ( $T$ ,  $T_1^{N_2}$ ,  $T_1^{O_2}$  — в первом случае;  $T$ ,  $T_v^{N_2}$ ,  $T_v^{O_2}$  — во втором и  $T$  — в третьем) были найдены распределения всех макропараметров за ударной волной. Условия в набегающем потоке:  $M_0 = 15$ ,  $T_0 = 271$  К,  $p_0 = 100$  Па,  $n_{N_2}/n = 0.79$ ,  $n_{O_2}/n = 0.21$ .

На рис. 7.9 показано изменение температуры газа и температур  $T_1^{N_2}$ ,  $T_1^{O_2}$  и  $T_v^{N_2}$ ,  $T_v^{O_2}$ . Легко заметить, что использование одготемпературной модели приводит к значительному занижению температуры газа в релаксационной зоне. Сравнение результатов, полученных на основе второй и третьей моделей, позволяет судить о влиянии ангармоничности колебаний: на температуру газа  $T$  ангармоничность практически не влияет, а температуры  $T_1^{N_2}$ ,  $T_1^{O_2}$ , вычисленные для ангармонических осцилляторов, отличаются от  $T_v^{N_2}$ ,  $T_v^{O_2}$ , полученных в приближении гармонических осцилляторов. Наиболее заметно различаются  $T_1^{O_2}$  и  $T_v^{O_2}$ .



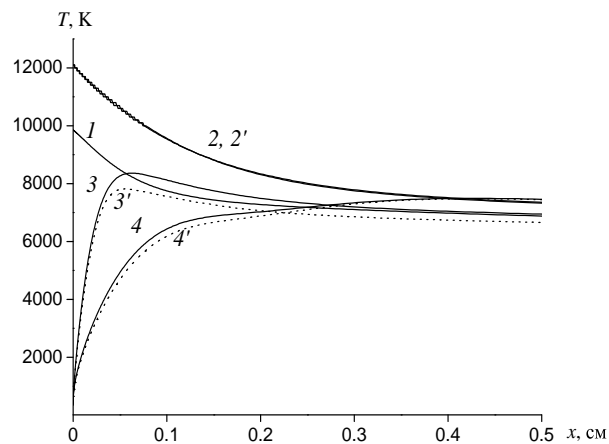


Рис. 7.9. Зависимость температур  $T$ ,  $T_1^{N_2}$ ,  $T_1^{O_2}$  от  $x$ .  
 $1 - T$ , однотемпературное приближение;  $2, 2' - T$ , многотемпературное приближение (ангармонический и гармонический осцилляторы);  $3 - T_1^{N_2}$ ;  $3' - T_v^{N_2}$ ;  $4 - T_1^{O_2}$ ;  $4' - T_v^{O_2}$ .

Зависимость молярных долей молекул от  $x$  приведена на рис. 7.10. Поскольку однотемпературное приближение не учитывает задержки

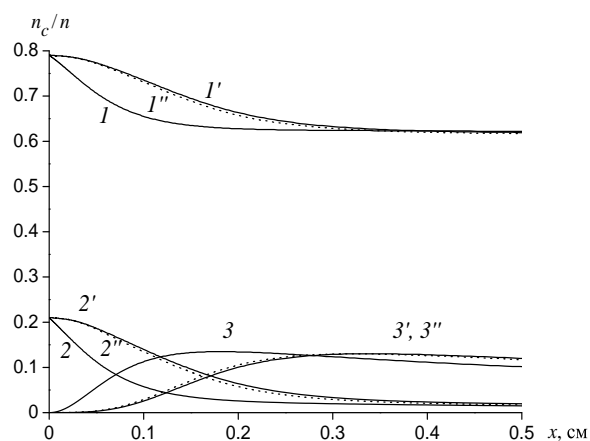


Рис. 7.10. Зависимость молярных долей молекул  $n_{N_2}/n$  ( $1, 1', 1''$ ),  $n_{O_2}/n$  ( $2, 2', 2''$ ) и  $n_{NO}/n$  ( $3, 3', 3''$ ) от  $x$ .  
 $1-3$  — однотемпературное приближение;  $1'-3'$  — многотемпературное приближение (ангармонический осциллятор);  $1''-3''$  — многотемпературное приближение (гармонический осциллятор).

диссоциации вследствие конечного времени возбуждения колебательных степеней свободы, использование этого приближения ведет к пере-

оценке скорости диссоциации и обменных реакций. В результате разрушение молекул  $N_2$  и  $O_2$ , а также образование  $NO$  происходят значительно быстрее, чем в многотемпературных приближениях. Влияние ангармоничности колебаний на концентрации химических компонентов за ударной волной также не слишком велико.

Для вычисления коэффициентов теплопроводности и диффузии, а также скоростей диффузии компонентов и полного теплового потока использовались формулы кинетической теории многокомпонентной реагирующей смеси, полученные в главе 3 и § 5.2. Рис. 7.11 отража-

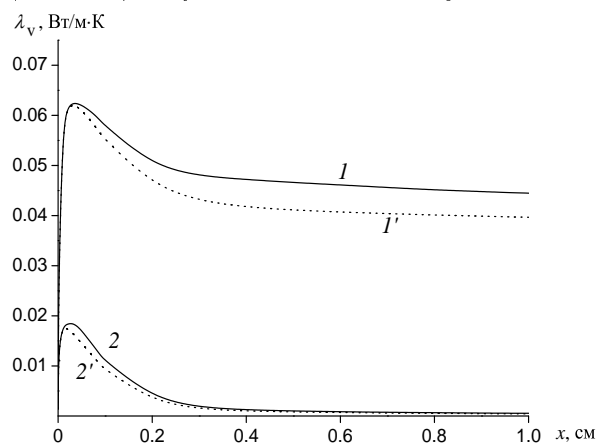


Рис. 7.11. Зависимость коэффициентов теплопроводности  $\lambda_{v,N_2}$  ( $1, 1'$ ) и  $\lambda_{v,O_2}$  ( $2, 2'$ ) в многотемпературном приближении от  $x$ .

$1, 2$  — для ангармонического осциллятора;  $1', 2'$  — для гармонического осциллятора.

ет изменение коэффициентов теплопроводности  $\lambda_{v,N_2}$  и  $\lambda_{v,O_2}$ , связанных с переносом колебательной энергии, а рис. 7.12 — поведение коэффициентов диффузии  $D_{N_2-NO}$  и  $D_{N_2-O_2}$ . Влияние ангармоничности колебаний на коэффициенты теплопроводности заметно больше, чем на коэффициенты диффузии. Это находится в соответствии с тем фактом, что коэффициенты диффузии слабо зависят от внутреннего состояния частиц и определяются в основном их концентрациями и температурой. С этим связана существенная разница в значениях коэффициентов диффузии, полученных в однотемпературном и многотемпературном приближениях.

Поток энергии, рассчитанный в трех приближениях на основе полученных сведений о поведении макропараметров и коэффициентах переноса, приведен на рис. 7.13. Важно подчеркнуть, что однотемпературное приближение дает нереально высокие значения теплового потока при  $x < 0.2$  см, что можно объяснить переоценкой роли процессов

диффузии в начале релаксационной зоны. Как отмечалось ранее, одно-температурное приближение не описывает задержку диссоциации, что приводит к завышенным значениям градиентов концентраций вблизи

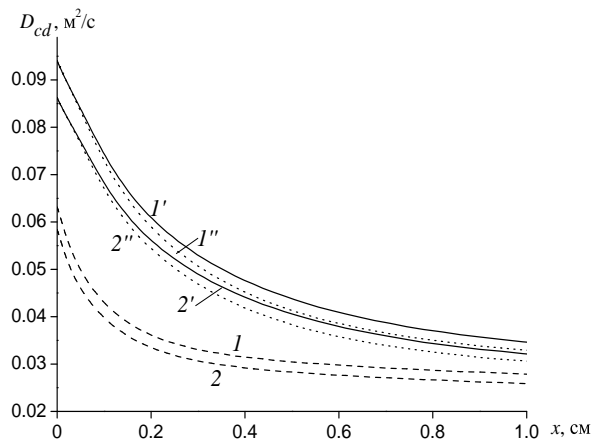


Рис. 7.12. Зависимость коэффициентов диффузии  $D_{N_2-NO}$  ( $1, 1', 1''$ ) и  $D_{N_2-O_2}$  ( $2, 2', 2''$ ) от  $x$ .  
 $1, 2$  — однотемпературное приближение;  $1', 2'$  — многотемпературное приближение (ангармонический осциллятор);  $1'', 2''$  — многотемпературное приближение (гармонический осциллятор).

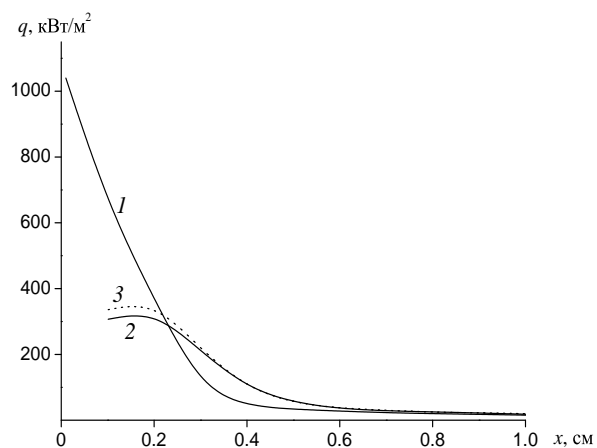


Рис. 7.13. Зависимость теплового потока  $q$  от  $x$ .  
 $1-3$  — однотемпературное, многотемпературное (ангармонический осциллятор) и многотемпературное (гармонический осциллятор) приближения соответственно.

фронта ударной волны. Влияние ангармоничности на тепловой поток в рассматриваемых условиях оказывается незначительным.

## Глава 8

# Теплоперенос и диффузия в неравновесном пограничном слое

При входе в атмосферу Земли летательного аппарата, движущегося с гиперзвуковой скоростью, вблизи его поверхности создаются сильнонеравновесные условия. Проходя через головной скачок уплотнения, газ подвергается сильному сжатию и нагреванию. Высокая температура в потоке газа приводит к увеличению скорости диссоциации, а также к значительному колебательному возбуждению. Вблизи холодной поверхности температура поступательных и вращательных степеней свободы резко падает, и колебательная температура оказывается значительно выше температуры газа. В таких условиях распределение молекул газа по колебательным уровням существенно отличается от равновесного, диссоциация у высокотемпературной внешней границы пограничного слоя и рекомбинация у холодной стенки протекают неравновесно и в свою очередь приводят к формированию небульцмановских распределений. Сильнонеравновесные колебательные распределения могут заметно влиять на процессы переноса.

Изучению неравновесного теплопереноса у поверхности тел посвящено большое число работ (см., например, [74, 5, 269] и библиографию к этим работам), что связано с необходимостью создания эффективной защиты гиперзвуковых летательных аппаратов от теплового воздействия. В первых работах в этой области рассматривались неравновесные химические реакции при слабых отклонениях от равновесия по внутренним степеням свободы [222, 2]. Влияние возбуждения колебательных степеней свободы на кинетику, газодинамику и тепловые потоки у поверхности было изучено в работах [35, 47, 89, 204] на основе различных многотемпературных моделей. Однако применение поуровневого подхода к изучению неравновесной кинетики в пограничном слое [104, 135, 107] показало, что реальные колебательные распределения вблизи поверхности далеки от квазистационарных. В работах [224, 127] для изучения процессов диффузии и теплообмена был ис-

пользован более строгий подход, учитывающий отличие колебательных распределений от многотемпературных. Исследование тепловых потоков на основе поуровневых колебательных распределений, рассчитанных в [104, 135, 107], было проведено в работах [108, 102, 56, 215]. В частности, было показано, что диффузия колебательно-возбужденных молекул может играть заметную роль в теплопереносе у поверхности.

Другим важным аспектом неравновесной кинетики в пограничном слое является химическая активность поверхности, существенно влияющая на состав газа и поток энергии вблизи нее. Каталитические свойства поверхности обычно моделируются с помощью различных феноменологических формул (см., например, [186, 114]), основанных на экспериментальных значениях коэффициентов скорости гетерогенных реакций. Ряд результатов, полученных при экспериментальном измерении коэффициентов скорости рекомбинации атомов при их взаимодействии с различными материалами, представлен в работе [5]. Феноменологические модели чаще всего не учитывают роль каталитичности в колебательной кинетике газовой фазы. Однако недавние исследования показали [102, 107], что рекомбинация атомов на поверхности существенно изменяет форму распределений и может заметно влиять на тепловой поток [154].

### § 8.1. Система уравнений неравновесного пограничного слоя в поуровневом приближении

Запишем уравнения пограничного слоя для плоского установившегося течения в приближении поуровневой кинетики. При условии  $Re \gg 1$  ( $Re = u_* L_* / \nu$  — число Рейнольдса,  $u_*$ ,  $L_*$  — характерные масштабы скорости и длины,  $\nu = \eta / \rho$  — коэффициент кинематической вязкости) толщина пограничного слоя  $\delta$  намного меньше характерного размера  $L_*$  ( $\delta / L_* \ll 1$ ), и все параметры изменяются значительно быстрее поперек пограничного слоя, чем вдоль поверхности тела. В силу такой анизотропии пограничного слоя безразмерное уравнение Больцмана (1.38) при условии (1.43) принимает вид

$$\varepsilon \left( \frac{\partial f_{cij}}{\partial t} + u_x \frac{\partial f_{cij}}{\partial x} \right) + \sqrt{\varepsilon} u_y \frac{\partial f_{cij}}{\partial y} = J_{cij}^{\text{el}} + J_{cij}^{\text{rot}} + \varepsilon J_{cij}^{\text{vibr}} + \varepsilon J_{cij}^{\text{react}}.$$

Малый параметр в кинетических уравнениях определяется, как и ранее, в виде  $\varepsilon = \tau_{\text{rap}} / \tau_{\text{sl}} \sim \tau_{\text{el}} / \theta$ , но последовательные приближения обобщенного метода Энского—Чепмена строятся по малому параметру  $\sqrt{\varepsilon}$ , а не  $\varepsilon$  [69]. Функция распределения раскладывается в ряд, аналогичный ряду (1.48) по степеням  $\sqrt{\varepsilon}$ :

$$f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) = \sum_r (\sqrt{\varepsilon})^r f_{cij}^{(r)}(\mathbf{u}, \rho_\lambda, \nabla \rho_\lambda, \nabla^2 \rho_\lambda, \dots).$$

Условия нормировки отличаются от (2.8)–(2.13) только условием для нормальной составляющей скорости [69]:

$$\sum_{cij} m_c \int u_{cy} f_{cij}^{(0)} d\mathbf{u}_c = 0, \quad \sum_{cij} m_c \int u_{cy} f_{cij}^{(1)} d\mathbf{u}_c = \rho v_y,$$

$$\sum_{cij} m_c \int u_{cy} f_{cij}^{(r)} d\mathbf{u}_c = 0, \quad r \geq 2,$$

остальные условия записываются аналогично.

Следуя процедуре обобщенного метода Энского—Чепмена и учитывая указанные изменения, в первом приближении вместо уравнений (2.16)–(2.18) получаем следующую систему:

$$\frac{\partial}{\partial x}(n_{ci}v_x) + \frac{\partial}{\partial y}(n_{ci}v_y) + \frac{\partial}{\partial y}(n_{ci}V_{ciy}) = R_{ci}, \quad (8.1)$$

$$c = 1, \dots, L, \quad i = 0, \dots, L_c,$$

$$\rho \left( v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) + \frac{dp}{dx} - \frac{\partial}{\partial y} \left( \eta \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) = 0, \quad (8.2)$$

$$\rho \left( v_x \frac{\partial h}{\partial x} + v_y \frac{\partial h}{\partial y} \right) - v_x \frac{dp}{dx} + \frac{\partial q_y}{\partial y} - \eta \left( \frac{\partial v_x}{\partial y} \right)^2 = 0. \quad (8.3)$$

Релаксационные члены  $R_{ci}$  в уравнениях (8.1), строго говоря, определяются функцией распределения первого порядка. Однако можно показать, что вклад поправок первого порядка в коэффициенты скорости реакций в пограничном слое мал, поэтому для определения  $R_{ci}$  в данном случае можно использовать формулы (2.52), (2.53), (2.54) для коэффициентов скорости обмена энергией и химических реакций в нулевом приближении обобщенного метода Энского—Чепмена.

Вводя массовые доли  $Y_{ci}$  молекул сорта  $c$  на  $i$ -м колебательном уровне, уравнения (8.1) можно переписать в несколько ином виде:

$$\rho \left( v_x \frac{\partial Y_{ci}}{\partial x} + v_y \frac{\partial Y_{ci}}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho Y_{ci} V_{ciy}) = m_c R_{ci}.$$

Рассмотрим потоковые члены в уравнениях (8.1)–(8.3). Поскольку давление поперек пограничного слоя не изменяется, то выражение (2.27) для диффузионной термодинамической силы  $\mathbf{d}_{ci}$  имеет более простой вид

$$\mathbf{d}_{ci} = \nabla \left( \frac{n_{ci}}{n} \right),$$

а компонента  $V_{ciy}$  скорости диффузии вычисляется по формуле

$$V_{ciy} = - \sum_{dk} D_{cidk} \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{n_{dk}}{n} \right) - \frac{D_{Tc}}{T} \frac{\partial T}{\partial y}.$$

Проекцию на ось  $y$  вектора теплового потока, учитывая определение диффузионной термодинамической силы в пограничном слое, можно выразить соотношением

$$q_y = -\lambda' \frac{\partial T}{\partial y} - p \sum_c D_{Tc} \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{n_c}{n} \right) + \sum_{ci} \left( \frac{5}{2} kT + \langle \varepsilon^{ci} \rangle_{\text{rot}} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c \right) n_{ci} V_{ciy}.$$

Граничные условия к уравнениям (8.1)–(8.3) должны ставиться как на внешней границе пограничного слоя (при  $y \rightarrow \infty$  или  $y = \delta$ ), так и на поверхности (при  $y = 0$ ). В соответствии с общей теорией пограничного слоя значения макроскопических переменных на внешней границе считаются заданными:

$$n_{ci} = n_{cie}, \quad c = 1, \dots, L, \quad i = 0, \dots, L_c,$$

$$v_x = v_e,$$

$$h = h_e \quad \text{или} \quad T = T_e.$$

Распределение химических компонентов во внешнем потоке обычно предполагается равновесным при заданной температуре  $T_e$  и давлении  $p_e$ , а распределения по колебательным уровням — больцмановскими с температурой  $T_e$ .

Граничные условия на поверхности выводятся из микроскопических граничных условий [41, 4]. Один из путей получения граничных условий основан на предположении, что функция распределения в первом приближении метода Энского—Чепмена справедлива вплоть до границы. Более строгий подход требует рассмотрения тонкого (порядка длины свободного пробега) слоя Кнудсена, в котором уравнения пограничного слоя не выполняются, и необходимо решать уравнение Больцмана (см., например, работы [48, 49, 29], в которых слой Кнудсена был рассмотрен с учетом двухтемпературной релаксации).

Если считать, что чепмен-энскоговская функция распределения справедлива вплоть до границы, то микроскопические граничные условия при отсутствии адсорбции молекул на поверхности имеют вид

$$f_{cij}^{(1)} u_{cn} \Big|_{u_{cn} > 0} = \sum_{dkl} \int_{u_{dn} < 0} f_{dkl}^{(1)} |u_{dn}| T_{dkl}^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}_d) d\mathbf{u}_d, \quad (8.4)$$

где  $\mathbf{u}_c$ ,  $\mathbf{u}_d$  — скорость падающих и отраженных частиц;  $u_{cn}$  — составляющая скорости, нормальная к поверхности;  $T_{dkl}^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}_d)$  — функция рассеяния (граничная трансформанта). При отсутствии адсорбции

молекул на поверхности функция рассеяния нормирована в полупространстве скоростей  $u_{cn} > 0$ :

$$\sum_{cij} \int_{u_{cn} > 0} T_{dkl}^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}_d) d\mathbf{u}_d = 1.$$

Умножая микроскопические граничные условия (8.4) на аддитивные инварианты быстрого процесса, интегрируя по полупространству скоростей  $u_{cn} > 0$  и суммируя по внутренним состояниям и химическим сортам падающих частиц, получаем граничные условия для соответствующих макропараметров (при выводе условий для  $n_{ci}$  суммирование проводится только по вращательным уровням).

Вид функции рассеяния зависит от свойств поверхности, различные виды взаимодействия описаны, например, в [26]. Одной из наиболее старых и распространенных аппроксимаций функции рассеяния является зеркально-диффузная функция, предложенная Максвеллом. Она строится в предположении, что часть молекул  $(1 - \sigma)$  отражается зеркально, а часть  $\sigma$  — диффузно. На основе функции Максвелла часто вводят коэффициенты аккомодации импульса, поступательной и внутренней энергии, характеризующие соответственно долю импульса и энергии, передаваемую падающими молекулами стенке.

Уравнения (8.1)–(8.3) представляют собой общую систему уравнений плоского установившегося течения в пограничном слое в приближении поуровневой кинетики. Ее численное интегрирование вызывает значительные трудности, поскольку требует решения большого числа уравнений и вычисления поуровневых коэффициентов переноса на каждом шаге интегрирования. В работах [105, 104, 103, 135, 106, 107] для исследования поуровневой кинетики в пограничном слое использовался приближенный подход. Рассматривалось течение в окрестности критической точки, а расчет коэффициентов переноса сводился к выражению коэффициентов теплопроводности и диффузии через коэффициент вязкости и постоянные числа Прандтля и Шмидта:

$$\text{Pr} = \frac{\eta c_p}{\lambda'} = \text{const}, \quad \text{Sc}_{cidk} = \frac{\eta}{\rho D_{cidk}} = \text{Sc} = \text{const}.$$

В работах [108, 102, 215] полученные колебательные распределения и газодинамические параметры использовались для оценки поуровневых коэффициентов переноса и теплового потока на основе строгих формул кинетической теории.

Введение переменных Дородницына—Лиза

$$\xi = \int_0^x \rho_e v_e dx, \quad \eta = \frac{v_e}{\sqrt{2\xi}} \int_0^y \rho dy$$



позволяет свести уравнения пограничного слоя в окрестности критической точки к одномерным уравнениям. В смеси  $A_2/A$  система уравнений для массовых долей молекул  $Y_i$  на разных колебательных уровнях ( $i = 0, \dots, L$ ), атомов ( $i = L + 1$ ) и безразмерной температуры  $\vartheta = T/T_e$  принимает вид

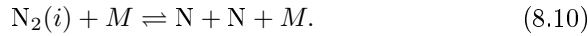
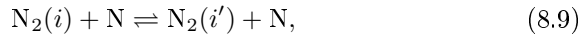
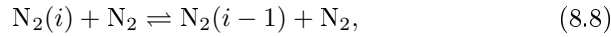
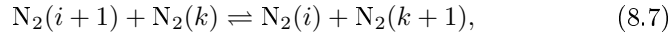
$$Y_i'' + f \text{Sc} Y_i' = S_i, \quad i = 0, \dots, L + 1, \quad (8.5)$$

$$\vartheta'' + f \text{Pr} \vartheta' = S_T. \quad (8.6)$$

Производные вычисляются по координате  $\eta$ , нормальной к поверхности,  $f$  — функция тока, которая в окрестности критической точки может быть аппроксимирована полиномом по  $\eta$  [104]. Правые части  $S_i$ ,  $S_T$  системы уравнений (8.5), (8.6) для разных смесей приведены в [105, 104, 103, 135, 106, 107]. На внешней границе пограничного слоя заданы газодинамические параметры  $T = T_e$ ,  $p = p_e$ ,  $\rho = \rho_e$  и градиент скорости вдоль поверхности  $\beta = dv_e/dx$ , распределения по колебательным уровням считаются равновесными с температурой  $T_e$ . На поверхности ставится условие прилипания и задается температура  $T = T_s$ , скорость скольжения и скачок температуры в данной постановке не учитывались. Далее на основе такого подхода изучается неравновесное течение в пограничном слое вблизи некаталитической, а также каталитической поверхности с учетом разных механизмов каталитичности.

## § 8.2. Течение смеси $N_2/N$ у некаталитической поверхности

Рассмотрим сначала течение в окрестности критической точки бинарной смеси  $N_2/N$  с  $VV$ -,  $VT$ -обменами колебательной энергией, диссоциацией и рекомбинацией:



Коэффициенты скорости процессов (8.7)–(8.9) приведены в § 6.1, учитываются многоквантовые  $VT$ -переходы при столкновении с атомами, диссоциация и рекомбинация описываются лестничной моделью. В случае некаталитической стенки граничные условия к уравнениям (8.5) имеют вид

$$\left. \frac{\partial Y_i}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = 0, \quad i = 0, \dots, 46. \quad (8.11)$$

Неравновесная колебательная и химическая кинетика в таком потоке исследовалась в [105, 104] на основе упрощенной схемы для вычисления коэффициентов переноса ( $Sc = 0.49$ ,  $Pr = 0.71$ ).

На рис. 8.1 приведены заселенности колебательных уровней  $N_2$  на разном расстоянии от стенки (на стенке  $\eta = 0$ , на внешней границе пограничного слоя  $\eta = 4$ ). Можно заметить существенно неравновесный характер распределений, особенно вблизи стенки, где рекомбинация вносит сильные возмущения в колебательные распределения. Это видно из сравнения результатов, полученных с помощью полного

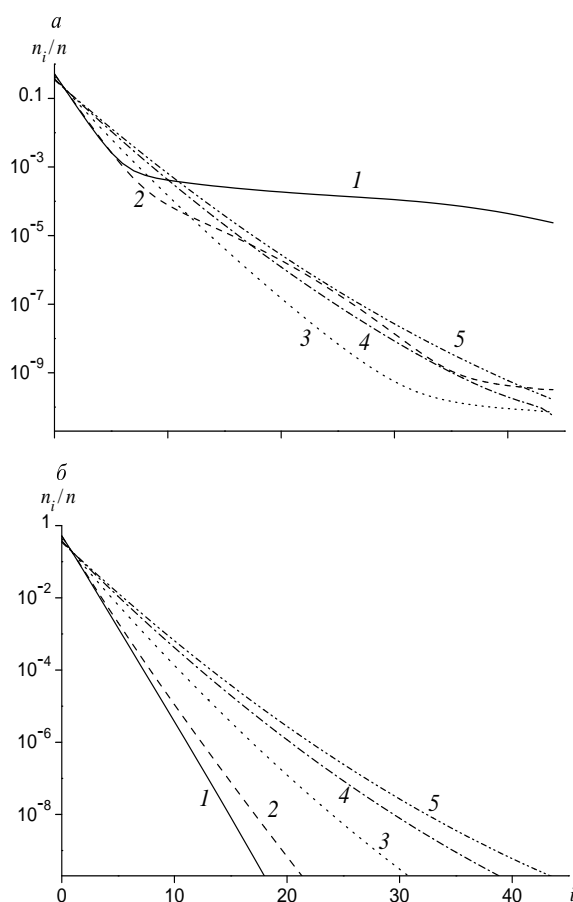


Рис. 8.1. Заселенности колебательных уровней в пограничном слое при разных  $\eta$ :  $a$  — все реакции;  $b$  — без учета рекомбинации и VV-обмена.  $N_2$ ,  $T_e = 5000$ ,  $T_s = 300$  K,  $p_e = 1000$  Па,  $\beta = 5000$  с $^{-1}$ .

1 —  $\eta = 0$ ; 2 —  $\eta = 1$ ; 3 —  $\eta = 2$ ; 4 —  $\eta = 3$ ; 5 —  $\eta = 4$ .

набора реакций (8.7)–(8.10) (VV-, VT-переходы колебательной энергии, диссоциация и рекомбинация), а также без учета VV-обменов и рекомбинации. Важную роль рекомбинации в потоке газа можно про-

следить и по рис. 8.2, на котором приводится молярная доля атомов, рассчитанная с учетом всех процессов и без учета VV-обмена и рекомбинации: наблюдается заметное уменьшение числа атомов  $n_a$  вблизи холодной стенки вследствие рекомбинации. Влияние этих процессов на распределение температуры в пограничном слое не столь велико.

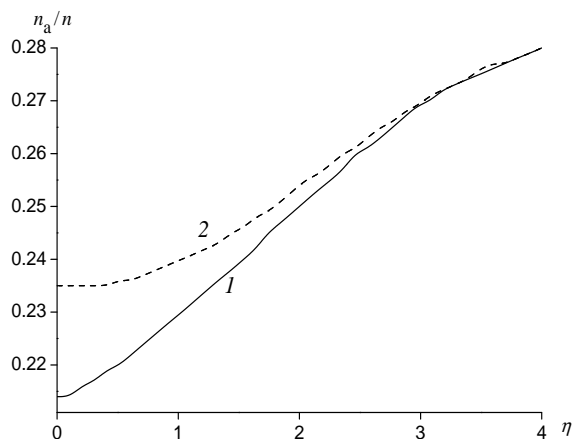


Рис. 8.2. Зависимость молярной доли атомов от  $\eta$ .  
1 — все процессы; 2 — без учета рекомбинации и VV-обмена.

Полученные при разных  $\eta$  значения заселенностей колебательных уровней, концентраций химических сортов и температуры были использованы для расчета коэффициентов переноса и теплового потока вдоль линии тока, проходящей через точку торможения [108]. Для этого значения найденных параметров подставлялись в формулы для коэффициентов диффузии и теплопроводности в поуровневом приближении, приведенные в главе 5. Для вычисления скоростей диффузии и теплового потока использовались упрощенные для пограничного слоя выражения, приведенные в предыдущем параграфе. Расчеты показали, что коэффициент теплопроводности возрастает с ростом температуры от стенки к внешней границе пограничного слоя, VV-обмен и рекомбинация слабо влияют на  $\lambda'$ . Коэффициенты термодиффузии намного меньше коэффициентов массовой диффузии, а коэффициент самодиффузии атомов значительно превосходит коэффициенты  $D_{ma}$  и  $D_{mm}$ . Неравновесные заселенности оказывают наибольшее влияние на коэффициенты  $D_{ii}$ , которые увеличиваются с ростом  $i$ . Коэффициенты  $D_{mm}$ ,  $D_{ma}$ ,  $D_{aa}$  практически не зависят от  $n_i$  и определяются температурой газа и концентрациями молекулярных и атомарных компонентов, как и в слабонеравновесных условиях.

Зависимость теплового потока  $q$  от координаты  $\eta$  приведена на рис. 8.3. Полный поток энергии  $q$  сравнивался с потоком Фурье  $q^{\text{НС}}$ , обусловленным теплопроводностью. Вычислялся также тепловой по-

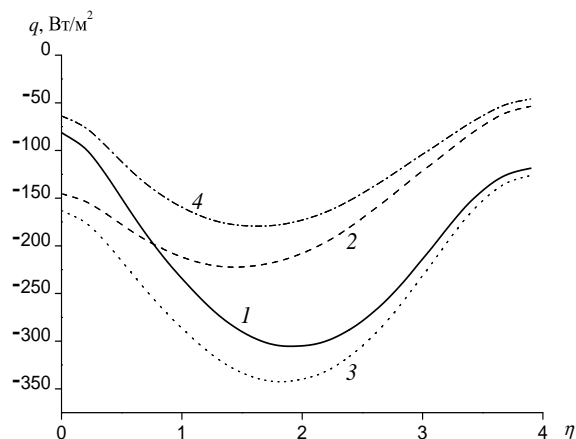


Рис. 8.3. Зависимость теплового потока  $q$  от  $\eta$ .  
 1 — полный поток; 2 — поток Фурье; 3 — поток без учета термодиффузии; 4 — без учета массовой диффузии атомов.

ток без учета термодиффузии и массовой диффузии, чтобы оценить влияние этих процессов на теплоперенос. Интересно отметить замет-

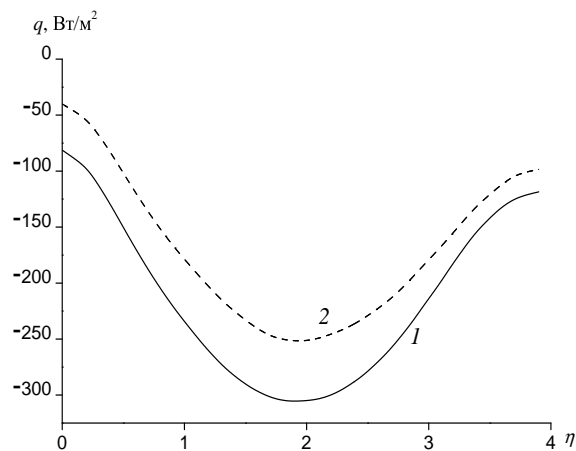


Рис. 8.4. Зависимость теплового потока  $q$  от  $\eta$ .  
 1 — все процессы; 2 — без учета рекомбинации и VV-обменов.

ную конкуренцию процессов термодиффузии и массовой диффузии. Обычно считается, что в пограничном слое термодиффузией можно пренебречь из-за малости коэффициентов термодиффузии. Однако

расчеты показали, что у стенки термодиффузия играет заметную роль, уменьшая значения теплового потока в два-три раза, этот эффект снижается до 3–5% у внешней границы. Значительный вклад термодиффузии (даже при малых коэффициентах термодиффузии) объясняется большим градиентом температуры вблизи поверхности. Массовая диффузия увеличивает значения теплового потока, ее вклад возрастает от 1% у стенки до 60–65% у внешней границы пограничного слоя.

Заметное влияние рекомбинации и VV-обмена на поток полной энергии можно проследить по рис. 8.4. Следует отметить, что значения теплового потока  $q^{\text{НС}}$ , обусловленного теплопроводностью, в обоих случаях (с учетом и без учета реакции рекомбинации) близки, отсюда вытекает, что рекомбинация влияет в основном на диффузионную часть потока энергии.

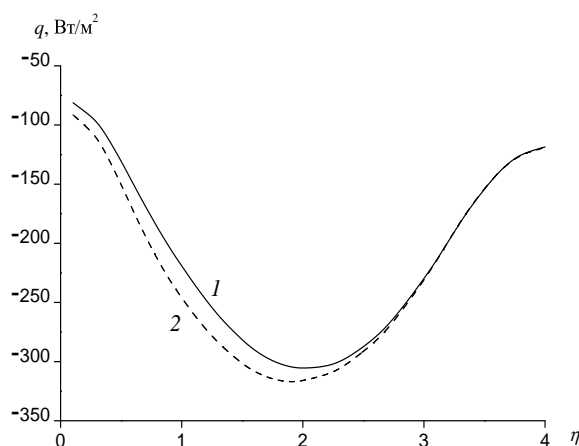


Рис. 8.5. Зависимость теплового потока  $q$  от  $\eta$ .  
1 — поуровневое приближение; 2 — однотемпературное приближение.

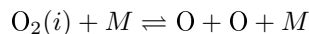
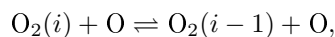
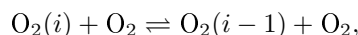
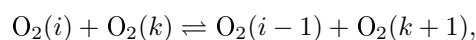
На рис. 8.5 сравниваются значения теплового потока, вычисленного с учетом неравновесных распределений и на основе бoльцмановского однотемпературного распределения. Максимальное различие составляет 18–20% в области сильной колебательной неравновесности вблизи поверхности. При приближении к внешней границе распределения приближаются к равновесным, и различие между значениями  $q$  и  $q^{\text{eq}}$  уменьшается.

### § 8.3. Течение смеси $\text{O}_2/\text{O}$ у каталитической поверхности

Гетерогенные химические реакции являются существенно более сложным физико-химическим процессом, чем реакции в газовой фазе. Этот процесс включает в себя множество отдельных элементарных

стадий: адсорбцию–десорбцию частиц поверхностью, диффузию адатомов (атомов, адсорбированных поверхностью), взаимодействие адатомов с частицами из газовой фазы, релаксацию выделяющейся при рекомбинации энергии и т. д. Простейшую феноменологическую теорию гетерогенной рекомбинации, а также обзор экспериментальных методов измерения вероятности рекомбинации  $\gamma_{\text{гес}}$  на различных поверхностях и большое число экспериментальных данных относительно  $\gamma_{\text{гес}}$  можно найти, например, в работе [5]. В большинстве работ отмечается, что основными механизмами гетерогенной рекомбинации являются механизм Ридела–Или, в соответствии с которым молекула образуется при взаимодействии налетающего из газовой фазы атома с адатомами, и механизм Ленгмюра–Хиншельвуда, при котором рекомбинируют два адатома на поверхности. Теоретическому исследованию коэффициентов скорости гетерогенной рекомбинации посвящено немного работ (см. [187, 240, 178, 129, 130, 131]). Можно отметить работы [129, 130, 131], в которых на основе полуклассического метода проведены траекторные расчеты коэффициентов рекомбинации для некоторых систем. В целом же коэффициенты скорости гетерогенных процессов изучены слабо.

Исследуем течение смеси  $\text{O}_2/\text{O}$  вблизи каталитической кварцевой поверхности. Постановка задачи аналогична уже рассмотренной: решается система уравнений (8.5), (8.6) в окрестности критической точки. Однако кроме процессов в газовой фазе (VV-, VT-переходы, диссоциация и рекомбинация)



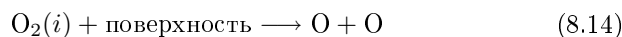
учитываются гетерогенные процессы. В первую очередь принимаются в расчет реакции на поверхности, протекающие по механизмам рекомбинации Ридела–Или [131, 107]



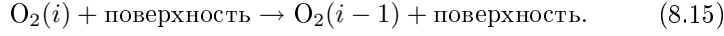
и Ленгмюра–Хиншельвуда [131, 107]



где  $\text{O}^*$  — адатом кислорода на поверхности. Кроме того, учитывается диссоциация кислорода при столкновении с поверхностью:



и процесс дезактивации возбужденных молекул поверхностью



Перейдем к граничным условиям для уравнений (8.5), (8.6). На внешней границе задаются давление, температура, градиент скорости, равновесные концентрации молекул и атомов и равновесные колебательные распределения с температурой газа. На поверхности ставятся условия прилипания для скорости и задается температура. В указанной постановке, как и в [107], скорость скольжения и скачок температуры на поверхности не учитываются. Граничные условия для  $Y_i$  записываются на основе трех моделей.

Модель (1) предполагает поверхность каталитической и учитывает гетерогенную диссоциацию, рекомбинацию и тушение колебательно-возбужденных состояний молекул. Для такой модели условия для  $Y_i$  и  $Y_O$  были записаны в работе [107]:

$$\left. \frac{\partial Y_i}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = \frac{\gamma_i}{D} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} Y_O - \gamma_{\text{diss}} Y_i - \gamma_{\text{deact}} Y_i + \gamma_{\text{deact}} Y_{i+1}, \quad (8.16)$$

$$i = 0, 1, \dots, 32,$$

$$\left. \frac{\partial Y_O}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = -\frac{\sum_i \gamma_i}{D} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} Y_O + \sum_i \gamma_{\text{diss}} Y_i, \quad (8.17)$$

где коэффициент рекомбинации  $\gamma_i$  — это отношение числа атомов, рекомбинирующих на поверхности, к общему числу атомов, сталкивающихся с поверхностью; коэффициент диффузии  $D$  предполагается не зависящим от колебательного состояния. В уравнениях (8.16) и (8.17) первое слагаемое описывает рекомбинацию на стенке, второе — гетерогенную диссоциацию, а третье и четвертое — дезактивацию молекул поверхностью.

Модель (2) также предполагает поверхность каталитической, но учитывает только гетерогенную рекомбинацию (прямые процессы в реакциях (8.12)–(8.14)). В этом случае

$$\left. \frac{\partial Y_i}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = \frac{\gamma_i}{D} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} Y_O, \quad i = 0, 1, \dots, 32, \quad (8.18)$$

$$\left. \frac{\partial Y_O}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = -\frac{\sum_i \gamma_i}{D} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} Y_O. \quad (8.19)$$

Наконец, в модели (3) поверхность предполагается некаталитической, и граничные условия задаются выражением (8.11).

Неравновесная колебательная кинетика в такой постановке при  $T_e = 7000$  К,  $p_e = 1000$  Па,  $T_s = 1000$  К изучалась в работе [107],



а ее влияние на процессы переноса — в [215]. Коэффициенты скорости переходов колебательной энергии в газовой фазе приведены в § 6.1. Вероятность рекомбинации кислорода на кварцевой поверхности на любой колебательный уровень, а также вероятности диссоциации  $\gamma_{\text{diss}}$  и дезактивации  $\gamma_{\text{deact}}$  на поверхности были рассчитаны в работах [130, 131, 107] с помощью полуклассического метода. В более ранних работах [154, 130] предполагалось, что молекулы образуются только на нескольких колебательных уровнях вследствие близкого к резонансному обмена между возбужденными электронными состояниями, формирующимися первыми в процессе рекомбинации, и некоторыми колебательными уровнями основного электронного состояния. Диссипативные свойства потока на основе такой модели без учета процессов (8.15) и гетерогенной диссоциации изучались в [102, 56].

Обсудим некоторые результаты работ [107, 215]. На рис. 8.6–8.8 приведены неравновесные поуровневые распределения при разных значениях  $\eta$ , полученные на основе моделей (1)–(3). Рисунки иллюстри-

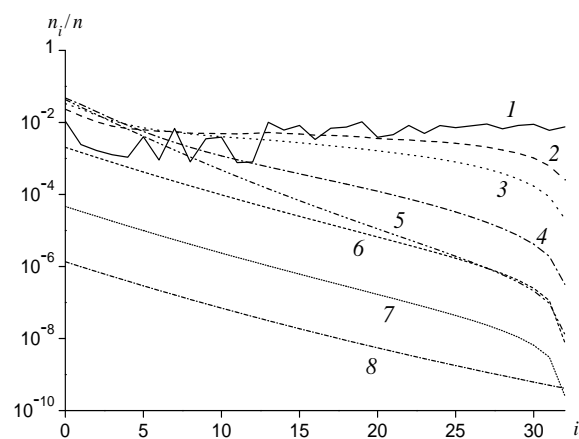


Рис. 8.6. Заселенности колебательных уровней в пограничном слое при разных  $\eta$  для  $\text{O}_2$  при  $T_e = 7000 \text{ K}$ ,  $T_s = 1000 \text{ K}$ ,  $p_e = 1000 \text{ Па}$ , рассчитанные по модели (1) (учет всех гетерогенных реакций, условия (8.16), (8.17)).

1 —  $\eta = 0$ ; 2 —  $\eta = 0.1$ ; 3 —  $\eta = 0.2$ ; 4 —  $\eta = 0.5$ ; 5 —  $\eta = 1$ ; 6 —  $\eta = 4$ ; 7 —  $\eta = 6$ ; 8 —  $\eta = 8$ .

руют эволюцию распределений поперек пограничного слоя, от сильно-неравновесных распределений на поверхности ( $\eta = 0$ ), к равновесному больцмановскому распределению во внешнем потоке ( $\eta = 8$ ). Видно, что распределения вблизи стенки существенно различаются для всех трех моделей: для некаталитической поверхности заселенности значительно ниже, чем для каталитической, платообразная часть распределения формируется в результате процесса рекомбинации в газовой

фазе. Для каталитической поверхности заметное влияние на распределения оказывает процесс гетерогенной диссоциации, пренебрежение

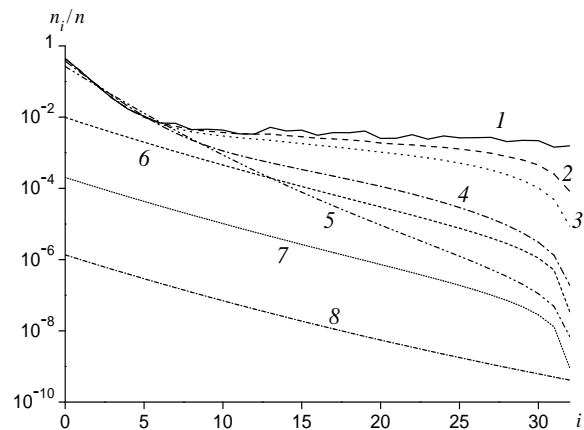


Рис.8.7. Заселенности колебательных уровней при разных  $\eta$ , рассчитанные по модели (2) (условия (8.18), (8.19)).  
1 —  $\eta = 0$ ; 2 —  $\eta = 0.1$ ; 3 —  $\eta = 0.2$ ; 4 —  $\eta = 0.5$ ; 5 —  $\eta = 1$ ; 6 —  $\eta = 4$ ; 7 —  $\eta = 6$ ; 8 —  $\eta = 8$ .

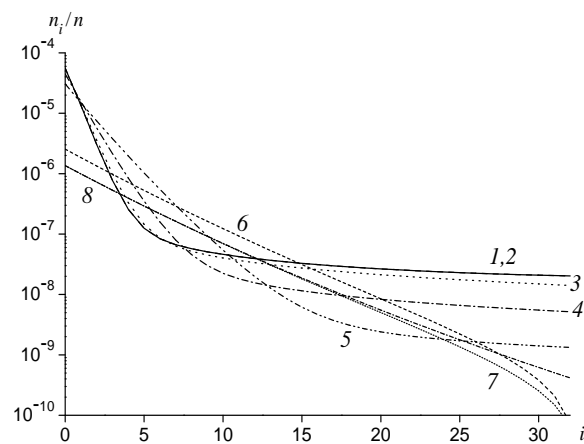


Рис. 8.8. Заселенности колебательных уровней при разных  $\eta$ , рассчитанные по модели (3) (некаталитическая поверхность).  
1 —  $\eta = 0$ ; 2 —  $\eta = 0.1$ ; 3 —  $\eta = 0.2$ ; 4 —  $\eta = 0.5$ ; 5 —  $\eta = 1$ ; 6 —  $\eta = 4$ ; 7 —  $\eta = 6$ ; 8 —  $\eta = 8$ .

этой реакцией ведет к переоценке значений заселенностей более чем на порядок и к изменению формы распределения.

Как отмечается в [107], процесс тушения возбужденных колебательных состояний (8.15) слабо влияет на форму распределения. Немо-

нотонный характер распределения при  $\eta = 0$  объясняется немонотонной зависимостью вероятности рекомбинации на поверхности от номера колебательного уровня.

На рис. 8.9, 8.10 приведены температура газа и массовая доля молекул кислорода, рассчитанные с помощью трех выше моделей. В

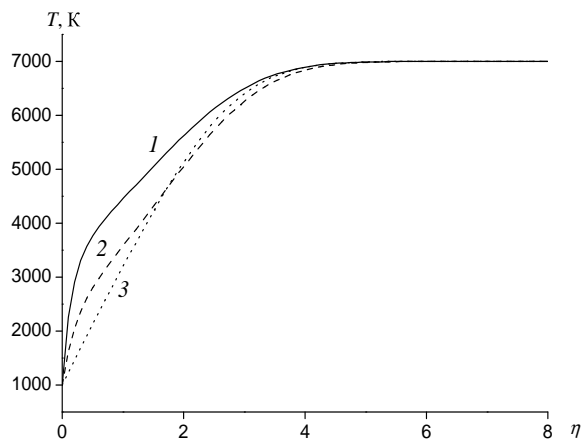


Рис. 8.9. Зависимость температуры газа  $T$  от  $\eta$ .  
1 — модель (1); 2 — модель (2); 3 — модель (3).

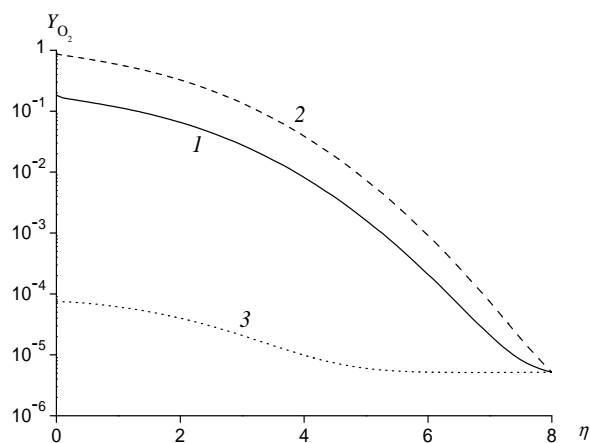


Рис. 8.10. Зависимость массовой доли  $O_2$  от  $\eta$ .  
1 — модель (1); 2 — модель (2); 3 — модель (3).

случае полной кинетической схемы (8.12)–(8.15) температура вблизи поверхности выше, чем в двух других случаях, поскольку процессы рекомбинации и дезактивации обычно происходят с выделением энергии. В случае некаталитической поверхности концентрации молекул очень малы по сравнению с  $Y_{O_2}$ , рассчитанными по другим моделям,

а сравнение кривых 1 и 2 иллюстрирует конкуренцию процессов диссоциации и рекомбинации у поверхности: пренебрежение гетерогенной диссоциацией ведет к завышению значений концентрации  $O_2$ .

Значения заселенностей колебательных уровней, числовых плотностей атомов и температуры газа, рассчитанные в [107] вдоль линии тока, перпендикулярной поверхности, были использованы в [215] для вычисления коэффициентов теплопроводности и диффузии, тепловых потоков, а также осредненного коэффициента скорости диссоциации. Результаты показали влияние сильнонеравновесных распределений в пограничном слое на теплоперенос и скорость диссоциации. Рассмотрим некоторые из них.

На рис. 8.11, 8.12 приведен характер поведения полного теплового потока и потока Фурье, вычисленных для трех моделей каталитичности. Видно, что вблизи поверхности полная кинетическая схема (1)

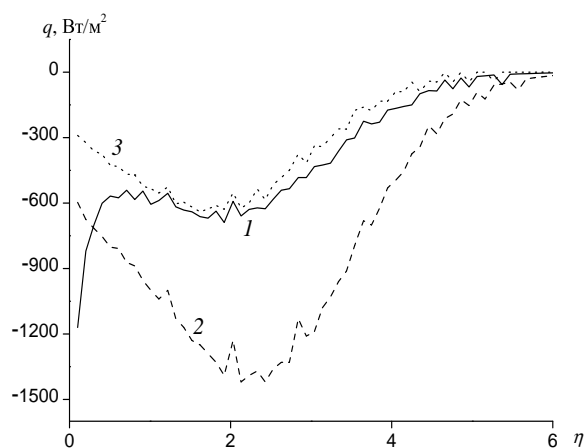


Рис. 8.11. Зависимость теплового потока  $q$  от  $\eta$ .  
1 — модель (1); 2 — модель (2); 3 — модель (3).

устанавливает качественно иной характер поведения теплового потока, кроме того, абсолютное значение  $q$  для этой модели при  $\eta \sim 0$  существенно превосходит соответствующее значение для других моделей. Интересно отметить, что при  $\eta > 1$  решения, полученные с помощью моделей (1) и (3), становятся близкими по величине, в то время как решение по модели (2) заметно отличается от них и с возрастанием  $\eta$ .

Причиной этого отличия служат процессы диффузии, поскольку потоки Фурье, обусловленные теплопроводностью, для этих двух моделей при  $\eta > 1$  почти не различаются. Для некаталитической поверхности полный тепловой поток практически совпадает с потоком Фурье (с точностью около 1%), что свидетельствует о слабом влиянии диффузионных процессов в рассмотренных условиях (в отличие

от проанализированного в § 8.2 случая, когда роль диффузии была заметной даже для некаталитической поверхности).

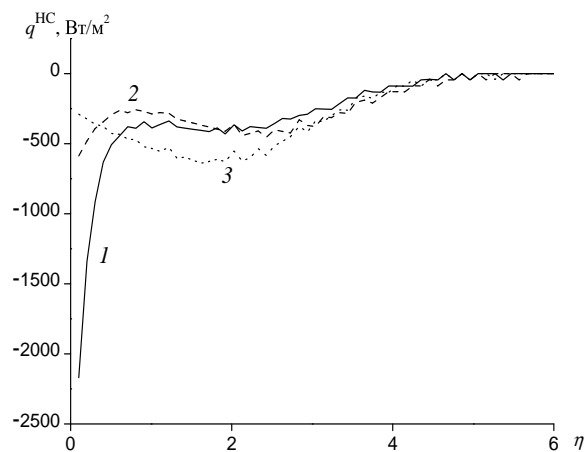


Рис. 8.12. Зависимость теплового потока Фурье  $q^{\text{HC}}$  от  $\eta$ .  
1 — модель (1); 2 — модель (2); 3 — модель (3).

Следует подчеркнуть важность одновременного учета рекомбинации и диссоциации на поверхности. Действительно, гетерогенная рекомбинация значительно увеличивает концентрацию молекул в сме-

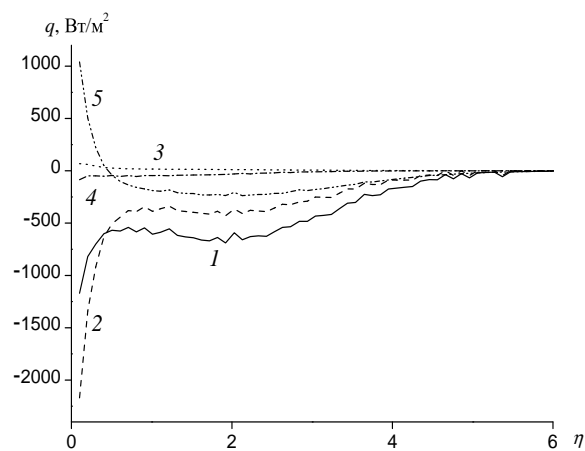


Рис. 8.13. Вклад различных процессов в тепловой поток для модели (1).  
1 — полный тепловой поток; 2 — поток Фурье; 3 — поток, вызванный термодиффузией; 4 — поток, вызванный массовой диффузией атомов; 5 — поток, вызванный диффузией колебательной энергии.

си и в отсутствие обратного процесса приводит к резкому изменению концентраций при  $\eta \sim 0$  (см. рис. 8.10). Следствием пренебрежения диссоциацией на поверхности является переоценка роли диффузии в теплопереносе. Это видно из рис. 8.13, 8.14 на которых сравнивается вклад различных процессов в полный поток энергии для моделей (1) и (2). В отличие от результатов, полученных для смеси  $N_2/N$ , в данном случае роль термодиффузии пренебрежимо мала (вклад ее не превышает 5–7%). Вклад массовой диффузии атомов в тепловой поток, рассчитанный для полной кинетической модели (1), также невелик, и основную роль в переносе энергии играют теплопроводность и диффузия колебательной энергии, вблизи поверхности эти процессы являются конкурирующими. В случае же модели (2) вклад всех этих процессов примерно одинаков, что свидетельствует о завышении роли массовой диффузии вследствие пренебрежения диссоциацией.

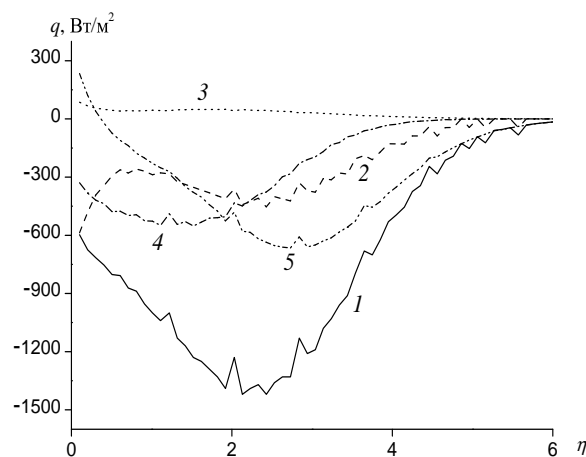


Рис. 8.14. Вклад различных процессов в тепловой поток для модели (2).

1 —  $q$ ; 2 —  $q^{HC}$ ; 3 —  $q^{TD}$ ; 4 —  $q^{MD}$ ; 5 —  $q^{DVE}$ .

Для расчета осредненного коэффициента скорости диссоциации  $k_{diss}(T)$  при разных значениях  $\eta$  использовалась формула (6.18). Поуровневые коэффициенты  $k_{i,diss}^d$  вычислялись на основе лестничной модели. На рис. 8.15 осредненные коэффициенты скорости диссоциации в газовой фазе  $k_{diss}^d$ , рассчитанные на основе неравновесных распределений по формуле (6.18), сравниваются с соответствующими равновесными коэффициентами, вычисленными с помощью закона Аррениуса (6.20). На рисунке приведен случай каталитической поверхности (модель (1)), для двух других моделей получены качественно близкие результаты. Как и в других неравновесных течениях (см., например, [135, 148, 213], а также рис. 7.5), поведение коэффициента скорости

диссоциации в области, где колебательные распределения далеки от больцмановских, существенно отличается от аррениусовского. В данном случае такое поведение наблюдается вблизи поверхности тела. При приближении к равновесному внешнему потоку осредненные коэффициенты диссоциации становятся близкими по значению.

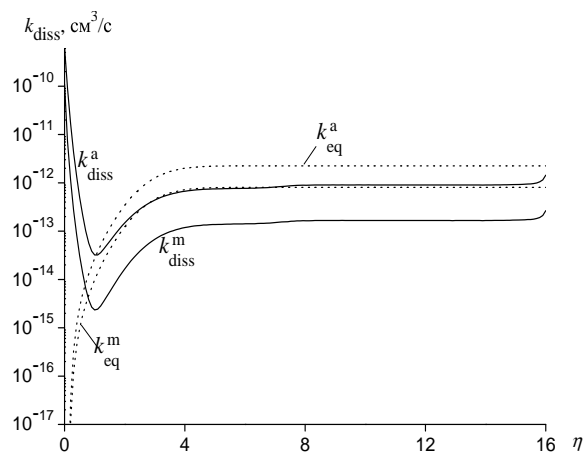


Рис. 8.15. Зависимость от  $\eta$  осредненного коэффициента скорости диссоциации  $k_{\text{diss}}^d$  и соответствующего равновесного коэффициента  $k_{\text{diss},\text{eq}}^d$  для модели (1).

Итак, как и для течений за ударными волнами, можно сделать вывод, что в пограничном слое неравновесные колебательные распределения оказывают заметное влияние на перенос энергии и скорость диссоциации. Кроме того, для каталитической поверхности при расчете теплового потока необходимо учитывать роль гетерогенных реакций. Важной и еще не решенной проблемой остается моделирование поуровневых коэффициентов скорости реакций и энергообмена при взаимодействии с поверхностью.

## *Глава 9*

# **Влияние неравновесной кинетики на параметры течений в соплах**

Возникновение сильнонеравновесных условий в потоках молекулярных газов в соплах и струях связано с быстрым охлаждением газа и существенным различием времен релаксации поступательных и внутренних степеней свободы. При резком расширении предварительно нагретого газа поток разгоняется, а его давление и температура уменьшаются. Из-за заметного различия скорости релаксации поступательных и колебательных степеней свободы колебательная энергия в каждом объеме движущегося газа изменяется значительно медленнее, чем поступательная, и не успевает достичь значения, соответствующего равновесному состоянию при местной температуре газа. В результате колебательная энергия оказывается значительно больше поступательной, и релаксационные процессы протекают в режиме сильного возбуждения колебательных степеней свободы. Неравновесные распределения молекул по колебательным уровням в расширяющихся течениях возникают также в результате химических реакций, в частности, вследствие рекомбинации, роль которой возрастает с уменьшением температуры.

Необходимость учета сильнонеравновесной кинетики в расширяющихся потоках реагирующих газов возникает на практике при моделировании параметров течения на высокоэнтальпийных установках, при разработке газодинамических лазеров, при расчетах реактивных двигателей. При выборе оптимальной модели кинетики важно знать, как неравновесные распределения влияют на изменение газодинамических параметров и на теплоперенос. В настоящей главе кинетические модели, рассмотренные в главах 2–4, используются для исследования неравновесных течений реагирующих газов в соплах. Основное внимание уделяется наиболее строгому приближению поуровневой кинетики. В этом приближении вычисляются неравновесные колебательные распределения и газодинамические параметры в потоке газа, исследуются диссипативные свойства. Полученные решения сравниваются с



результатами расчетов с использованием квазистационарных распределений, и оценивается влияние выбора кинетической модели на газодинамику и теплоперенос.

### **§ 9.1. Система уравнений, неравновесные распределения и макропараметры**

При течениях в соплах происходит смена нескольких режимов. В форкамере газ обычно можно считать равновесным. Расчеты показывают, что и в сужающейся части сопла до критического сечения состояние газа оказывается близким к равновесному. При расширении потока за критическим сечением газ охлаждается, и устанавливается режим сильной неравновесности, при котором колебательная энергия в каждом объеме газа значительно превышает поступательную. Вследствие уменьшения температуры снижается скорость физико-химических процессов (обмен энергией, диссоциация, обменные химические реакции), и может установиться такой режим, при котором обмен энергией между различными степенями свободы прекращается (замороженное состояние).

Одним из приближенных методов расчета течений газов с физико-химическими процессами в соплах является метод мгновенного замораживания [118, 31, 74], который предполагает, что переход от равновесного режима к замороженному происходит мгновенно. Этот метод был популярен в 50–60-е годы, позднее были разработаны более строгие теоретические модели, описывающие неравновесную кинетику в соплах. Большинство моделей было основано на использовании квазистационарных распределений (см. библиографию к работам [59, 74], а также работы [194, 123, 66, 146]). Следует отметить, что заселенности колебательных уровней при течении в сопле могут сильно отличаться от квазистационарных распределений вследствие возмущений, вызванных химическими реакциями. В таких условиях неравновесные распределения изменяются в том же масштабе времени, что и основные макроскопические параметры потока, и, как уже отмечалось ранее, уравнения для заселенностей колебательных уровней в потоке газа должны решаться совместно с уравнениями газодинамики. Такой подход к исследованию неравновесной кинетики и динамики течений в соплах использовался в работах [260, 147, 264, 148, 149, 214], а в работах [137, 56, 214] исследовались процессы переноса в соплах с учетом поуровневой кинетики.

Сначала запишем уравнения, характеризующие течение неравновесной реагирующей смеси в сопле в приближении поуровневой кинетики. Как и в главах 7, 8, для упрощения будем рассматривать бинарную смесь молекул  $A_2$  и атомов  $A$ , в которой происходят диссоциация,

рекомбинация, а также VV- и VT-переходы колебательной энергии. Течение в сопле считаем стационарным и квазиодномерным [9], газ предполагаем невязким и нетеплопроводным. Мы не рассматриваем газодинамические аспекты, связанные с названными упрощениями, и можем адресовать читателя, например, к работе [79], где всесторонне проанализированы особенности течений в соплах в более общей постановке. Основное внимание мы фокусируем на моделях неравновесной кинетики и ее влиянии на параметры потока в сопле.

Обратимся к системе уравнений (2.21)–(2.23), описывающей течение многокомпонентной реагирующей смеси идеальных газов в приближении поуровневой кинетики. Запишем эти уравнения для течения в сопле с учетом принятых предположений:

$$\frac{d}{dx}(n_i v S) = S (R_i^{\text{vibr}} + R_i^{\text{diss-rec}}), \quad i = 0, 1, \dots, L, \quad (9.1)$$

$$\frac{d}{dx}(n_a v S) = -2S \sum_i R_i^{\text{diss-rec}}, \quad (9.2)$$

$$\rho v \frac{dv}{dx} + \frac{dp}{dx} = 0, \quad (9.3)$$

$$\frac{dh}{dx} + v \frac{dv}{dx} = 0, \quad (9.4)$$

где  $x$  — расстояние от форкамеры вдоль оси сопла;  $S(x)$  — площадь сечения сопла, энтальпия единицы массы газа  $h$  вычисляется по формуле (7.6), релаксационные члены  $R_i^{\text{vibr}}$ ,  $R_i^{\text{diss-rec}}$  даны выражениями (6.2), (6.3), (6.11).

Решение уравнений (9.1)–(9.4) проводилось рядом авторов: в [148, 137] и [264] рассматривалось течение смесей  $\text{N}_2/\text{N}$  и  $\text{O}_2/\text{O}$  в профилированных соплах различной формы, в [149] — исследовалась поуровневая кинетика в 5-компонентной смеси газов  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{O}$  в сопле. В работе [214] изучалось течение смесей  $\text{N}_2/\text{N}$  и  $\text{O}_2/\text{O}$  в коническом сопле с углом полураствора  $15^\circ$ .

Далее обсуждаются неравновесная кинетика, газодинамика и теплообмен в коническом сопле [214]. Рассматривались течения смесей  $\text{O}_2/\text{O}$  и  $\text{N}_2/\text{N}$  при следующих условиях в форкамере:  $T_* = 4000$  К,  $p_* = 100$  атм (для  $\text{O}_2/\text{O}$ ) и  $T_* = 7000$  К,  $p_* = 100$  атм (для  $\text{N}_2/\text{N}$ ). Распределения частиц смеси по химическим сортам и колебательным уровням в форкамере равновесные, соответствующие температуре  $T_*$  и давлению  $p_*$ . На рис. 9.1,а–9.8,а приводятся результаты для смеси  $\text{O}_2/\text{O}$ ; на рис. 9.1,б–9.8,б — для смеси  $\text{N}_2/\text{N}$ .

На рис. 9.1 отражена зависимость от  $i$  безразмерных заселенностей  $n_i/n$  в разных сечениях сопла (при разных значениях  $x/R$ ,  $R$  —

радиус критического сечения). Рисунок иллюстрирует эволюцию начальных равновесных распределений и формирование неравновесных небульцмановских распределений, имеющих платообразный участок

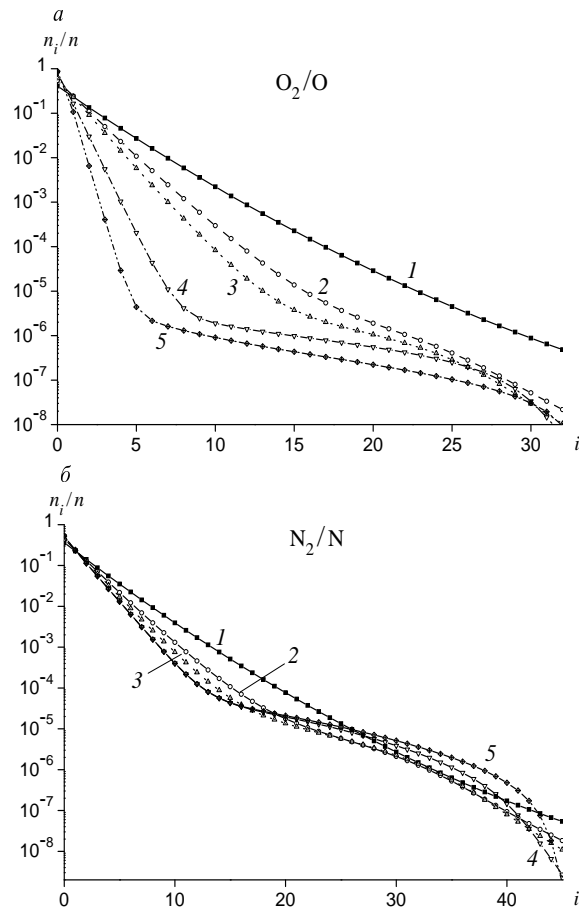


Рис. 9.1. Зависимость заселенностей колебательных уровней  $n_i/n$  от  $i$  в разных сечениях  $x/R$ .

1 —  $x/R = 0$ ; 2 —  $x/R = 1$ ; 3 —  $x/R = 2$ ; 4 —  $x/R = 10$ ; 5 —  $x/R = 50$ .

на средних уровнях. Отметим, что платообразная часть распределений в азоте оказывается намного короче аналогичной части распределений в кислороде.

Важная роль рекомбинации в процессе формирования неравновесных распределений в сопле следует из результатов, представленных на рис. 9.2. На этом рисунке сравниваются распределения молекул кислорода и азота в сечении  $x/R = 50$ , найденные с учетом диссоциации и

рекомбинации, только диссоциации или только рекомбинации, а также без учета всех химических процессов. Видно, что пренебрежение диссоциацией лишь незначительно сказывается на характере заселенностей, в то время как учет рекомбинации существенно изменяет форму распределений.

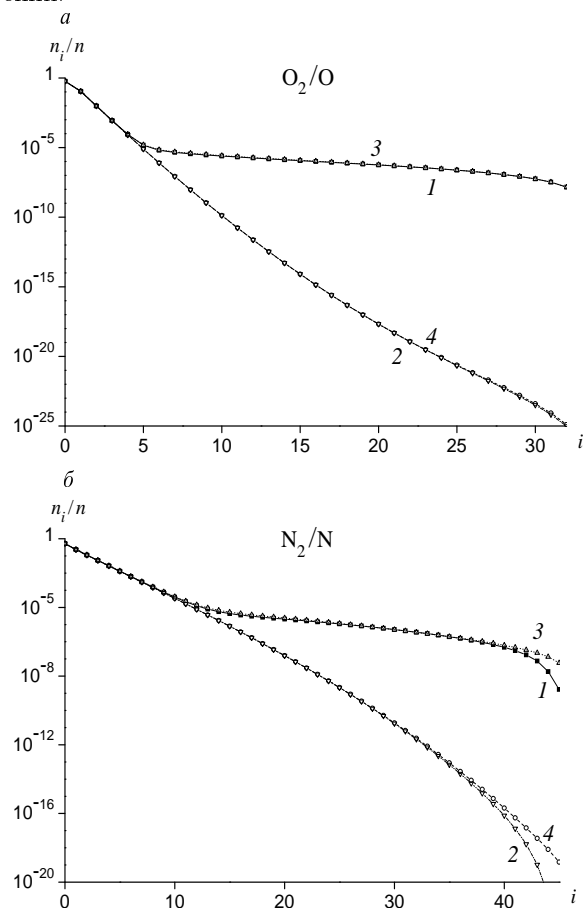


Рис. 9.2. Зависимость заселенностей колебательных уровней  $n_i/n$  от  $i$  при  $x/R = 50$ .

1 — диссоциация и рекомбинация; 2 — диссоциация; 3 — рекомбинация; 4 — диссоциация и рекомбинация отсутствуют.

Интересно сравнить заселенности колебательных уровней, полученные в приближении поуровневой кинетики, с квазистационарными решениями. При исследовании течений в соплах рассмотрения квазистационарного триноровского распределения (3.14) для всех колебательных уровней оказывается недостаточно, так как из-за высокой

колебательной энергии существенно заселены не только нижние, но и средние и верхние колебательные уровни. Поэтому в данном случае более точными оказываются составное квазистационарное распределение (3.115) для однокомпонентного газа и его обобщение для смеси с диссоциацией и рекомбинацией, найденное в [146]. Это распределение по виду совпадает с триноровским лишь на нижних уровнях, имеет платообразную форму на средних, а на верхних приобретает вид однотемпературного больцмановского распределения. Заселенности колебательных уровней в этом приближении выражаются через числовую плотность молекул  $n_m$ , температуру  $T$  и температуру первого колебательного уровня  $T_1$ . Для гармонических осцилляторов  $T_1 = T_v$ , и распределение (3.115) переходит в больцмановское с температурой  $T_v$ , а в термически равновесном случае — в распределение Больцмана с температурой  $T_1 = T_v = T$ .

Задача о течении диссоциирующего газа в сопле решалась в следующих четырех приближениях: в поуровневом приближении, на основе составного двухтемпературного квазистационарного распределения для ангармонических осцилляторов, на основе неравновесного больцмановского распределения для гармонических осцилляторов и в однотемпературном приближении термически равновесного газа. Проанализируем распределения и макропараметры, рассчитанные на основе этих четырех моделей.

На рис. 9.3 сравниваются поуровневые, а также квазистационарные небольцмановские (3.115), неравновесные больцмановские и термически равновесные распределения в сечении  $x/R = 50$ .

Можно видеть существенное различие между распределениями, полученными в разных приближениях. Термически равновесное распределение дает заметно заниженные значения заселенностей всех колебательных уровней  $O_2$  и  $N_2$ . Квазистационарные неравновесные распределения лишь для нескольких нижних уровней близки по значению к поуровневым, однако различие быстро возрастает с увеличением  $i$ .

Значительно меньше различаются значения температур  $T$  и  $T_1$ , найденные в разных приближениях (в поуровневом приближении  $T_1$  вычислялась по формуле  $T_1 = \varepsilon_1/[k \ln(n_0/n_1)]$ ).

Как видно из рис. 9.4, температура газа, вычисленная в поуровневом приближении, слабо отличается от температуры, полученной в квазистационарных приближениях: максимальное различие не превышает 2% для ангармонических осцилляторов и 4% для гармонических. Однотемпературное приближение приводит к значительно большему отклонению, максимальное отличие от поуровневого приближения достигает 40–50% для смеси  $O_2/O$ . Температуры колебательных степеней свободы  $T_v$  и  $T_1$  в смеси  $O_2/O$ , рассчитанные в квазистационарных

приближениях, практически совпадают с температурой  $T_1$ , полученной при поуровневом описании течения, для смеси  $N_2/N$  отличие достигает 10–15%.

Приведенные результаты свидетельствуют о возможности использования квазистационарного распределения для ангармонических осцилляторов и даже простого неравновесного бoльцмановского распре-

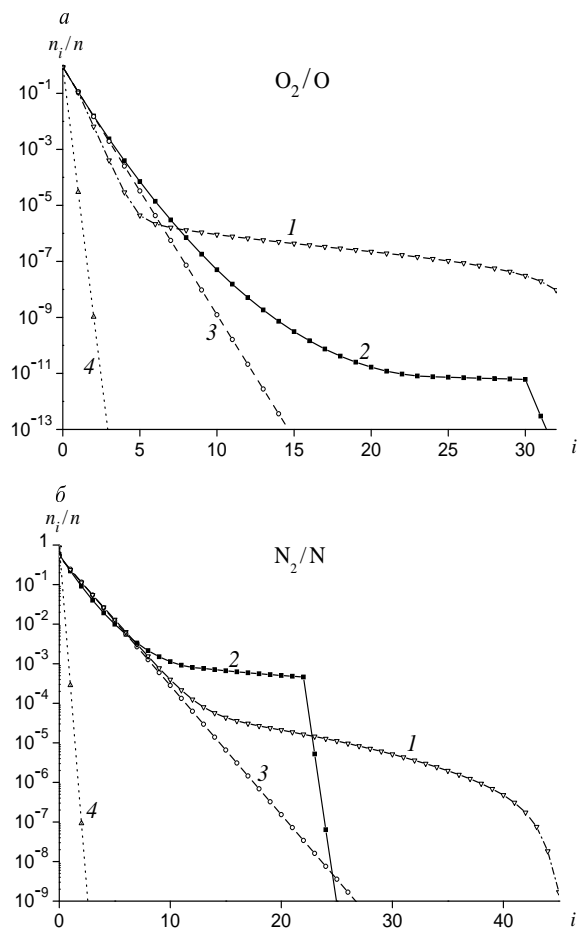


Рис. 9.3. Зависимость заселенностей колебательных уровней  $n_i/n$  от  $i$  при  $x/R = 50$  в разных приближениях. 1–4 — поуровневое, двухтемпературное (ангармонический осциллятор), двухтемпературное (гармонический осциллятор) и однотемпературное приближения соответственно.

деления, справедливого лишь для гармонических осцилляторов, при вычислении температур с удовлетворительной точностью. Этот вывод

важен для практических расчетов, так как применение квазистационарных распределений требует значительно меньших затрат машинного времени, чем поуровневое приближение.

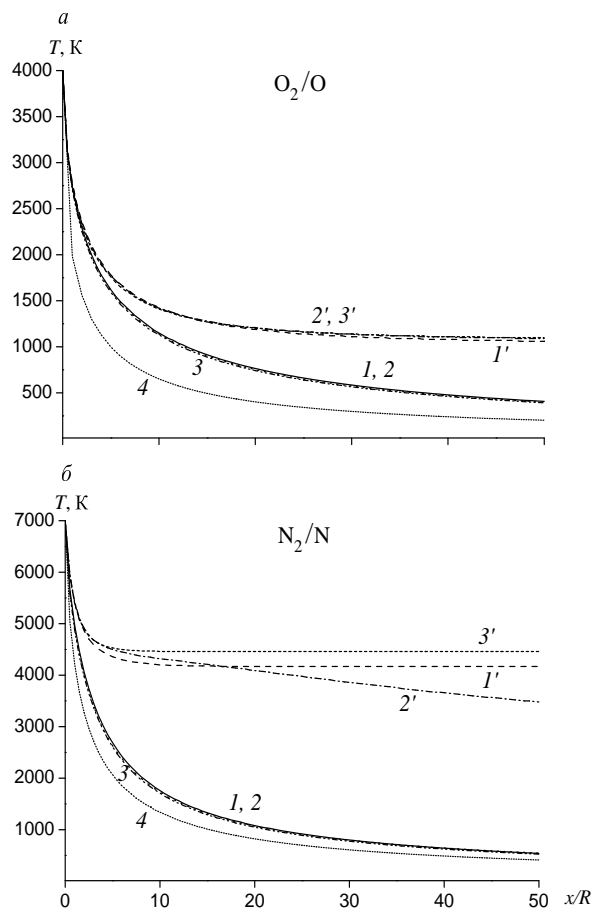


Рис. 9.4. Зависимость температуры  $T$  и колебательной температуры  $T_1$  ( $T_v$ ) от  $x/R$  в разных приближениях. 1, 1' — для  $T$  и  $T_1$  в поуровневом приближении; 2, 2' — для  $T$  и  $T_1$  в двухтемпературном приближении (ангармонический осциллятор); 3, 3' — для  $T$  и  $T_v$  в двухтемпературном приближении (гармонический осциллятор); 4 — для  $T$  в однетемпературном приближении.

Заметим, что при исследовании течений за ударными волнами наблюдалось более существенное влияние неравновесной кинетики на газодинамические параметры потока, в частности, на температуру газа, чем при течении в сопле. Это объясняется тем, что основное влия-

ние на газодинамические параметры оказывают заселенности нижних уровней. Расчеты показывают, что в расширяющихся течениях заселенности нижних уровней, найденные в разных неравновесных приближениях, различаются значительно меньше, чем за ударными волнами (см. для сравнения рис. 7.1 и рис. 9.3).

## § 9.2. Влияние неравновесной кинетики на процессы переноса

Рассмотрим явления диффузии и теплопереноса при течениях в соплах и влияние на них неравновесных распределений. Для этого снова воспользуемся кинетической теорией процессов переноса, изложенной в главах 2–5. Как уже отмечалось, коэффициенты переноса в неравновесном газе зависят не только от температуры, но и от заселенностей всех колебательных уровней в поуровневом приближении или от температуры  $T_1$  в двухтемпературном приближении, а также от неравновесных концентраций химических компонентов смеси. При строгом подходе к решению системы уравнений вязкого теплопроводного газа на каждом шаге численного интегрирования необходимо рассчитывать все коэффициенты переноса. Очевидно, что эта процедура требует значительных затрат машинного времени. Поэтому, как и в главах 7–8, для оценки диссипативных свойств можно использовать приближенный подход: сначала по более простым уравнениям идеального газа необходимо найти макропараметры, а затем по рассчитанным макропараметрам на основе строгих формул кинетической теории вычислить коэффициенты переноса.

Диссипативные свойства реагирующих газов в соплах в приближении поуровневой кинетики впервые были исследованы в [137, 56]. Сравнение разных приближений дано в работе [214]. Рассмотрим некоторые результаты этих работ.

На рис. 9.5 приведены значения коэффициента теплопроводности  $\lambda'$  при градиенте поступательной температуры  $T$  и коэффициента  $\lambda_v$ , появляющегося при градиенте колебательной температуры  $T_1$  или  $T_v$  в многотемпературных приближениях. Коэффициенты рассчитывались в четырех приближениях: поуровневом, двухтемпературном для ангармонических или гармонических осцилляторов и однетемпературном. Выражения для тепловых потоков в разных приближениях даются формулами (2.50), (3.85), (4.38). Различие между коэффициентами, полученными в четырех приближениях, более заметно в смеси  $N_2/N$ , так как в этом случае значения параметра неравновесности  $T_1/T$  достаточно велики и достигают в рассматриваемых условиях восьми. Поэтому в смеси  $N_2/N$  более заметно влияние ангармоничности на коэффициенты  $\lambda'$  и  $\lambda_v$ . Использование однетемпературного приближения



приводит к недооценке  $\lambda'$  несмотря на то, что коэффициент  $\lambda_v$  уже включен в  $\lambda'$ . Это является следствием нереально низких значений температур, полученных в этом приближении.

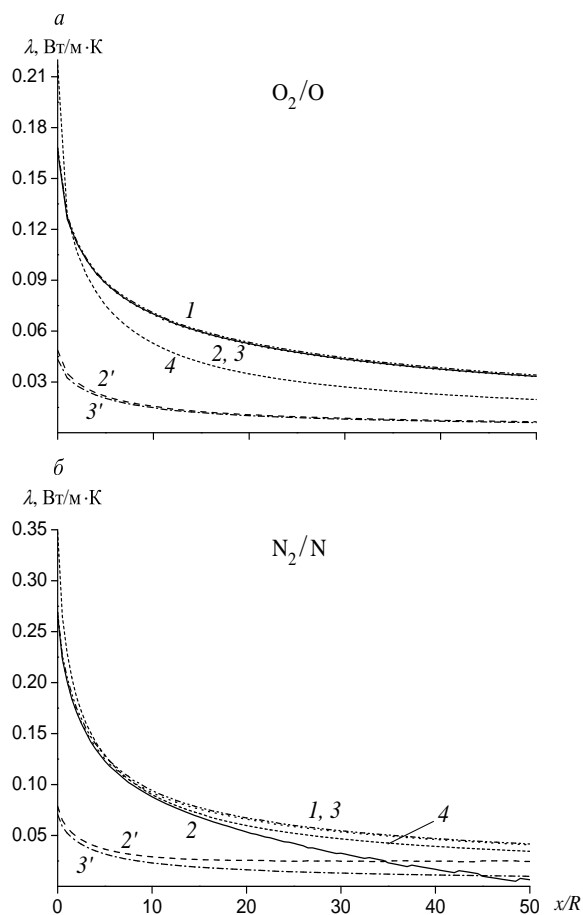


Рис. 9.5. Зависимость коэффициентов теплопроводности  $\lambda'$ ,  $\lambda_v$  от  $x/R$  в разных приближениях.

1 — для коэффициента  $\lambda'$  в поуровневом приближении; 2, 2' — для коэффициентов  $\lambda'$  и  $\lambda_v$  в двухтемпературном приближении (ангармонический осциллятор); 3, 3' — для коэффициентов  $\lambda'$  и  $\lambda_v$  в двухтемпературном приближении (гармонический осциллятор); 4 — для коэффициента  $\lambda'$  в однотемпературном приближении.

На рис. 9.6 представлены значения теплового потока  $q$  в четырех приближениях. Тепловой поток уменьшается с возрастанием  $x$ , так как с ростом  $x$  уменьшаются градиенты макропараметров. Однотем-

пературная модель дает заниженные значения теплового потока, квазистационарные приближения вполне удовлетворительно описывают  $q$ : отличие от значений, полученных в строгом поуровневом прибли-

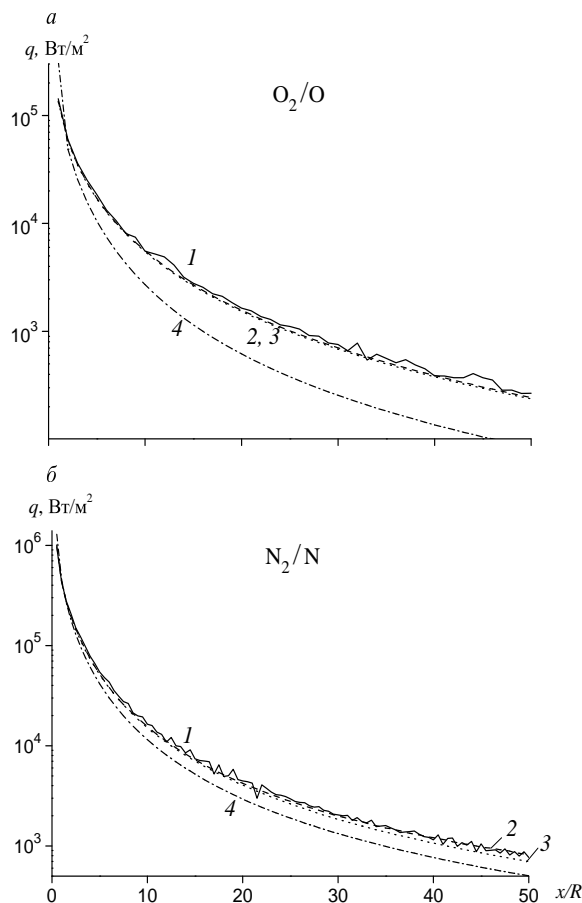


Рис. 9.6. Зависимость теплового потока  $q$  от  $x/R$  в разных приближениях.

1 — поуровневое; 2 — двухтемпературное (ангармонический осциллятор); 3 — двухтемпературное (гармонический осциллятор); 4 — однотемпературное приближения.

жении, составляет 4 и 10% для ангармонического и гармонического осцилляторов (смесь  $N_2/N$ ) и соответственно 7 и 10% для смеси  $O_2/O$ .

Обстоятельство, что неравновесные колебательные распределения столь слабо влияют на поведение теплового потока в сопле, может показаться неожиданным, особенно если принять во внимание сильное расхождение между самими распределениями. Если обратиться к

поведению теплового потока за ударной волной (глава 7), можно отметить существенное влияние, оказываемое на него неравновесными колебательными распределениями, в то время как форма поуровневых и квазистационарных распределений за ударной волной различалась не столь значительно, как при течении в сопле.

Для того чтобы понять причину такого поведения, рассмотрим вклад различных процессов в полный поток энергии в поуровневом приближении. На рис. 9.7 приведены отношения долей полного тепло-

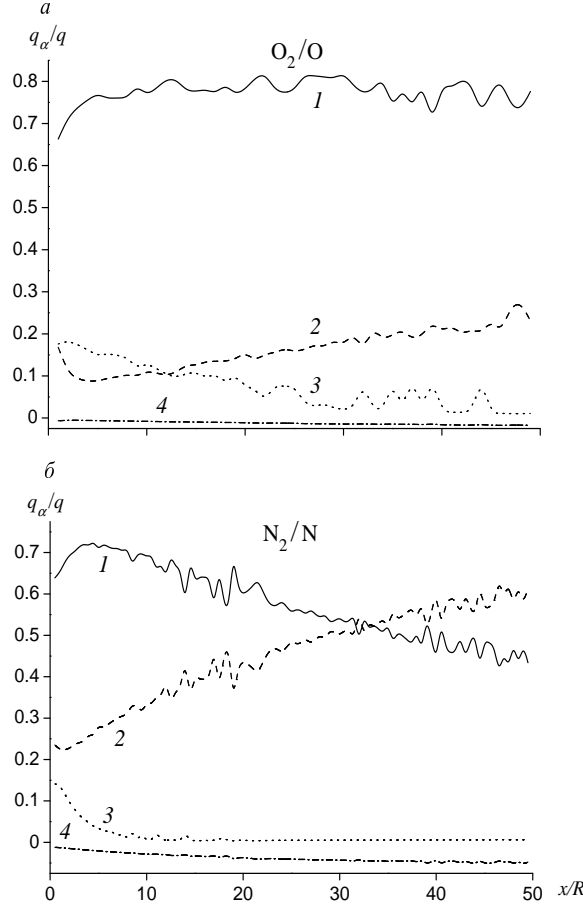


Рис. 9.7. Вклад различных процессов в тепловой поток в поуровневом приближении.  
 $1 - q^{\text{HC}}/q$ ;  $2 - q^{\text{MD}}/q$ ;  $3 - q^{\text{DVE}}/q$ ;  $4 - q^{\text{TD}}/q$ .

вого потока, обусловленных разными процессами:  $q^{\text{HC}}/q$ ,  $q^{\text{TD}}/q$ ,  $q^{\text{MD}}/q$  и  $q^{\text{DVE}}/q$ , где  $q^{\text{HC}}$  — поток энергии, определяемый только теплопро-

водностью;  $q^{\text{TD}}$  — часть теплового потока вследствие термодиффузии;  $q^{\text{MD}}$  — тепловой поток в результате массовой диффузии атомов;  $q^{\text{DVE}}$  — поток колебательной энергии, вызванный диффузией колебательно-возбужденных молекул. Напомним, что перенос колебательной энергии вследствие диффузии был обнаружен только в поуровневом приближении, в квазистационарных случаях этот процесс обусловлен градиентом колебательной температуры. Нетрудно заметить, что роль термодиффузии в теплопереносе пренебрежимо мала, это подтверждает обычное в кинетической теории предположение о малом вкладе термодиффузии в процессы переноса. В смеси  $\text{O}_2/\text{O}$  тепловой поток вследствие теплопроводности в рассматриваемых условиях составляет 70–80% от полного теплового потока, а роль массовой диффузии и диффузии колебательно-возбужденных молекул в окрестности критического сечения примерно одинакова (порядка 15–20%), причем вклад  $q^{\text{DVE}}$  уменьшается с ростом  $x$ . В смеси  $\text{N}_2/\text{N}$  может быть отмечена заметная конкуренция между теплопроводностью и массовой диффузией атомов, а вклад диффузии колебательной энергии, составляя в окрестности критического сечения 15%, уменьшается очень быстро, значительно быстрее, чем в  $\text{O}_2/\text{O}$ . Это следует из того факта, что в рассматриваемых условиях замораживание колебательных распределений в смеси  $\text{N}_2/\text{N}$  происходит гораздо быстрее, чем в  $\text{O}_2/\text{O}$ .

Следует отметить, что во всей области расширяющегося течения роль диффузии колебательной энергии нельзя считать пренебрежимо малой. В связи с этим остается неясным, почему небольшие распределения столь слабо влияют на тепловой поток в сопле. Для понимания причин появления этой особенности (и кажущегося противоречия) оценим вклад различных колебательных уровней в составляющую теплового потока  $q^{\text{DVE}}$ .

На рис. 9.8 приведен тепловой поток вследствие диффузии колебательной энергии, рассчитанный при разном числе уровней. Кривые 1 получены с учетом всех колебательных состояний (33 для кислорода и 46 для азота), кривые 2–4 соответствуют  $q^{\text{DVE}}$ , вычисленному с учетом 5, 10 и 20 уровней соответственно. Видно, что только кривые 2 несколько отклоняются от точных значений. Для кислорода достаточно рассматривать 10 нижних состояний, а для азота — 15–20. Таким образом, основной вклад в тепловой поток вносят несколько нижних колебательных уровней. Если вернуться к рис. 9.3, то можно заметить, что для этих состояний поуровневые распределения незначительно отличаются от квазистационарных. Это позволяет заключить, что в нашем случае поток колебательной энергии вследствие диффузии практически совпадает с потоком энергии колебательных степеней свободы  $q_{\text{vibr}}$  (см. формулы (3.141)), т. е. приближенно выполнено соотноше-

ние (5.115). Кривые 5 на рис. 9.8 соответствуют потоку колебательной энергии  $q_{\text{vibr}}$ . Очевидно, что для смеси  $\text{O}_2/\text{O}$   $q_{\text{vibr}}$  представляет собой среднее значение  $q^{\text{DVE}}$ , и наше предположение о близости  $q^{\text{DVE}}$  и  $q_{\text{vibr}}$

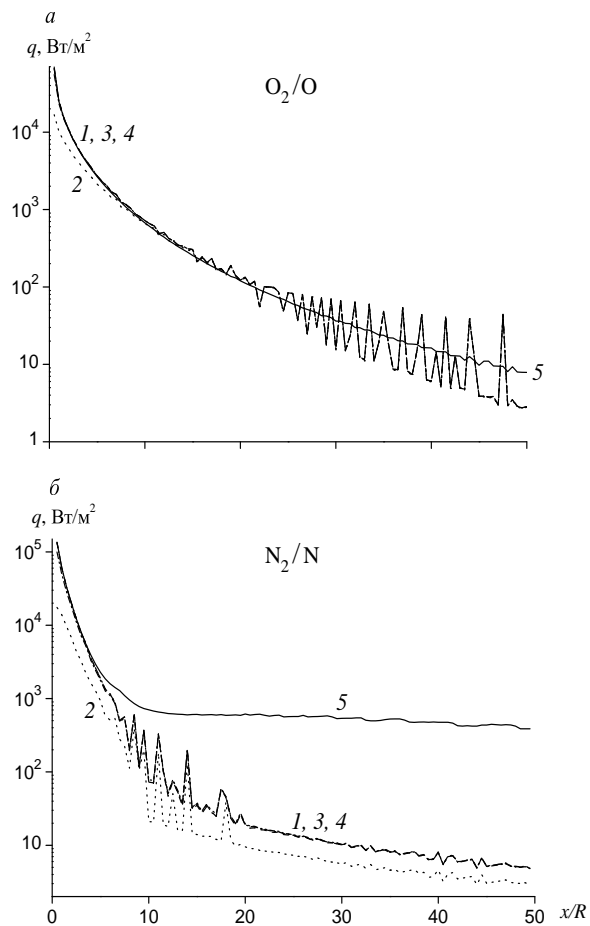


Рис. 9.8. Поток энергии вследствие диффузии колебательной энергии  $q^{\text{DVE}}$  и поток колебательной энергии в двухтемпературном приближении  $q_{\text{vibr}}$ . 1 —  $q^{\text{DVE}}$ ,  $L = 33$  (46); 2 —  $L = 5$ ; 3 —  $L = 10$ ; 4 —  $L = 20$ ; 5 —  $q_{\text{vibr}}$ .

подтверждается. Именно поэтому поуровневое и квазистационарные приближения дают столь близкие результаты при вычислении полного теплового потока.

Ситуация несколько отличается для смеси  $N_2/N$ , в этом случае  $q_{\text{vib}}$  совпадает с  $q^{\text{DVE}}$  только в окрестности критического сечения, а затем существенно отклоняется от него. Это связано с расхождением поуровневых и квазистационарных распределений на средних колебательных уровнях ( $i = 10 - 20$ ), которые вносят заметный вклад в поток  $q^{\text{DVE}}$  в азоте. Однако в рассматриваемых условиях роль диффузии колебательной энергии при  $x/R > 5$  становится пренебрежимо малой (см. рис. 9.7, б), и в области существенного различия  $q_{\text{vib}}$  и  $q^{\text{DVE}}$  неравновесные поуровневые распределения лишь незначительно влияют на значения теплового потока.

Интересно отметить, что в высокотемпературном потоке газа за ударной волной было найдено весьма значительное расхождение между поведением теплового потока, рассчитанного в поуровневом и квазистационарных приближениях. Это объясняется тем, что за ударной волной распределения, полученные в поуровневом и многотемпературном приближениях, заметно различаются именно на нижних уровнях (см. рис. 7.1). Поэтому роль диффузии колебательно-возбужденных молекул становится значительно более заметной, чем в расширяющемся сверхзвуковом потоке.

Итак, для вычисления макропараметров и оценки диссипативных свойств течений в соплах с удовлетворительной точностью может быть использовано двухтемпературное приближение, однако для моделирования неравновесных распределений следует использовать более детальное и строгое приближение поуровневой кинетики.

## Заключение

В завершение работы авторы хотели бы отметить следующее. В книге построены замкнутые модели сильнонеравновесных течений газов на основе кинетической теории. При этом учитывалась разная скорость физико-химических процессов и в соответствии с аддитивными инвариантами столкновений в быстрых процессах вводился расширенный набор определяющих макропараметров. В результате для многих практически важных режимов неравновесности выведены самосогласованные системы уравнений для макропараметров и получены соотношения, выражающие тензор напряжений, скорости диффузии, тепловой поток и скорости протекания неравновесных процессов через эти макропараметры.

Использование методов кинетической теории и их обобщение для газов с быстрыми и медленными процессами привели к построению новых строгих алгоритмов вычисления коэффициентов переноса в приближении поуровневой кинетики и на основе ряда квазистационарных, в том числе небольшого числа, распределений. Кроме того, предложен ряд упрощений, значительно облегчающих практическое применение построенных алгоритмов и даны оценки точности этих упрощений. Разработанная методика вычисления коэффициентов переноса может быть использована непосредственно при численном интегрировании уравнений Навье—Стокса для сильнонеравновесных смесей реагирующих газов. По результатам приложения полученных моделей к течениям за ударной волной, в неравновесном пограничном слое, в соплах исследовано влияние неравновесной кинетики на газодинамику и теплоперенос.

Сформулированные принципы построения теоретических моделей процессов переноса и релаксации в сильнонеравновесных потоках реагирующих смесей молекулярных газов могут быть использованы (и частично уже применялись) для дальнейшего расширения круга физико-химических процессов, включаемых в рассмотрение при моделировании реальных течений.

Так, в данной книге не обсуждались смеси, содержащие молекулы, состоящие из трех и более атомов. Моделирование неравновесной кине-

тики и переноса в таких газах заметно осложняется наличием в многоатомных молекулах нескольких колебательных мод и, следовательно, большого разнообразия каналов релаксации и разной скорости внутримодового и межмодового обмена колебательной энергией. Основы кинетической теории процессов переноса в таких смесях, в частности, в смесях, содержащих молекулы углекислого газа, в условиях сильной колебательной неравновесности заложены в работах [211, 212]. В [211] рассмотрены неравновесные квазистационарные распределения в  $\text{CO}_2$  и их влияние на диссипативные процессы, а в [212] — кинетика  $\text{CO}_2$  в поуровневом приближении.

Дальнейшее развитие кинетической теории сильнонеравновесных газов из сложных молекул представляется весьма важным и перспективным в связи с необходимостью решения целого ряда практических задач, таких как моделирование входа космических аппаратов в атмосферу Марса и Венеры, усовершенствование лазерных и химических технологий, изучение процессов горения и детонации, борьба с загрязнением атмосферы и др.

В число рассматриваемых в монографии процессов не включены электронное возбуждение, излучение и ионизация. При высоких температурах принятие во внимание этих процессов становится необходимым, а построение обоснованных кинетических моделей с учетом указанных процессов — важная задача кинетической теории. В [201, 200] на основе подхода, изложенного в данной книге, в поуровневом приближении исследованы кинетика, динамика и процессы переноса в газах с неравновесным излучением и возбужденными электронными степенями свободы.

Моделирование кинетики и диссипативных процессов в частично ионизованном газе является перспективной, но сложной проблемой, поскольку поведение плазмы определяется соотношениями значительно большего числа характерных масштабов, чем это необходимо для описания нейтрального газа. Кроме того, серьезной проблемой остается моделирование взаимодействия заряженных частиц.

Несомненный практический интерес представляет и развитие теории процессов переноса в газах и плазме под действием магнитного поля. Особенностью коэффициентов переноса в таких условиях является их тензорный характер, что заметно усложняет расчет скорости диффузии, потока энергии и плотности электрического тока.

Важной проблемой кинетики, от которой зависят дальнейшее развитие и уточнение теории процессов переноса в неравновесных газах, является определение сечений неупругих столкновений с физико-химическими превращениями и поуровневых коэффициентов скорости разных видов неупругого энергообмена и химических реакций.



К настоящему времени механизмы неупругого взаимодействия при столкновениях молекул в потоке газа изучены недостаточно, отсутствуют обоснованные данные о сечениях химически реактивных столкновений и практически не изучены элементарные процессы, происходящие при взаимодействии потока с поверхностью обтекаемых тел. Такие модели необходимы, в частности, для вычисления значений тепловых потоков и решения проблемы тепловой защиты поверхностей космических аппаратов.

Мы назвали лишь некоторые из важных направлений, разработка которых необходима для решения современных задач физической газодинамики. Использование фундаментальных принципов кинетической теории при исследовании сильнонеравновесных течений газов в сочетании с обоснованными моделями элементарных процессов при столкновениях молекул определяет перспективный подход к решению новых задач аэротермодинамики и созданию новых технологий.

## Указатель литературы

1. *Абрамов А.А., Макашев Н.К.* Нарушение равновесной кинетики высокопороговых реакций в течениях с переменной по пространству температурой газа // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. №5. С. 1083–1087.
2. *Алексеев Б.В.* Пограничный слой с химическими реакциями. М.: ВЦ АН СССР, 1967. 128 с.
3. *Алексеев Б.В.* Математическая кинетика реагирующих газов. М.: Наука, 1982. 424 с.
4. *Баранцев Р.Г.* Взаимодействие разреженных газов с обтекаемыми поверхностями. М.: Наука, 1975. 343 с.
5. *Беркут В.Д., Дорошенко В.М., Ковтун В.В. и др.* Неравновесные физико-химические процессы в гиперзвуковой аэродинамике. М.: Энергоатомиздат, 1994. 398 с.
6. *Больцман Л.* Лекции по теории газов. М.: Гос. изд-во техн.-теор. лит-ры, 1956. 554 с.
7. *Бонд Дж., Уотсон К., Уэлл Дж.* Физическая теория газовой динамики. М.: Мир, 1968. 556 с.
8. *Валландер С.В.* Уравнения и постановка задач в аэродинамике разреженных газов // Аэродинамика разреженных газов. Вып. 1. Л. 1963. С. 7–38.
9. *Валландер С.В.* Лекции по гидроаэромеханике. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1978. 296 с.
10. *Валландер С.В., Белова А.В.* Интегральные кинетические уравнения для смеси газов с внутренними степенями свободы // Аэродинамика разреженных газов. Вып. 1. Л. 1963. С. 45–53.
11. *Валландер С.В., Егорова И.А., Рыдалевская М.А.* Статистическое распределение Больцмана как решение кинетических уравнений для газовых смесей // Аэродинамика разреженных газов. Вып. 2. Л. 1965. С. 14–30.
12. *Валландер С.В., Егорова И.А., Рыдалевская М.А.* Распространение метода Энского–Чепмена на смеси газов с внутренними степенями свободы и химическими реакциями // Аэродинамика разреженных газов. Вып. 2. Л. 1965. С. 122–163.
13. *Валландер С.В., Нагнибеда Е.А.* Общая постановка задач при описании релаксационных процессов в газах с внутренними степенями свободы // Вестн. Ленингр. ун-та. Сер.: Математика, механика, астрономия. 1963. № 13. С. 77–91.
14. *Валландер С.В., Нагнибеда Е.А., Рыдалевская М.А.* Некоторые вопросы кинетической теории химически реагирующей смеси газов. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1977. 280 с.
15. *Вальдман Л.* Явления переноса в газах при среднем давлении // Термодинамика газов. М.: Машиностроение, 1970. С. 169–415.

16. *Вандышева Н.М.* Уравнения колебательной релаксации в системе ангармонических осцилляторов // Вестн. Ленингр. ун-та. Сер.: Математика, механика, астрономия. 1976. № 13. С. 57–65.
17. *Галкин В.С., Коган М.Н., Макашев Н.К.* Обобщенный метод Энскога—Чепмена // Учен. зап. ЦАГИ. 1974. Т. 5. № 5. С. 66–76.
18. *Галкин В.С., Коган М.Н., Макашев Н.К.* Обобщенный метод Энскога—Чепмена // Учен. зап. ЦАГИ. 1975. Т. 6. № 1. С. 15–26.
19. *Герцберг Г.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: ИЛ, 1949. 648 с.
20. *Герцберг Г.* Спектры и строение двухатомных молекул. М.: ИЛ, 1949. 403 с.
21. *Гершензон Ю.М., Розенштейн В.Б., Уманский С.Я.* Диффузия колебательно-возбужденных молекул // Докл. АН СССР. 1975. Т. 223. № 3. С. 629–632.
22. *Гирифельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961. 929 с.
23. *Гордиец Б.Ф., Жданок С.А.* Аналитическая теория колебательной кинетики ангармонических осцилляторов // Неравновесная колебательная кинетика / Под ред. М. Капителли. М.: Мир, 1989. С. 61–103.
24. *Гордиец Б.Ф., Мамедов Ш.С.* Функция распределения и скорость релаксации колебательной энергии в системе ангармонических осцилляторов // Прикл. мех. и техн. физ. 1974. № 3. С. 13–22.
25. *Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А.* Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
26. *Гудман Ф., Ватман Г.* Динамика рассеяния газа поверхностью. М.: Мир, 1980. 423 с.
27. *Гурич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справоч. изд.: В 4-х т. М.: Наука. Т. 1. 1978. Т. 2. 1979. Т. 3. 1981. Т. 4. 1982.
28. *Добкин С.В., Сон Э.Е.* Процессы переноса в колебательно-возбужденном молекулярном газе // Прикл. мех. и техн. физ. 1987. № 5. С. 10–17.
29. *Егоров Б.В., Жигулев В.Н., Кузнецов М.М.* Исследование некоторых проблем механики сплошной среды на основе принципов кинетической теории газов // Труды IV Всесоюз. семинара по моделям механики сплошной среды. Новосибирск. СО АН СССР, ИТПМ. 1976. С. 101–130.
30. *Егоров Б.В., Нагнибеда Е.А.* Уровневая кинетика в задачах физической газовой динамики // Моделирование в механике. 1987. Т. 1. № 18. С. 71–89.
31. *Ельяшевич М.А., Анисимов С.И.* Релаксационные явления при течении газа с большой скоростью // Докл. АН СССР. 1961. Т. 5. № 8. С. 324–326.
32. *Жданов В.М.* Явления переноса в многокомпонентной плазме. М.: Энергоиздат, 1982. 175 с.
33. *Жданов В.М., Алиевский М.Я.* Процессы переноса и релаксации в молекулярных газах. М.: Наука, 1989. 336 с.
34. *Жданов В.М., Скачков П.П.* Уравнения переноса в химически реагирующих неоднородных газах. Учет внутренних степеней свободы // Изв. АН СССР. Мех. жидк. и газа. 1974. № 4. С. 125–132.
35. *Жигулев В.Н.* Об эффекте релаксационного пограничного слоя // Докл. АН СССР. 1962. Т. 144. № 6. С. 1251–1254.
36. *Жигулев В.Н.* Об уравнениях физической аэродинамики // Инж. журн. 1963. Т. 3. № 1. С. 137–139.
37. *Жигулев В.Н.* Уравнения неравновесной среды с учетом излучения // Инж. журн. 1964. Т. 4. № 2. С. 231–237.

38. Жигулев В.Н. К вопросу об асимптотических методах решения кинетических уравнений // Труды III Всесоюз. конф. по динамике разреженных газов. Новосибирск 1971. С. 24–28.
39. Кларк Дж., Макчесни М. Динамика реального газа. М.: Мир, 1967. 566 с.
40. Ковалев И.И., Нагнибеда Е.А. Численное исследование скорости диссоциации в колебательно-неравновесном газе // Мат. 10-й конф. по динамике разреженного газа. М. 1991. Т. 1. С. 132–138.
41. Коган М.Н. Динамика разреженного газа. М.: Наука, 1967. 440 с.
42. Кондратьев В.Н. Структура атомов и молекул. М.: Гос. изд-во физ.-мат лит-ры, 1959. 524 с.
43. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. 558 с.
44. Кузнецов В.М. Кинетические коэффициенты в теории двухтемпературной релаксации // Изв. АН СССР. Мех. жидк. и газа. 1965. № 3. С. 178–182.
45. Кузнецов В.М. К теории коэффициента объемной вязкости // Изв. АН СССР. Мех. жидк. и газа. 1967. № 6. С. 89–92.
46. Кузнецов В.М., Кузнецов М.М., Нагнибеда Е.А. и др. Некоторые вопросы кинетической теории реагирующих газов и ее приближение в релаксационной аэродинамике // Молек. газодинамика. 1982. С. 137–155.
47. Кузнецов В.М., Селиверстов С.Н. К обтеканию пластинки вязким потоком неравновесного газа // Изв. АН СССР. Мех. жидк. и газа. 1967. № 1. С. 14–19.
48. Кузнецов М.М. Кнудсеновский слой в течении с двухтемпературной релаксацией // Прикл. мех. и техн. физ. 1972. № 6. С. 38–43.
49. Кузнецов М.М. Граничные условия на поверхности тел для уравнений химически неравновесного пограничного слоя // Пробл. физич. газовой динамики. Труды ЦАГИ. Вып. 1656. М. 1975. С. 33–41.
50. Кузнецов Н.М. Кинетика мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1982. 221 с.
51. Кустова Е.В. О влиянии колебательной и вращательной неравновесности на теплопроводность молекулярного газа // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 1: Математика, механика, астрономия. 1993. Вып. 4. С. 60–65.
52. Кустова Е.В. Кинетическая модель динамики молекулярного газа в сильнонеравновесных условиях // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 1: Математика, механика, астрономия. 1995. Вып. 2. № 9. С. 60–65.
53. Кустова Е.В., Нагнибеда Е.А. Колебательная кинетика и процессы переноса в сильнонеравновесном газе // Изв. РАН. Мех. жидк. и газа. 1997. № 5. С. 150–160.
54. Кустова Е.В., Нагнибеда Е.А. Моделирование распределения молекул и процессов переноса в газах из ангармонических осцилляторов // Аэродинамика / Под ред. Р.Н. Мирошина. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 1997. С. 81–96.
55. Кустова Е.В., Нагнибеда Е.А. Поуровневое описание течений газа с сильной колебательной и химической неравновесностью // Мат. моделирование. 1999. Т. 11. № 2. С. 89–104.
56. Кустова Е.В., Нагнибеда Е.А. Неравновесная кинетика и процессы переноса в потоках реагирующих газов: Теория и приложения // Гидроаэромеханика / Под ред. В.Г. Дулова. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 1999. С. 147–176.
57. Кустова Е.В., Нагнибеда Е.А. Определение скоростей диссоциации, рекомбинации и переходов колебательной энергии в приближении поуровневой кинетики // Аэродинамика / Под ред. Р.Н. Мирошина. СПб.: НИИ химии С.-Петерб. ун-та, 2000. С. 57–81.
58. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 567 с.
59. Лосев С.А. Газодинамические лазеры. М.: Наука, 1977. 227 с.

60. Макашев Н.К. О влиянии движения газа на кинетику реакций колебательно-возбужденных молекул // Изв. АН СССР. Мех. жидк. и газа. 1984. № 6. С. 100–105.
61. Мандельштам Л.И., Леонтович М.А. К теории поглощения звука в жидкостях // Журн. эксп. и техн. физ. 1937. Т. 7. № 3. С. 438–449.
62. Мацук В.А., Рыков В.А. Распространение метода Чепмена—Энскога для смеси реагирующих газов // Журн. вычисл. мат. и мат. физики. 1978. Т. 18. № 1. С. 167–182.
63. Митчнер М., Крюгер Ч. Частично ионизованные газы. М.: Мир, 1976. 496 с.
64. Нагнибеда Е.А. О модификации метода Энскога—Чепмена для смеси реагирующих газов с учетом быстрых и медленных процессов // Вестн. Ленингр. ун-та. Сер.: Математика, механика, астрономия. 1973. Вып. 7. С. 109–114.
65. Нагнибеда Е.А. Константы неравновесных химических реакций // Аэродинамика разреженных газов. Вып. 9. Л. 1977. С. 20–29.
66. Нагнибеда Е.А., Александрова Т.Ю. Течение колебательно-неравновесного газа в соплах // Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 1. 1999. Вып. 4. № 22. С. 68–74.
67. Нагнибеда Е.А., Доронова С.Ю. Вероятности колебательных переходов молекул в условиях отклонений распределения по скоростям от максвелловского // Вестн. Ленингр. ун-та. Сер.: Математика, механика, астрономия. 1974. № 19. С. 86–93.
68. Нагнибеда Е.А., Доронова С.Ю. Колебательная релаксация и химические реакции в условиях отклонений от равновесного распределения по скоростям и вращательным энергиям // Вестн. Ленингр. ун-та. Сер.: Математика, механика, астрономия. 1976. № 13. С. 110–116.
69. Нагнибеда Е.А., Лаптев В.А. Видоизменение метода Энскога—Чепмена применительно к пограничному слою с быстрыми и медленными релаксационными процессами // Вестн. Ленингр. ун-та. Сер.: Математика, механика, астрономия. 1979. № 13. С. 87–93.
70. Нагнибеда Е.А., Рыдалевская М.А. О принципе детального равновесия и кинетических уравнениях для смеси реагирующих газов // Вестн. Ленингр. ун-та. Сер.: Математика, механика, астрономия. 1970. № 19. С. 140–152.
71. Нагнибеда Е.А., Рыдалевская М.А. Вывод уравнений для макропараметров в случае смеси диссоциирующих газов // Аэродинамика разреженных газов. Вып. 9. Л. 1977. С. 29–42.
72. Нагнибеда Е.А., Рыдалевская М.А. Уравнения неравновесной смеси вязких диссоциирующих газов // Аэродинамика разреженных газов. Вып. 10. Л. 1980. С. 80–89.
73. Неравновесная колебательная кинетика / Под ред. М. Капителли. М.: Мир, 1989. 392 с.
74. Неравновесные физико-химические процессы в аэродинамике / Под ред. Г.И. Майкапара. М.: Машиностроение, 1972. 344 с.
75. Осипов А.И. Термическая диссоциация двухатомных молекул при высоких температурах // Теор. и эксп. химия. 1966. Т. 2. Вып. 11. С. 649.
76. Осипов А.И., Уваров А.В. Кинетические и газодинамические процессы в неравновесной молекулярной физике // Успехи физич. наук. 1992. Т. 162. № 11. С. 1–42.
77. Осипов А.И., Уваров А.В. Закон действующих масс в двухтемпературных реагирующих системах // Теплофизика высоких температур. 2001. Т. 39. № 1. С. 58–64.

78. *Осипов А.И., Уваров А.В.* О константе скорости рекомбинации в двухтемпературном газе диссоциирующих двухатомных молекул // Журн. физич. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1909–1912.
79. *Пирумов У.Г., Росляков Г.С.* Течения газа в соплах. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1978. 288 с.
80. *Пярнпуу А.А., Рымарчук А.В., Шематович В.И.* Неравновесная химическая кинетика в выбросах космического аппарата вблизи его поверхности // Мат. моделирование. 1999. Т. 11. № 2. С. 33–44.
81. *Пярнпуу А.А., Цветков Г.А., Шематович В.И.* Применение кинетических методов для моделирования задач экологии верхней атмосферы Земли // Вычисл. мат. и информатика: Труды науч. сессии, посвященной 85-летию акад. А.А.Дородницына. М.: Изд-во ВЦ РАН, 1996. С. 95–105.
82. *Рыдалевская М.А.* Формальное кинетическое описание смеси газов с диссоциацией и рекомбинацией // Аэродинамика разреженных газов. Вып. 9. Л. 1977. С. 5–20.
83. *Рыдалевская М.А., Рябикова Т.В.* Разные стадии колебательной релаксации ангармонических осцилляторов // Аэродинамика / Под ред. Р.Н. Мирошина. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 1997. С. 101–114.
84. *Сергиевская А.Л., Ковач Э.А., Лосев С.А.* Опыт информационно-математического моделирования в физико-химической кинетике. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1995. 311 с.
85. *Соколова И.А.* Свойства молекулярного переноса в задачах газодинамики и теплообмена: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ // ТФЦ, № 21 (94). М.: ИВТАН, 1992.
86. *Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И.* Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965. 484 с.
87. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник: В 2-х т. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 1. 1162 с. Т. 2. 916 с.*
88. *Тирский Г.А.* Термодинамические и неравновесные эффекты при гиперзвуковом обтекании тел вязким газом // Модели механики неоднородных систем. Новосибирск: СО АН СССР, 1989. С. 66–93.
89. *Тирский Г.А., Щербак В.Г.* Влияние неравновесного возбуждения колебательных степеней свободы на теплообмен // Современные газодинамические и физико-химические модели гиперзвуковой аэродинамики и теплообмена. Ч. II. М.: Изд. Моск. гос. ун-та, 1994. С. 3–15.
90. *Ферцигер Дж., Капер Г.* Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976. 554 с.
91. *Физико-химические процессы в газовой динамике / Под ред. Г.Г. Черного, С.А. Лосева. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1995. 350 с.*
92. *Химия горения / Под ред. У. Гардинера. М.: Мир, 1988. 461 с.*
93. *Хьюбер К.П., Герцберг Г.* Константы двухатомных молекул. В 2-х ч. М.: Мир, 1984. Ч. 1. 408 с. Ч. 2. 368 с.
94. *Чепмен С., Каулинг Т.* Математическая теория неоднородных газов. М.: ИЛ, 1960. 510 с.
95. *Шварц Р.Н., Славский З.И., Герцфельд К.Ф.* Расчет времени колебательной релаксации в газах // Газодинамика и теплообмен при наличии химических реакций. М.: Наука, 1962. С. 399–420.
96. *Adamovich I.V., Macheret S.O., Rich J.W. e.a.* Vibrational relaxation and dissociation behind shock waves // AIAA J. 1995. Vol. 33. N 6. P.1064–1075.

97. *Adamovich I.V., Macheret S.O., Rich J.W. e.a.* Vibrational energy transfer rates using a forced harmonic oscillator model // J. Thermophys. Heat Transfer. 1998. Vol. 12. N 1. P. 57–65.
98. *Adamovich I.V., Rich J.W.* Three-dimensional nonperturbative analytic model of vibrational energy transfer in atom-molecule collisions // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109. N 18. P. 7711–7724.
99. *Ahtye W.F.* Thermal conductivity in vibrationally excited gases // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 57. P. 5542–5555.
100. *Alexeev B.V., Chikhaoui A., Grushin I.T.* Application of the generalized Chapman–Enskog method to the transport coefficients calculation in a reacting gas mixture // Phys. Rev. E. 1994. Vol. 49. P. 2809–2825.
101. *Anderson J.D.* Hypersonic and high temperature kinetic model for ionized air // AIAA Paper. 87-1574. 1987.
102. *Armenise I., Cacciatore M., Capitelli M. e.a.* The influence of nonequilibrium vibrational and dissociation–recombination kinetics on the heat transfer and diffusion in the boundary layer under re-entry conditions // Rarefied Gas Dynamics / Ed. R. Brun. 1999. Vol. 2. P. 273–280.
103. *Armenise I., Capitelli M., Celiberto R. e.a.* The effect N–N<sub>2</sub> collisions on the nonequilibrium vibrational distribution of nitrogen under re-entry conditions // Chem. Phys. Lett. 1994. Vol. 227. P. 157–163.
104. *Armenise I., Capitelli M., Colonna G. e.a.* Nonequilibrium vibrational kinetics in the boundary layer of re-entering bodies // J. Thermophys. Heat Transfer. 1996. Vol. 10. N 3. P. 397–405.
105. *Armenise I., Capitelli M., Gorse C.* On the coupling of nonequilibrium vibrational kinetics and dissociation–recombination processes in the boundary layer surrounding an hypersonic re-entry vehicle // Aerothermodynamics for Space Vehicles / Ed. J.J. Hunt. Noordwijk: ESA Publ. Division, 1995. P. 287–292.
106. *Armenise I., Capitelli M., Gorse C.* Fundamental aspects of the coupling of nonequilibrium vibrational kinetics and dissociation–recombination processes with the boundary layer fluid dynamics in N<sub>2</sub> and air hypersonic flows // Molecular Phys. Hypersonic Flows. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1996. P. 703–717.
107. *Armenise I., Capitelli M., Gorse C. e.a.* Nonequilibrium vibrational kinetics of a O<sub>2</sub>/O mixture hitting a catalytic surface // J. Spacecraft and Rockets. May–June 2000. Vol. 37. N 3. P. 318–323.
108. *Armenise I., Capitelli M., Kustova E.V. e.a.* The influence of nonequilibrium kinetics on the heat transfer and diffusion near re-entering body // J. Thermophys. Heat Transfer. 1999. Vol. 13. N 2. P. 210–218.
109. *Belouagadia N., Brun R.* Chemical rate constants in nonequilibrium flows // AIAA Paper. 97-2555. 1997.
110. *Benidictis S. de, Capitelli M., Cramarossa F. e.a.* Vibrational distributions of CO in N<sub>2</sub> cooled radiofrequency post discharges // Chem. Phys. Lett. 1984. Vol. 112. N 1. P. 54–58.
111. *Billing G.D., Fisher E.R.* VV- and VT-rate coefficients in N<sub>2</sub> by a quantum-classical model // Chem. Phys. 1979. Vol. 43. P. 395–401.
112. *Billing G.D., Kolesnick R.E.* Vibrational relaxation of oxygen. State to state rate constants // Chem. Phys. Lett. 1992. Vol. 200. N 4. P. 382–386.
113. *Birely J.H., Lyman J.L.* Effect of reagent vibrational energy on measured reaction rate constants // J. Photochem. 1975. Vol. 4. P. 269–280.
114. *Blottner F.G.* Chemical nonequilibrium boundary layer // AIAA J. 1964. Vol. 2. N 2. P. 232–240.

115. *Blottner F.G., Jonson M., Ellis M.* Chemically reacting viscous flow program for multicomponent gas mixture // SANDIA Lab. Tech. Rep. SC-RR-70-754. 1970.
116. *Boltzmann L.* Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen // Sitzungsber. Ber. Kaiserl. Akad. Wiss. 1872. Bd 66. Nr 2. P. 275–370.
117. *Brau C.A., Johnkman R.H.* Classical theory of rotational relaxation in diatomic gases // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 52. P. 477–484.
118. *Bray K.N.C.* Atomic recombination in a hypersonic wind-tunnel nozzle // J. Fluid Mech. 1959. Vol. 6. N 1. P. 1–32.
119. *Brokaw R.S.* Thermal conductivity of gas mixtures in chemical equilibrium. II // J. Chem. Phys. 1960. Vol. 32. P. 1005–1006.
120. *Brokaw R.S.* Thermal diffusion of gas mixtures in chemical equilibrium // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 47. P. 3236–97.
121. *Brun R.* Transport et relaxation dans les écoulements gazeux. Paris, New York: Masson, 1986. 204 p.
122. *Brun R.* Transport phenomena in relaxing gas mixtures: Models and applications // Rarefied Gas Dynamics / Ed. A.E. Beylich. 1991. P. 379–390.
123. *Brun R.* Transport properties of nonequilibrium gas flows // Molecular Phys. Hypersonic Flows / Ed. M. Capitelli. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1996. P. 361–382.
124. *Brun R., Zappoli B.* Model equations for a vibrationally relaxing gas // Phys. Fluids. 1977. Vol. 20. N 9. P. 1441–1448.
125. *Bruno D., Capitelli M., Kustova E. e.a.* Nonequilibrium vibrational distribution and transport coefficients of  $N_2(v)$ –N mixtures // Chem. Phys. Lett. 1999. Vol. 308. P. 463–472.
126. *Butler J.N., Brokaw R.S.* Thermal conductivity of gas mixtures in chemical equilibrium // J. Chem. Phys. 1957. Vol. 26. N 6. P. 1636–1643.
127. *Buzykin O.G., Makashev N.K., Nosik V.I.* Nonequilibrium kinetics of diatomic molecule dissociation // Rarefied Gas Dynamics / Ed. R. Brun. 1999. Vol. 2. P. 305–312.
128. *Bzowski J., Kestin J., Mason E.A. e.a.* Equilibrium and transport properties of gas mixtures at low density: Eleven polyatomic gases and five noble gases // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1990. Vol. 19. N 5. P. 1179–1232.
129. *Cacciatore M., Billing G.D.* Dynamical relaxation of  $H_2(v, j)$  on a copper surface // Surface Sci. 1990. Vol. 232. N 1–2. P. 35–50.
130. *Cacciatore M., Rutigliano M., Billing G.D.* Energy exchanges, recombination coefficients and dynamics for oxygen recombination on silica surfaces // AIAA Paper. 98-2843. 1998.
131. *Cacciatore M., Rutigliano M., Billing G.D.* Eley–Rideal and Langmuir–Hinshelwood recombination coefficients for oxygen on silica surfaces // J. Thermophys. Heat Transfer. 1999. Vol. 13. N 2. P. 195–203.
132. *Candler G.V., Bose D., Olejniczak J.* Interfacing nonequilibrium models with computational fluid dynamics method // Molecular Phys. Hypersonic Flows / Ed. M. Capitelli. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1996. P. 625–644.
133. *Candler G.V., Olejniczak J., Harrold B.* Detailed simulation of nitrogen dissociation in stagnation regions // Phys. Fluids. 1997. Vol. 9. N 7. P. 2108–2117.
134. *Capitelli M.* Transport properties of partially ionized gases // J. Phys. Colloque C3. 1977. Vol. 38 (supplement au num. 8). P. C3–227–237.
135. *Capitelli M., Armenise I., Gorse C.* State-to-state approach in the kinetics of air components under re-entry conditions // J. Thermophys. Heat Transfer. 1997. Vol. 11. N 4. P. 570–578.



136. *Capitelli M., Celiberto R., Gorse C. e.a.* Old and new problems related to high temperature transport coefficients // *Molecular Phys. Hypersonic Flows* / Ed. M. Capitelli. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1996. P. 303–322.
137. *Capitelli M., Colonna G., Giordano D. e.a.* The influence of state-to-state kinetics on transport properties in a nozzle flow // *Мат. моделирование*. 1999. Т. 11. № 3. С. 45–59.
138. *Capitelli M., Colonna G., Gorse C. e.a.* Survey of methods of calculating high-temperature thermodynamic properties of air species // *ESA Tech. Rep. STR-236*. 1994.
139. *Capitelli M., Ferreira C.M., Gordiets B.F. e.a.* Plasma kinetics in atmospheric gases. Berlin: Springer-Verlag, 2000. 302 p.
140. *Capitelli M., Gorse C., Longo S. e.a.* Transport properties of high temperature air species // *AIAA Paper*. 98-2936. 1998.
141. *Carnevale E.H., Carey C., Larson G.* Ultrasonic determination of rotational collision numbers and vibrational relaxation times of polyatomic gases at high temperatures // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 47. P. 2829–2844.
142. Chapman S. On the law of distribution of molecular velocities, on the theory of viscosity and thermal conduction, in a non-uniform simple monoatomic gas // *Philos. Trans. Roy. Soc. London*. 1916. Vol. 216. P. 279–341.
143. *Chapman S.* On the kinetic theory of gas. II: A composite monoatomic gas, diffusion, viscosity and thermal conduction // *Philos. Trans. Roy. Soc. London*. 1917. Vol. 217. P. 118–192.
144. *Chikhaoui A., Dudon J.P., Genieys S. e.a.* Multitemperature kinetic model for heat transfer in reacting gas mixture // *Phys. Fluids*. 2000. Vol. 12. N 1. P. 220–232.
145. *Chikhaoui A., Dudon J.P., Kustova E.V. e.a.* Transport properties in reacting mixture of polyatomic gases // *Phys. A*. 1997. Vol. 247. N 1–4. P. 526–552.
146. *Chikhaoui A., Nagnibeda E.A., Kustova E.V. e.a.* Modelling of dissociation–recombination in nozzles using strongly nonequilibrium vibrational distributions // *Chem. Phys.* 2001. Vol. 263. P. 111–126.
147. *Chiroux de Gavelle de Roany A., Flament C., Rich J.W. e.a.* Strong vibrational nonequilibrium in supersonic nozzle flows // *AIAA J.* 1993. Vol. 31. N 1. P. 119–128.
148. *Colonna G., Tuttafesta M., Capitelli M. e.a.* Influence of dissociation rates on the state-to-state vibrational kinetics in nozzle expansions // *Rarefied Gas Dynamics* / Ed. R. Brun. 1999. Vol. 2. P. 281–288.
149. *Colonna G., Tuttafesta M., Capitelli M. e.a.* NO formation in one-dimensional nozzle air flow with state-to-state nonequilibrium vibrational kinetics // *AIAA Paper*. 98-2951. 1998.
150. *Cubley S.J., Mason E.A.* Atom-molecule and molecule-molecule potentials for transport collision integrals for high-temperature air species // *Phys. Fluids*. 1975. Vol. 18. N 9. P. 1109–1111.
151. *Deleon R.L., Rich J.W.* Vibration energy exchange rates in carbon monoxide // *Chem. Phys.* 1986. Vol. 107. P. 283–292.
152. *Devoto R.S.* Transport coefficients of partially ionized argon // *Phys. Fluids*. 1967. Vol. 10. P. 354–365.
153. *Dixon-Lewis G.* Flame structure and flame reaction kinetics. II: Transport phenomena in multicomponent systems // *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* 307. 1968. P. 111–135.

154. *Doroshenko V.M., Kudryavtsev N.N., Novikov S.S. e.a.* Influence of the formation of vibrationally excited molecules in gas phase recombination on the surface heat flux // High Temperature. 1990. Vol. 28. P. 82–89.
155. *Electrical discharges for environmental purposes: Fundamentals and applications* / Ed. E.M. van Veldhuizen. New York: Nova Sci. Publ., 1999.
156. *Emanuel G.* Bulk viscosity of a dilute polyatomic gas // Phys. Fluids. 1990. Vol. 2. P. 2252–2254.
157. *Emanuel G.* Effect of bulk viscosity on a hypersonic boundary layer // Phys. Fluids. 1992. Vol. 4. P. 491–495.
158. *Enskog D.* Kinetische Theorie der Vorgänge in mässigverdünnten Gasen. Diss. Uppsala. 1917.
159. *Ern A., Giovangigli V.* Multicomponent transport algorithms. New-York, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1994. 427 p.
160. *Ern A., Giovangigli V.* Volume viscosity of dilute polyatomic gas mixtures // European J. Mech., B/Fluids. 1995. Vol. 14. N 5. P. 653–669.
161. *Ern A., Giovangigli V.* The kinetic chemical equilibrium regime // Phys. A. 1998. Vol. 260. P. 49–72.
162. *Esposito F., Capitelli M., Gorse C.* Quasiclassical dynamics and vibrational kinetics  $N_2(v)$ –N-system // Chem. Phys. 2000. Vol. 257. P. 193–202.
163. *Esposito F., Capitelli M., Kustova E.V. e.a.* Rate coefficients for the reaction  $N_2(i)+N=3N$ : A comparison of trajectory calculations and the Treanor–Marrone model // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 330. P. 207–211.
164. *Eucken E.* Über das Wärmeleitvermögen, die spezifische Wärme und die innere Reibung der Gase // Physik. Z. 1913. Vol. 14. P. 324–332.
165. *Fewell M.P., Haydon S.C., Ernest A.D.* Identification of slowly diffusing metastable states of the nitrogen molecule // Chem. Phys. 1996. Vol. 206. P. 257–267.
166. *Flament C., George T., Meister K.A. e.a.* Nonequilibrium vibrational kinetics of carbon monoxide at high translational mode temperatures // Chem. Phys. 1992. Vol. 163. P. 241–262.
167. *Frühauß H.H.* Computation of high temperature nonequilibrium flows // Molecular Phys. Hypersonic Flows / Ed. M. Capitelli. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1996. P. 645–664.
168. *Garcia V.R., Marraffa L., Scoon G. e.a.* Mars miniprobes. Elements of aerothermodynamics and entry trajectories // Proc. of the 3d Europ. Symp. on Aerothermodynamics for Space Vehicles / Ed. R.A. Harris. Noordwijk: ESA Publ. Division. ESA SP-426. 1998. P. 155–162.
169. *Gilibert M., Aguilar A., Gonzales M. e.a.* A quasiclassical trajectory study of the effect of the initial rovibrational level and relative translational energy on the dynamics of the  $N(^4S_u)+O_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow NO(^2\Pi_u)+O(^3P_g)$  atmospheric reaction on the  $(^2A')$  ground potential energy surface // Chem. Phys. 1993. Vol. 178. P. 287–303.
170. *Gilibert M., Aguilar A., Gonzales M. e.a.* Dynamics of the  $N(^4S_u)+NO(X^2\Pi) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+)+O(^3P_g)$  atmospheric reaction on the  $(^3A'')$  ground potential energy surface. I: Analytical potential energy surface and preliminary quasiclassical trajectory calculation // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 97. P. 5542–5552.
171. *Gilibert M., Aguilar A., Gonzales M. e.a.* Dynamics of the  $N(^4S_u)+NO(X^2\Pi) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+)+O(^3P_g)$  atmospheric reaction on the  $(^3A'')$  ground potential energy surface. II: The effect of reagent translational, vibrational and rotational energies // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 99. P. 1719–1733.

172. *Gilibert M., Gimenez X., Gonzales M. e.a.* A comparison between experimental, quantum and classical properties for the  $N(^4S)+O_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow NO(^2\Pi)+O(^3P)$  reaction // *Chem. Phys.* 1995. Vol. 191. P. 1–15.
173. *Gilibert M., Gonzales M., Sayos R. e.a.* Reactive cross sections involving atomic nitrogen and ground and vibrationally excited molecular oxygen and nitric oxide // *Molecular Phys. Hypersonic Flows* / Ed. M. Capitelli. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1996. P. 53–84.
174. *Giordano D., Capitelli M., Colonna G. e.a.* Tables of internal partition functions and thermodynamic properties of high-temperature air species from 50 K to 100000 K // *ESA Tech. Rep. STR-237*. 1994.
175. *Glötz G., Schonauer W.* Einfluß des Chemiemodells und der Randbedingungen auf die Hyperschallgrenzschicht bei Lift // *Internet Ber. N 12/77*. Univ. Karlsruhe-Rechenzentrum. 1977.
176. *Gonzales D.A., Varghese P.L.* Evaluation of simple rate expressions for vibrational-dissociation coupling // *J. Thermophys. Heat Transfer*. 1994. Vol. 8. N 2. P. 236–243.
177. *Gorbachev Yu.E., Gordillo-Vazques F.J., Kunc J.A.* Diameters of rotationally and vibrationally excited diatomic molecules // *Phys. A*. 1997. Vol. 247. P. 108–120.
178. *Gordietz B., Ferreira C.M., Nahorny J. e.a.* Surface kinetics of N and O atoms in  $N_2-O_2$  discharges // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1996. Vol. 29. N 4. P. 1021–1031.
179. *Gorse C., Cacciatore M., Capitelli M.* Kinetic processes in nonequilibrium carbon monoxide discharges. I: Vibrational kinetics and dissociation rates // *Chem. Phys.* 1984. Vol. 85. N 2. P. 165–176.
180. *Greenspan M.* Rotational relaxation in nitrogen, oxygen and air // *J. Acoust. Soc. Amer.* 1959. Vol. 31. P. 155–160.
181. *Gupta R.N., Yos J.M., Thompson R.A. e.a.* A review of reaction rates and thermodynamic and transport properties for an 11-species air model for chemical and thermal nonequilibrium calculations to 30000K // *NASA Reference Publ.* 1232. 1990.
182. *Hermans P.W., Hermans L.J.F., Beenakker J.J.M.* A survey of experimental data related to the nonspherical interaction for the hydrogen isotopes and their mixture with noble gases // *Physica*. 1983. Vol. 122A. P. 173–211.
183. *Hirschfelder J.O.* Heat conductivity in polyatomic or electrically excited gases // *J. Chem. Phys.* 1957. Vol. 26. P. 282–285.
184. *Ho C.Y.* Properties of inorganic and organic fluids // *CINDAS Data Series on Material Properties*. Vol. V-1. New York: Hemisphere Publ. Corp., 1988.
185. *Houten H. van, Bosch B.I.M. ten.* Kinetic theory for the volume viscosity in binary mixtures of polyatomic and noble gases // *Physica*. 1984. Vol. 128A. P. 371–376.
186. *Inger G.R.* Nonequilibrium stagnation point boundary layers with arbitrary surface catalicity // *AIAA J.* 1963. Vol. 1. N 8. P. 1771–1775.
187. *Jumper E.J., Seward W.A.* Model for oxygen recombination on reaction-cured glass // *J. Thermophys. Heat Transfer*. 1994. Vol. 8. N 3. P. 460–465.
188. *Kang S.H., Kunc J.A.* Molecular diameters in high-temperature gases // *J. Phys. Chem.* 1991. Vol. 95. P. 6971–6973.
189. *Kee R.J., Dixon-Lewis G., Warnatz J. e.a.* A Fortran computer code package for the evaluation of gas-phase multicomponent transport properties // *SANDIA Nat. Lab. Rep. SAND86-8246*. 1986.

190. *Kee R.J., Miller J.A., Jefferson T.N.* Chemkin: A general-purpose, problem-independent, transportable, Fortran chemical kinetics code package // SANDIA Nat. Lab. Rep. SAND80-8003. 1980.
191. *Kee R.J., Warnatz J., Miller J.A.* A Fortran computer code package for the evaluation of gas-phase viscosities, conductivities and diffusion coefficients // SANDIA Nat. Lab. Rep. SAND83-8209. 1983.
192. *Kennedy C.A.* Bibliography for the kinetic theory of reacting gases // CECR Rep. 94-01. San Diego: Univ. California, 1994.
193. *Knab O.* A physically consistent vibration-chemistry-vibration coupling model // Molecular Phys. Hypersonic Flows / Ed. M. Capitelli. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1996. P. 691–702.
194. *Knab O., Frühauf H.H., Messerschmid E.W.* Theory and validation of the physically consistent coupled vibration-chemistry-vibration model // J. Thermophys. Heat Transfer. 1995. Vol. 9. N 2. P. 219–226.
195. *Kovach E.A., Losev S.A., Sergievskaya A.L.* Two-temperature models for dissociation of molecules in strong shock waves // Chem. Phys. Rep. 1995. Vol. 14. P. 1353–1387.
196. *Kremer G.M.* Bulk viscosity of a gas mixture with bimolecular reactions // Rarefied Gas Dynamics / Ed. R. Brun. 1999. Vol. 2. P. 297–304.
197. *Kuščer I.* Dissociation and recombination in an inhomogeneous gas // Phys. A. 1991. Vol. 176. P. 542–556.
198. *Kuščer I.* Relaxational hydrodynamics from the Boltzmann equation // Transport Theory Statist. Phys. 1995. Vol. 24. N 1–3. P. 347–362.
199. *Kustova E.V.* On the simplified state-to-state transport coefficients // Chem. Phys. 2001. Vol. 270. N 1. P. 177–195.
200. *Kustova E.V., Aliat A., Chikhaoui A.* Vibration-electronic and chemical kinetics of nonequilibrium radiative diatomic gas flows // Chem. Phys. Lett. 2001. Vol. 344. N 5–6. P. 638–646.
201. *Kustova E.V., Chikhaoui A.* Kinetic modelling of radiative reacting gas flow under strong nonequilibrium conditions // Chem. Phys. 2000. Vol. 255. P. 59–71.
202. *Kustova E.V., Mallinger F.* Level kinetics approach in the case of strong vibrational nonequilibrium for a pure diatomic gas // INRIA Res. Rep. N 3557. December 1998.
203. *Kustova E.V., Nagnibeda E.A.* New kinetic model of transport processes in the strong nonequilibrium gas // Rarefied Gas Dynamics / Ed. J. Harvey, G. Lord. Vol. 1. 1995. P. 78–84.
204. *Kustova E.V., Nagnibeda E.A.* The influence of non-Boltzmann vibrational distribution on thermal conductivity and viscosity // Molecular Phys. Hypersonic Flows / Ed. M. Capitelli. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1996. P. 383–392.
205. *Kustova E.V., Nagnibeda E.A.* Strong nonequilibrium effects on specific heats and thermal conductivity of diatomic gas // Chem. Phys. 1996. Vol. 208. N 3. P. 313–329.
206. *Kustova E.V., Nagnibeda E.A.* The effect of level nonequilibrium kinetics on transport properties of dissociating gas flow behind a shock wave // Proc. of the 21st Internat. Symp. on Shock Waves / Ed. A.F.P. Houwing. 1997. Brisbane, Australia: Univ. of Queensland. Paper 4231.
207. *Kustova E.V., Nagnibeda E.A.* Thermodynamic and dissipative properties of vibrationally nonequilibrium diatomic gas // Rarefied Gas Dynamics / Ed. C. Shen. 1997. P. 633–638.

208. *Kustova E.V., Nagnibeda E.A.* State-to-state and multi-temperature models of transport properties in reacting gas flows // Proc. of the 3d Europ. Symp. on Aerothermodynamics for Space Vehicles / Ed. R.A. Harris. Noordwijk: ESA Publ. Division. ESA SP-426. 1998. P. 269–274.
209. *Kustova E.V., Nagnibeda E.A.* Transport properties of a reacting gas mixture with strong vibrational and chemical nonequilibrium // Chem. Phys. 1998. Vol. 233. P. 57–75.
210. *Kustova E.V., Nagnibeda E.A.* State-to-state approach in the transport kinetic theory // Rarefied Gas Dynamics / Ed. R. Brun. 1999. Vol. 1. P. 231–238.
211. *Kustova E.V., Nagnibeda E.A.* Nonequilibrium distributions in CO<sub>2</sub> and their influence on the transport and thermodynamic properties // Rarefied Gas Dynamics / Ed. R. Brun. 1999. Vol. 2. P. 289–296.
212. *Kustova E.V., Nagnibeda E.A.* Nonequilibrium vibrational kinetics in carbon dioxide flow behind a shock wave // Proc. of the 22d Internat. Symp. on Shock Waves / Ed. G.J. Ball, R. Hillier, G.T. Roberts. Vol. 1. Univ. Southampton, UK. 2000. P. 777–782.
213. *Kustova E.V., Nagnibeda E.A.* The influence of the state-to-state distributions behind shock wave on the dissociation rates // Proc. of the 22d Internat. Symp. on Shock Waves / Ed. G.J. Ball, R. Hillier, G.T. Roberts. Vol. 1. Univ. of Southampton, UK. 2000. P. 783–788.
214. *Kustova E.V., Nagnibeda E.A., Alexandrova T.Yu. e.a.* On the nonequilibrium kinetics and heat transfer in nozzle flows // Chem. Phys. 2002. Vol. 276. N 2. P. 139–154.
215. *Kustova E.V., Nagnibeda E.A., Armenise I. e.a.* Nonequilibrium kinetics and heat transfer in O<sub>2</sub>/O mixtures near catalytic surfaces // J. Thermophys. Heat Transfer. 2002. Vol. 16. N 2. P. 238–244.
216. *Kustova E.V., Nagnibeda E.A., Chauvin A.* State-to-state nonequilibrium reaction rates // Chem. Phys. 1999. Vol. 248. N 2-3. P. 221–232.
217. *Kustova E.V., Nagnibeda E.A., Chikhaoi A.* On the accuracy of nonequilibrium transport coefficients calculation // Chem. Phys. 2001. Vol. 270. N 3. P. 459–469.
218. *Laganà A., Riganelli A., Ochoa de Aspuru G. e.a.* Computation of high temperature nonequilibrium flows // Molecular Phys. Hypersonic Flows / Ed. M. Capitelli. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1996. P. 645–664.
219. *Laganà A., Garcia E.* Temperature dependence of N+N<sub>2</sub> rate coefficients // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 98. P. 502–507.
220. *Loftus A., Krupenie P.H.* The spectrum of molecular nitrogen // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1977. Vol. 6. N 1. P. 113–307.
221. *Lordet F., Meolans J.G., Chauvin A. e.a.* Nonequilibrium vibration-dissociation phenomena behind a propagating shock wave: Vibrational population calculation // Shock Waves. 1995. Vol. 4. P. 299–312.
222. *Ludwig G., Heil M.* Boundary layer theory with dissociation and ionization // Adv. in Appl. Mech. 1960. Vol. 6. P. 39–118.
223. *Maitland G.C., Mustafa M., Wakeham W.A.* Second-order approximations for the transport properties of dilute polyatomic gases // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1983. Vol. 79. P. 1425–1441.
224. *Makashev N.K., Strakhov L.B.* Thermal dissociation of anharmonic oscillators in boundary layer // Fluid Dynamics. 1988. Vol. 22. N 5. P. 767–773.
225. *Marrone P.V., Treanor C.E.* Chemical relaxation with preferential dissociation from excited vibrational levels // Phys. Fluids. 1963. Vol. 6. N 9. P. 1215–1221.
226. *Mason E.A.* Higher approximations for the transport properties of binary gas mixtures. I: General formulas // J. Chem. Phys. 1957. Vol. 27. P. 75–84.

227. *Mason E.A.* Higher approximations for the transport properties of binary gas mixtures. II: Applications // *J. Chem. Phys.* 1957. Vol. 27. P. 782–795.
228. *Mason E.A., Monchick L.* Heat conductivity of polyatomic and polar gases // *J. Chem. Phys.* 1962. Vol. 36. P. 1622–1632.
229. *Mason E.A., Monchick L.* Transport properties of polar gas mixtures // *J. Chem. Phys.* 1962. Vol. 36. P. 2746.
230. *Maxwell J.C.* On the dynamical theory of gases // *Philos. Trans. Roy. Soc. London*. 1867. Vol. 157. P. 49–88.
231. *McCourt F.R.W., Beenakker J.J.M., Köhler W.E. e.a.* Nonequilibrium phenomena in polyatomic gases. Oxford: Clarendon Press, 1990. Vol. 1. 562 p.
232. *Meador W.E., Miner G.A., Townsend L.W.* Bulk viscosity as a relaxation parameter: Fact or fiction? // *Phys. Fluids*. 1996. Vol. 8. N 1. P. 258–261.
233. *Millikan R.C., White D.R.* Systematics of vibrational relaxation // *J. Chem. Phys.* 1963. Vol. 39. P. 3209.
234. *Modern problems of combustion* // III Internat. School-Seminar, contributed papers. Minsk: Heat Mass Transfer Inst., 1999. 210 p.
235. *Monchick L., Pereira A.N.G., Mason E.A.* Heat conductivity of polyatomic and polar gases and gas mixtures // *J. Chem. Phys.* 1965. Vol. 42. P. 3241–3256.
236. *Monchick L., Yun K.S., Mason E.A.* Formal kinetic theory of transport phenomena in polyatomic gas mixtures // *J. Chem. Phys.* 1963. Vol. 39. P. 654–669.
237. *Montroll E.W., Shuler K.E.* Studies in nonequilibrium rate processes. I: The relaxation of a system of harmonic oscillators // *J. Chem. Phys.* 1957. Vol. 26. N 3. P. 454–464.
238. *Nagnibeda E.A.* The structure of the relaxation zone behind shock waves in the reacting gas flows // *Aerothermodynamics for Space Vehicles* / Ed. J.J. Hunt. Noordwijk: ESA Publ. Division, 1995. P. 299–303.
239. *Nagnibeda E.A., Baburina T.N.* Transport processes in polyatomic gases with vibrational relaxation // *Rarefied Gas Dynamics* / Ed. A.E. Beylich. 1991. P. 129–134.
240. *Nasuti F., Barbato M., Bruno C.* Material-dependent recombination modeling for hypersonic flows // *J. Thermophys. Heat Transfer*. 1996. Vol. 10. N 1. P. 131–136.
241. *Nonequilibrium* processes and their applications // IV Internat. School-Seminar, contributed papers. Minsk: Heat Mass Transfer Inst., 1998. 207 p.
242. *Nonequilibrium* processes and their applications // V Internat. School-Seminar, contributed papers. Minsk: Heat Mass Transfer Inst., 2000. 236 p.
243. *Olejniczak J., Candler G.V.* Vibrational energy conservation with vibration-dissociation coupling: General theory and numerical studies // *Phys. Fluids*. 1995. Vol. 7. N 7. P. 1764–1774.
244. *Oord R.J. van den, Lignie M.C. de, Beenakker J.J.M. e.a.* The role of internal energy in the distribution function of a heat conducting gas // *Phys. A*. 1988. Vol. 152. P. 199–216.
245. *Park C.* Problems of rate chemistry in the flight regimes of aeroassisted orbital transfer vehicles // *AIAA Paper*. 88-1730. 1988.
246. *Park C.* Two-temperature interpretation of dissociation rate data for N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> // *AIAA Paper*. 88-0458. 1988.
247. *Park C.* Nonequilibrium hypersonic aerothermodynamics. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: J.Wiley and Sons, 1990. 359 p.
248. *Parker J.G.* Rotational and vibrational relaxation in diatomic gases // *Phys. Fluids*. 1959. Vol. 2. P. 449–461.
249. *Pascal S., Brun R.* Transport properties of nonequilibrium gas mixtures // *Phys. Rev. E*. 1993. Vol. 47. P. 3251–3267.

250. *Plönjes E., Palm P., Chernukho A.P. e.a.* Time-resolved Fourier transform infrared spectroscopy of optically pumped carbon monoxide // *Chem. Phys.* 2000. Vol. 56. P. 315–331.
251. *Plönjes E., Palm P., Lee W. e.a.* Vibrational energy storage in high pressure mixtures of diatomic molecules // *Chem. Phys.* 2000. Vol. 260. P. 353–366.
252. *Pogosbekian M.Yu.* Classical trajectory study of exchange reactions // *Nonequilibrium processes and their applications. V Internat. School-Seminar, contributed papers.* Minsk: Heat Mass Transfer Inst., 2000. P. 26–29.
253. *Polanyi J.C.* Energy distribution among reagents and products of atomic reactions // *J. Chem. Phys.* 1959. Vol. 31. N. 6. P. 1338–1351.
254. *Prangma G.J., Alberga A.H., Beenakker J.J.M.* Ultrasonic determination of the volume viscosity of N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> and CD<sub>4</sub> between 77 and 300 K // *Physica.* 1973. Vol. 64. P. 278–288.
255. *Present R.D.* Chapman–Enskog method in chemical kinetics // *J. Chem. Phys.* 1960. Vol. 48. P. 4875–4877.
256. *Prigogine I., Xhrouet E.* On the perturbation of Maxwell distribution function by chemical reaction in gases // *Physica.* 1949. Vol. 15. P. 913–932.
257. *Pyarnpuu A.A., Svirschevsky S.V., Schematovich V.I.* Kinetic investigation of near-surface phenomena in the gas and dust envelopes of small celestial bodies // *Rarefied Gas Dynamics* / Ed. J. Harvey, G. Lord. 1995. Vol. 1. P. 1079–1085.
258. *Pyarnpuu A.A., Svirschevsky S.V., Titov E.V. e.a.* Nonequilibrium jet flows in the coma of comet // *Rarefied Gas Dynamics* / Ed. C. Shen. 1997. P. 555–560.
259. *Riabov V.V.* Approximate calculation of transport coefficients of Earth and Mars atmospheric dissociating gases // *J. Thermophys. Heat Transfer.* 1996. Vol. 10. N 2. P. 209–216.
260. *Ruffin S.M., Park C.* Vibrational relaxation of anharmonic oscillators in expanding flows // *AIAA Paper.* 92-0806. 1992.
261. *Seror S., Druguet M.C., Schall E. e.a.* A new vibration–exchange reaction coupling model for hypersonic air flows // *AIAA Paper.* 97-2556. 1997.
262. *Shizgal B., Karplus M.* Nonequilibrium contributions to the rate of reaction. I: Perturbation of the velocity distribution function // *J. Chem. Phys.* 1970. Vol. 52. P. 4262–4278.
263. *Shizgal B., Karplus M.* Nonequilibrium contributions to the rate of reaction. II: Isolated multicomponent system // *J. Chem. Phys.* 1971. Vol. 54. P. 4345–4362.
264. *Shizgal B., Lordet F.* Vibrational nonequilibrium in a supersonic expansion with reactions: Application to O<sub>2</sub>–O // *J. Chem. Phys.* 1996. Vol. 104. N 10. P. 3579–3597.
265. *Stull D.R., Prophet H.* JANAF thermochemical tables // *US Standard Reference Data System, NSRDS-NBS-37.* Washington: US National Bureau of Standards, 1971–1982.
266. *Takahashi T., Yamada T., Inatani Y.* Measurement of NO rotational and vibrational temperatures in arc heated flow by LIF-spectroscopy // *20th Internat. Symp. on Space Technology and Science.* Gifu, Japan. 1996.
267. *Thijssse B.G., 't Hooft G.W., Coombe D.A. e.a.* Some simplified expressions for the thermal conductivity in an external field // *Phys. A.* 1979. Vol. 98. N 1, 2. P. 307–312.
268. *Thomson R.M.* The thermal conductivity of gases with vibrational internal energy // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1978. Vol. 11. P. 2509–2514.
269. *Tirsky G.A.* Up-to-date gasdynamic models of hypersonic aerodynamics and heat transfer with real gas properties // *Annual Rev. Fluid Mech.* 1993. Vol. 25. P. 151–181.

270. *Touloukian Y.S., Saxena S.C., Hestermans P.* Viscosity. New York: IFI/Plenum, 1974. 643 p.
271. *Treanor C.E., Rich J.W., Rehm R.G.* Vibrational relaxation of anharmonic oscillators with exchange dominated collisions // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48. P. 1798–1807.
272. *Vargaftick N.B.* Tables on the thermophysical properties of liquids and gases. New York: Halsted Press, 1975. 758 p.
273. *Varghese P.L., Gonzales D.A.* Nonequilibrium chemistry models for shock-heated gases // Molecular Phys. Hypersonic Flows / Ed. M. Capitelli. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1996. P. 105–115.
274. *Waldmann L.* Die Boltzmann Gleichung für Gase mit rotierenden Molekülen // Z. Naturforsch. A. 1957. Bd 12a. P. 660–671.
275. *Waldmann L., Trübenbacher E.* Formale kinetische Theorie von Gasgemischen aus anregbaren Molekülen // Z. Naturforsch. A. 1962. Bd 17a. P. 364–376.
276. *Wallaart H.L., Piar B., Perrin M.-Y. e.a.* Transfer of vibrational energy to electronic excited states and vibration enhanced carbon production in optically excited VV-pumped CO // Chem. Phys. 1995. Vol. 196. P. 149–169.
277. *Wang Chang C.S., Uhlenbeck G.E.* Transport phenomena in polyatomic gases // Univ. Michigan Res. Rep. CM-681. 1951. 46 p.
278. *Wang Chang C.S., Uhlenbeck G.E., Boer J. de.* The heat conductivity and viscosity of polyatomic gases // Stud. Statist. Mech. / Ed. J. de Boer, G.E. Uhlenbeck. 1964. Vol. 2. P. 242–268.
279. *Warnatz J.* Influence of transport models and boundary conditions on flame structure // Numerical methods in laminar flame propagation / Ed. N. Peters, J. Warnatz. Braunschweig: Vieweg Verlag, 1982. 202 p.
280. *Yun K.S., Mason E.A.* Collision integrals for the transport properties of dissociating air at high temperatures // Phys. Fluids. 1962. Vol. 5. N 4. P. 380–386.



## Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	3
ВВЕДЕНИЕ .....	7
<b>Глава 1. Кинетические уравнения и метод малого параметра .....</b>	<b>13</b>
§ 1.1. Энергия внутренних степеней свободы. Макропараметры газа .....	14
§ 1.2. Кинетические уравнения для функций распределения в смеси реагирующих газов .....	24
§ 1.3. Малые параметры в кинетических уравнениях и метод разных масштабов .....	28
§ 1.4. Модификация метода Энского—Чепмена для газов с быстрыми и медленными процессами .....	34
<b>Глава 2. Приближение поуровневой кинетики .....</b>	<b>42</b>
§ 2.1. Функция распределения в нулевом приближении .....	—
§ 2.2. Система уравнений для макропараметров .....	46
§ 2.3. Функция распределения в первом приближении .....	48
§ 2.4. Поточные члены .....	52
§ 2.5. Релаксационные члены .....	55
<b>Глава 3. Многотемпературные модели в теории процессов переноса             и релаксации .....</b>	<b>62</b>
§ 3.1. Обобщенное распределение Тринора для смеси газов .....	63
§ 3.2. Макропараметры и удельные теплоемкости .....	69
§ 3.3. Уравнения переноса в многотемпературном приближении .....	72
§ 3.4. Функция распределения первого приближения .....	75
§ 3.5. Поточные члены в первом приближении .....	80
§ 3.6. Релаксационные члены .....	83
§ 3.7. Сильнонеравновесное квазистационарное распределение в одно- компонентном газе .....	88
§ 3.8. Процессы переноса в газе с сильным колебательным возбуждением .....	100
<b>Глава 4. Однотемпературная модель химически неравновесных             смесей газов .....</b>	<b>105</b>
§ 4.1. Функция распределения нулевого приближения, макропараметры, система уравнений переноса .....	—
§ 4.2. Функция распределения в первом приближении. Поточные и релаксационные члены .....	110
§ 4.3. Переход к режиму химического равновесия .....	115

<b>Глава 5. Алгоритмы вычисления коэффициентов переноса</b>	119
§ 5.1. Поуровневое приближение	120
§ 5.2. Квазистационарные приближения	130
§ 5.3. Интегральные скобки	140
§ 5.4. $\Omega$ -интегралы и время релаксации	155
§ 5.5. Упрощенные формулы для коэффициентов переноса в поуровневом приближении	163
§ 5.6. Связь потоковых членов в поуровневом и квазистационарных приближениях	169
§ 5.7. Случай чистого газа. Обобщенная поправка Эйкена	173
<b>Глава 6. Коэффициенты скорости реакций</b>	182
§ 6.1. Модель поуровневой кинетики. Нулевое приближение метода Энскога—Чепмена	183
§ 6.2. Квазистационарные приближения	194
§ 6.3. Первое приближение метода Энскога—Чепмена	200
<b>Глава 7. Поуровневая кинетика и ее влияние на процессы переноса за сильными ударными волнами</b>	204
§ 7.1. Поуровневая кинетика в газе с диссоциацией и рекомбинацией	205
§ 7.2. Диффузия и теплоперенос	209
§ 7.3. Колебательная и химическая кинетика и процессы переноса в воздухе	212
<b>Глава 8. Теплоперенос и диффузия в неравновесном пограничном слое</b>	217
§ 8.1. Система уравнений неравновесного пограничного слоя в поуровневом приближении	218
§ 8.2. Течение смеси $N_2/N$ у некаталитической поверхности	222
§ 8.3. Течение смеси $O_2/O$ у каталитической поверхности	226
<b>Глава 9. Влияние неравновесной кинетики на параметры течений в соплах</b>	236
§ 9.1. Система уравнений, неравновесные распределения и макропараметры	237
§ 9.2. Влияние неравновесной кинетики на процессы переноса	244
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	251
<b>УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ</b>	254