

УДК 007.3+512.6+533.7

## УРАВНЕНИЯ РЕЛАКСАЦИОННОЙ ГАЗОДИНАМИКИ

**В.С. Галкин<sup>1</sup>, С.А. Лосев<sup>2</sup>**

*1 – ЦАГИ, г. Жуковский Мос. обл.*

*2 – Институт Механики МГУ, Москва*

[losev@imec.msu.ru](mailto:losev@imec.msu.ru)

### Аннотация

Излагается феноменологическая теория уравнений релаксационной газодинамики для ламинарных течений многокомпонентных реагирующих газов. На основе представлений механики сплошных сред формулируется система общих уравнений релаксационной газодинамики – уравнений уровневой и модовой кинетики для внутренних степеней свободы частиц. Описывается методика перехода к частным случаям, характеризуемым определенными взаимоотношениями времен релаксации, и приводится пример выбора условий возможного применения уровневого или модового приближений, а также описание системы уравнений баланса для колебательных температур молекулярных компонентов смесей газов. Рассмотрена методика построения базы моделей, необходимых при использовании величин констант скорости физико-химических процессов, как коэффициентов в источниковых членах уравнений баланса.

### EQUATIONS OF RELAXATION GASDYNAMICS

The phenomenological theory of equations of relaxation for laminar flows of multicomponent reacting gases is presented. The system of common equations of relaxation gasdynamics as the equations of level and mode kinetics for particles internal degrees of freedom is formulated on the base by presentation of continuous medium mechanics. The methods of transition to special cases with specific interrelations of relaxation times are described. The example of selection of possible level and mode approximations application is presented. The system of balance equations for vibrational temperatures of molecular components of gas mixtures is described. The method of model base construction is considered for use of rate constants on physical and chemical processes as coefficients in source terms in balance equations.

### Введение

Системы уравнений релаксационной газодинамики описывают ламинарные высокотемпературные течения смесей многоатомных химически реагирующих идеальных газов, состояние которых по внутренним степеням свободы частиц значительно отличается от локального равновесного состояния (по поступательным степеням свободы состояние близко к локально максвелловскому). Описание течений термически неравновесных газов проводится в задачах гиперзвуковой аэродинамики, лазерной и атмосферной газодинамики, химической технологии. В различных областях течений степень неравновесности различна, для их расчета желательна система уравнений с уровневой и модовой кинетикой.

В многочисленных статьях применялись модели неравновесных течений газов различного уровня точности и общности. Однако отсутствует единая, удобная для практических приложений систематизация моделей, основанная на привычных для большинства газодинамиков представлениях механики сплошных сред [1–3], а не кинетической теории, и на наглядном алгоритме вывода моделей от общего к частному. В данной статье предлагается такая систематизация. Постулируется, что наиболее общей моделью является система уравнений с уровневой кинетикой для внутренних степеней свободы частиц. Правые (источниковые) части уравнений баланса предполагаются известными и обладающими необходимыми свойствами. Предполагаются также известными результаты кинетической тео-

рии переносных свойств смесей одноатомных идеальных газов. На их основе при дополнительных предположениях выводятся требуемые соотношения переноса в так называемом неравновесном приближении Гиршфельдера – Эйкена, замыкающие рассматриваемую систему уравнений. В итоге множители в используемых соотношениях переноса совпадают с коэффициентами переноса смеси одноатомных газов (или выражаются через них). Результаты кинетической теории для этих коэффициентов [4] изложены в известных справочных руководствах, на их основе действуют многочисленные пакеты вычислительных программ (см., например, [5–7]). Для правых (источниковых) частей уравнений баланса заселенностей используются известные формулы, выраженные через константы скорости соответствующих процессов (примеры – см. [8,9]). Сказанное является содержанием разделов 1, 2.

В частных случаях в правых частях уравнений баланса заселенностей появляются большие и малые слагаемые, коэффициенты перед безразмерными формами которых различны по порядку величины. В результате применения метода возмущений заселенности и, следовательно, соотношения переноса и формулы для внутренней энергии смеси газов выражаются через новый набор скалярных газодинамических переменных. Полученная газодинамическая модель характеризуется меньшим числом уравнений (разделы 3–5). Выражения для правых частей уравнений баланса новых скалярных переменных обычно определяются не из более общих выражений, а на основе конкретных данных для рассматриваемого случая. Примерами таких моделей являются системы уравнений газодинамики с колебательной уровневой (раздел 4) или модовой кинетикой (раздел 5). При переходе от исходной общей модели к модели с частичной уровневой кинетикой (раздел 3) в тензоре давлений появляется объемная вязкость и релаксационное давление [10], которыми ниже пренебрегается, что принципиально упрощает алгоритм вывода газодинамических моделей [10]. Принятые допущения описаны в разделе 1.

Кинетическая теория уравнений газодинамики с уровневой кинетикой для внутренних степеней свободы частиц дается обобщенным методом Чепмена – Энскога [10–13]. В нулевом приближении функция распределения является локально максвелловской по собственным скоростям частиц – следствие того известного факта, что времена релаксации всех физико-химических процессов больше или порядка времени поступательной релаксации. Нулевое приближение для нее определяет набор газодинамических переменных, необходимый и достаточный для описания рассматриваемых макроскопических процессов. Функция распределения в этом приближении пропорциональна заселенности, поэтому кроме уравнений сохранения импульса и энергии получаемая система включает уравнения баланса заселенностей для всех возбужденных квантовых энергетических уровней частиц. Возмущения функции распределения определяют соотношения переноса и неравновесный вклад в правые части уравнений для заселенностей, которыми ниже пренебрегается. Сечения неупругих столкновений частиц недостаточно хорошо известны, поэтому был дан вывод соотношений переноса в простейшем приближении – неравновесном (обобщенном) приближении Гиршфельдера – Эйкена [11,12], когда коэффициенты переноса зависят лишь от сечений упругих столкновений, а переход к частным случаям наиболее прост и нагляден. В разделе 2 дается простой, независимый от [11,12], вывод соотношений переноса в этом приближении, носящий качественный характер.

Важно подчеркнуть, что обобщенный метод Чепмена – Энскога справедлив для “купола” функций распределения по собственным скоростям частиц и их внутренним энергиям, т.е. для той области этих независимых переменных, где кинетическая и внутренняя энергии частиц меньше или порядка средней тепловой энергии смеси газов. Для учета интенсивных высокопороговых физико-химических процессов необходимо применять более сложные методы [14–16].

Необходимо также подчеркнуть, что в многочисленных работах по гиперзвуковому обтеканию тел, лазерной газодинамике и т.д. используются аналогичные упрощения соот-

ношений переноса, пренебрегается объемной вязкостью, релаксационным давлением и неравновесными поправками в источниковых членах уравнений баланса. Однако в некоторых случаях необходим учет влияния объемной вязкости, особенно на дисперсию звука в молекулярном газе [10]. Вопросы практической значимости указанных поправок [11, 14, 16, 17] и релаксационного давления пока не получили должного решения.

Для построения моделей релаксационной газодинамики определяющее значение имеют сведения о соотношениях времен релаксации неупругих процессов в газах. Как известно, наиболее быстрым неупругим процессом является возбуждение вращения молекул с характерным временем вращательной релаксации  $\tau_{RR}$ , которое близко к времени поступательной релаксации  $\tau_T \sim \tau_0$ , если массы частиц в смеси одного порядка по величине [9] (здесь  $\tau_0$  - среднее время свободного пробега частиц). Характерное время колебательной релаксации  $\tau_{VV}$  намного превышает  $\tau_{RR}$ ; с ростом температуры величина  $\tau_{VV}$  уменьшается, но неравенство  $\tau_{VV} \gg \tau_{RR}$  остается в силе. В области значений температуры порядка десятков тысяч градусов для таких газов, как кислород или азот, время колебательной релаксации сокращается до величины  $\tau_{VV} \approx (50 \div 100) \tau_0$ , а с дальнейшим ростом температуры начинает увеличиваться в связи с переходом от адиабатического к неадиабатическому режиму возбуждений колебаний.

Характерное время  $\tau_{ch}$  химической реакции обратно пропорционально ее константе скорости и числовой плотности частиц в газе. При низких температурах  $\tau_{ch} \gg \tau_{VV}$ , но при высоких температурах  $\tau_{ch} \sim \tau_{VV}$ , что определяет необходимость рассмотрения взаимодействия колебательного возбуждения и химических реакций в термически неравновесном газе. Температурные зависимости характерных времен электронного возбуждения и плазмохимических реакций имеют сложный характер, в общем случае также необходим учет взаимодействия этих процессов [9].

## 1. Общие уравнения релаксационной газодинамики

Рассматриваемые уравнения предназначаются для описания высокотемпературных течений газов как сплошной среды при произвольных отклонениях от локального равновесия по внутренним степеням свободы в различных областях течения. Используются следующие допущения:

1. Общие уравнения релаксационной газодинамики получаются на основе теории механики многокомпонентных сред [1–3]. Газовая среда трактуется как многокомпонентная смесь, где каждый компонент состоит из частиц с массами  $m_i$  и внутренней энергией  $E_{i\alpha}$ , характеризуется химическим составом ( $i=1, 2, \dots, N$ , где  $N$  – число химических компонентов смеси идеальных газов) и внутренними квантовыми энергетическими состояниями  $\alpha$ .

2. Индекс  $\alpha$  является конечным набором индексов, зависящим от структуры частицы и степени возбуждения квантовых уровней. Например,  $\alpha = \alpha_R \alpha_V^{(1)} \dots \alpha_V^{(n)} \alpha_e$ , где  $\alpha_R$ ,  $\alpha_V^{(m)}$ ,  $\alpha_e$  – номера вращательных, колебательных (для моды  $m$ ), электронных квантовых уровней соответственно, принимающие все возможные значения для частиц сорта  $i$ . Для двухатомной молекулы с возбужденными вращениями и колебаниями  $\alpha = \alpha_R \alpha_V$ . Ее внутренняя энергия

$$E_{i\alpha} = E_{i\alpha_R \alpha_V}^{rot} + E_{i\alpha_R \alpha_V}^{vib}$$

состоит из вращательной (*rot*) и колебательной (*vib*) энергии. Если колебательная энергия не зависит от вращательного уровня, то  $E_{i\alpha_R \alpha_V}^{vib} \approx E_{i\alpha_V}$ .

Для сокращения обозначений в наборах индексов не вводятся разделяющие запятые, так что

$$\alpha_R, \alpha_V^{(1)} \equiv \alpha_R \alpha_V^{(1)}; \quad i, j \equiv ij \text{ и т. д.}$$

3. Для бесструктурных частиц греческие индексы опускаются, внутренняя энергия частиц полагается равной нулю. Для электронов  $n_{i\alpha} \equiv n_e$ .

4. Течение смеси газов описывается единой поступательной температурой и средне-массовой скоростью, т.е. используется одножидкостное приближение. Двухжидкостное приближение применяется, например, при описании движения плазмы [18]; многоскоростная многотемпературная гидродинамика применяется в теории движения смесей газов с твердыми или жидкими частицами [2].

5. Магнитное поле отсутствует. Газы могут быть частично ионизованы при условии, что внешнее электрическое поле достаточно слабо и не возбуждает существенную поступательную неравновесность. Внутренние моменты импульса частиц отсутствуют. Поэтому уравнение момента импульса [1] не учитывается, вращательная вязкость не рассматривается.

6. Предлагаемые модели применимы для неплотных газов, для которых справедливо уравнение состояния Клапейрона – Менделеева и которые в физической кинетике называются идеальными [9,18]: газовые частицы взаимодействуют только путем мгновенных точечных столкновений.

7. Источниковые слагаемые  $K_{i\alpha}$  являются заданными функциями температуры и заселенностей квантовых состояний частиц смеси газов.

Система общих уравнений релаксационной газодинамики включает:

– уравнения баланса заселенностей квантовых состояний  $\alpha$  частиц сортов  $i$

$$\frac{dn_{i\alpha}}{dt} + n_{i\alpha} \nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot n_{i\alpha} \mathbf{V}_{i\alpha} = K_{i\alpha}, \quad (1.1)$$

$$i = 1, 2, \dots, N \equiv [1, N], \quad \alpha = 0, 1, \dots, N^{(i)} \equiv [0, N^{(i)}];$$

– уравнение движения

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{\Pi} - \sum_i \rho_i \mathbf{F}_i = 0, \quad \mathbf{\Pi} = P\mathbf{\delta} + \boldsymbol{\pi}; \quad (1.2)$$

– уравнение баланса внутренней энергии

$$\rho \frac{dU}{dt} + \mathbf{\Pi} : \nabla \mathbf{v} + \nabla \cdot \mathbf{q} - \sum_i \rho_i \mathbf{V}_i \cdot \mathbf{F}_i = 0, \quad (1.3)$$

где внутренняя энергия единицы массы среды для смеси идеальных газов равна

$$U = \frac{n}{\rho} \mathcal{E},$$

а внутренняя энергия смеси газов, отнесенная к числу частиц, дается формулой

$$\mathcal{E} = \frac{3}{2} kT_t + \mathcal{E}^{\text{int}}, \quad \mathcal{E}^{\text{int}} = \frac{1}{n} \sum_{i,\alpha} n_{i\alpha} (E_{i\alpha} + E_i^{\text{ch}}). \quad (1.4)$$

Уравнения (1.1)–(1.4) образуют замкнутую систему уравнений при известных выражениях для  $\mathbf{V}_{i\alpha}, K_{i\alpha}, \mathbf{\Pi}, \mathbf{q}, \mathcal{E}$ . Они описывают, например, течения легких газов ( $\text{H}_2, \text{D}_2, \text{HO}$  и т.д.) с вращательной релаксацией, если заменить  $\alpha \rightarrow \alpha_R$  и опустить слагаемые, обусловленные химическими реакциями (см. [9]). Уравнения баланса записываются в виде, используемом в кинетической теории (см. [11-13]). Применены следующие обозначения

ния:  $t$  – время;  $i, j$  – номера компонентов смеси, принимающие значения от 1 до  $N$ ,  $N$  – число компонентов смеси;  $\alpha, \beta$  – наборы номеров квантовых состояний частиц сортов  $i, j$ , принимающих все возможные значения для этих частиц соответственно;  $n_{i\alpha}$  – число частиц сорта  $i$  в квантовом состоянии  $\alpha$  в единице объема (заселенность квантового состояния  $\alpha$  частиц сорта  $i$ ),  $\mathbf{v}$  – среднемаассовая скорость смеси газов;  $K_{i\alpha}$  – производство частиц сорта  $i$  в квантовом состоянии  $\alpha$  в результате переходов между уровнями энергии и химических реакций;  $\mathbf{V}_{i\alpha}$  – вектор диффузионной скорости частиц сорта  $i$ , находящихся в квантовом состоянии  $\alpha$ ;  $P$  – след (дивергенция) тензора давлений;  $\boldsymbol{\pi}$  – бездивергентный тензор напряжений;  $\boldsymbol{\delta}$  – единичный тензор;  $\mathbf{F}_i$  – внешняя сила, действующая на единицу массы компонента  $i$ , отнесенная к числу ее частиц;  $\mathcal{E}$  – внутренняя энергия смеси;  $\mathcal{E}^{\text{int}}$  – составляющая внутренней энергии смеси, обусловленная внутренней энергией молекул;  $E_i^{\text{ch}}$  – энергия образования частиц сорта  $i$  (при наличии химических реакций);  $n, \rho$  – числовая и массовая плотности смеси газов

$$(n, \rho) = \sum_i (n_i, \rho_i), (n_i, \rho_i) = \sum_{\alpha} (n_{i\alpha}, m_i n_{i\alpha}), \quad i = [1, N], \quad \alpha = [0, N^{(i)}], \quad (1.5)$$

$n_i, \rho_i$  – числовая и массовая плотности компонента  $i$ ;  $N^{(i)}$  – число ненулевых квантовых уровней частицы компонента  $i$ , суммирование проводится по всем значениям показателей суммирования. Точкой вводится скалярное произведение векторов и скалярное (внутреннее) произведение вектора на тензор, двумя точками – двойное скалярное произведение тензоров второго ранга, например

$$\mathbf{v} \cdot \nabla = v_m \frac{\partial}{\partial r_m}, \quad \nabla \cdot \boldsymbol{\Pi} = \frac{\partial \Pi_{mn}}{\partial r_m}, \quad \boldsymbol{\Pi} : \nabla \mathbf{v} = \Pi_{mn} \frac{\partial v_m}{\partial r_n}, \quad m, n = 1, 2, 3,$$

где проводится суммирование по повторяющимся индексам,  $\mathbf{r}$  – радиус-вектор.

Приведем важнейшие уравнения, являющиеся следствием системы уравнений (1.1). Так, уравнения баланса числовых плотностей компонентов  $i$  получаются суммированием уравнений (1.1) по всем квантовым состояниям  $\alpha$ :

$$\frac{dn_i}{dt} + n_i \nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot n_i \mathbf{V}_i = K_i, \quad i = [1, N], \quad (1.6)$$

$$\mathbf{V}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{\alpha} n_{i\alpha} \mathbf{V}_{i\alpha} = \frac{1}{\rho_i} \sum_{\alpha} \rho_{i\alpha} \mathbf{V}_{i\alpha}, \quad K_i = \sum_{\alpha} K_{i\alpha}. \quad (1.7)$$

Здесь  $n_i$  – числовая плотность частиц компонента  $i$  определена второй формулой (1.5);  $\mathbf{V}_i$  – диффузионная скорость компонента  $i$ ;  $K_i$  – число частиц сорта  $i$ , возникающих в результате химических реакций в единице объема за единицу времени.

Суммируя уравнение (1.6) по  $i$ , получаем уравнение баланса числа частиц смеси

$$\frac{dn}{dt} + n \nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot \sum_i n_i \mathbf{V}_i = \sum_i K_i.$$

При сохранении числа частиц в ходе химических реакций сумма  $\sum_i K_i$  равна нулю.

Исключением являются, например, реакции диссоциации и рекомбинации.

Используя выражения (1.1), (1.6), (1.7), находим уравнения баланса относительных заселенностей квантовых состояний  $\alpha$  частиц компонентов  $i$

$$n_i \frac{dy_{i\alpha}}{dt} + \nabla \cdot n_i y_{i\alpha} \mathbf{V} - y_{i\alpha} \nabla \cdot n_i \mathbf{V}_i = Y_{i\alpha} \equiv K_{i\alpha} - y_{i\alpha} K_i, \quad (1.8)$$

$$i = [1, N], \quad \alpha = [0, N^{(i)}].$$

Относительная заселенность  $y_{i\alpha}$  квантового состояния  $\alpha$  частиц компонента  $i$  определяется величиной

$$y_{i\alpha} = n_{i\alpha} / n_i.$$

При суммировании системы уравнений (1.8) по  $\alpha$  она превращается в тождество, поэтому одно из уравнений (1.8) (например, для  $\alpha = N^{(i)}$ ) заменяется уравнениями

$$\sum_{\alpha} y_{i\alpha} = 1, \quad i = [1, N]. \quad (1.9)$$

Путем умножения уравнений (1.6) на  $m_i$  и суммирования по  $\alpha$  получаем уравнения баланса массовых плотностей  $\rho_i = m_i n_i$  химических компонентов

$$\frac{d\rho_i}{dt} + \rho_i \nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot \rho_i \mathbf{V}_i = R_i \equiv \sum_{\alpha} m_i K_{i\alpha}, \quad i = [1, N]. \quad (1.10)$$

Проводя далее суммирование по  $i$ , находим уравнение неразрывности

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (1.11)$$

так как в силу закона сохранения массы  $\sum_i R_i = 0$ . При его выводе учитываются равенства

$$\sum_{i,\alpha} \rho_{i\alpha} \mathbf{V}_{i\alpha} = \sum_i \rho_i \mathbf{V}_i = 0, \quad (1.12)$$

являющиеся следствием определения среднemasсовой скорости  $\mathbf{v}$  [1–3]: средняя скорость  $\mathbf{u}_{i\alpha}$  частиц компонента  $i\alpha$  выражается через  $\mathbf{v}$  формулой

$$\mathbf{u}_{i\alpha} = \mathbf{v} + \mathbf{V}_{i\alpha},$$

при

$$\sum_{i,\alpha} \rho_{i\alpha} \mathbf{u}_{i\alpha} = \rho \mathbf{v},$$

откуда следуют равенства (1.12) с учетом соотношений (1.7) для  $\mathbf{V}_i$ .

Для решения задач газодинамики при наличии быстрых и медленных химических реакций в качестве независимых переменных эффективнее применять массовые концентрации и использовать закон сохранения числа (массы) химических элементов в процессе этих реакций [3,9,19]. Следуя [3], обозначим

$$c_i = \frac{\rho_i}{\rho}, \quad c_d^* = \sum_{i=1}^N X_i^{(d)} \frac{m_d}{m_i} c_i, \quad i = [1, N], \quad d = [1, L], \quad (1.13)$$

где  $c_i$  – массовая концентрация (массовая доля [9]) компонента  $i$ ;  $c_d^*$  – массовая концентрация химических элементов сорта  $d$ ;  $L$  – число сортов химических элементов в смеси;

$X_i^{(d)}$  – число элементов сорта  $d$  в молекуле сорта  $i$ . Подчеркнем, что без потери общности в качестве химических элементов рассматриваются и не реагирующие частицы.

Исходя из уравнений (1.10), (1.11), получаем уравнения конвективной диффузии химических компонентов

$$\rho \frac{dc_i}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_i = R_i, \quad \mathbf{J}_i = \rho_i \mathbf{V}_i. \quad (1.14)$$

где  $\mathbf{J}_i$  - диффузионный поток массы компонента  $i$ .

Для  $c_d^*$  справедливы уравнения конвективной диффузии химических элементов [3,19]

$$\rho \frac{dc_d^*}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_d^* = 0, \quad d = [1, L], \quad (1.15)$$

где

$$\mathbf{J}_d^* = \sum_{i=1}^N X_i^{(d)} \frac{m_d}{m_i} \mathbf{J}_i,$$

причем

$$\sum_{d=1}^L c_d^* = 1, \quad \sum_{d=1}^L \mathbf{J}_d^* = 0. \quad (1.16)$$

Учитывая соотношения (1.16), при суммировании уравнений (1.15) получаем тождество, поэтому одно из уравнений (1.15) заменяется на первое равенство (1.16).

В результате замкнутую систему уравнений газодинамики с урвневой кинетикой образуют уравнения (1.2), (1.3), (1.8), (1.15) и уравнения (1.14) для  $i = [L+1, N]$ . Одно из уравнений (1.14) можно заменить уравнением неразрывности (1.11).

Если некоторые (или все) независимые химические реакции являются быстрыми, т.е. их времена релаксации много меньше характерного газодинамического времени, то соответствующие им уравнения (1.14) заменяются на локальные термодинамические соотношения химического равновесия (законы действующих масс) [3,19]. Сами же эти уравнения служат формулами определения поля источниковых членов  $\mathbf{R}_i$  после решения газодинамической задачи и вычисления левых частей уравнений.

## 2. Соотношения молекулярного переноса

Поскольку правые части уравнений баланса (1.1), т.е. величины  $K_{i\alpha}$ , предполагаются известными, то для замыкания системы уравнений (1.1)–(1.3) необходимо знать соотношения переноса, т.е. выражения для  $\mathbf{\Pi}$ ,  $\mathbf{V}_{i\alpha}$ ,  $\mathbf{q}$  через газодинамические переменные.

Примем простейшее предположение о том, что при столкновениях частицы не обмениваются внутренней энергией, т.е. все столкновения – упругие, сечения столкновений не зависят от квантовых состояний частиц, т.е. осреднены по этим состояниям. Внутренняя энергия частиц переносится путем диффузии заселенностей. Температура газа  $T$  есть мера поступательной энергии частиц (поступательная температура).

При таких предположениях выражения для тензора давлений  $\mathbf{\Pi}$ , векторов диффузионных скоростей химических компонентов смеси  $\mathbf{V}_i$ , вектора приведенного теплового потока  $\mathbf{h}$  и входящих в эти выражения коэффициенты переноса такие же, как и в  $N$ -компонентной смеси одноатомных газов

$$\mathbf{\Pi} = P\boldsymbol{\delta} - 2\eta\mathbf{S}, P \equiv p = nkT, \quad (2.1)$$

$$\mathbf{V}_i = -\sum_j D_{ij} \mathbf{d}_j - D_{Ti} \nabla \ln T, \quad (2.2)$$

$$\mathbf{h} = -\lambda' \nabla T - p \sum_i D_{Ti} \mathbf{d}_i = -\lambda \nabla T + p \sum_i k_{Ti} \mathbf{V}_i, \quad (2.3)$$

где  $\mathbf{S}$  – тензор скоростей сдвига с компонентами

$$S_{mn} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_m}{\partial r_n} + \frac{\partial v_n}{\partial r_m} \right) - \frac{1}{3} \delta_{mn} \nabla \cdot \mathbf{v}; \quad m, n = 1, 2, 3,$$

термодинамическая сила  $j$ -го химического компонента

$$\mathbf{d}_j = \nabla x_j + (x_j - c_j) \nabla \ln p - \frac{\rho_j}{p} \left( \mathbf{F}_j - \sum_k c_k \mathbf{F}_k \right), \quad (2.4)$$

$$x_j = \frac{n_j}{n}, \quad c_j = \frac{\rho_j}{\rho}, \quad p = nkT.$$

Вместо (2.2) эффективнее применять соотношение Стефана – Максвелла [3,19]

$$\mathbf{d}_i = \sum_j \alpha_{ij} (\mathbf{V}_j - \mathbf{V}_i) - k_{Ti} \nabla \ln T \approx \sum_j \frac{x_i x_j}{D_{ij}} (\mathbf{V}_j - \mathbf{V}_i), \quad i, j = 1, 2, \dots, N, \quad (2.5)$$

где правая часть формулы для  $\mathbf{d}_i$  дана в первом приближении по полиномам Сонина, пренебрегая термодиффузией.

При использовании соотношений (2.5) вместо выражений (2.2) применяется вторая формула (2.3) для приведенного теплового потока  $\mathbf{h}$ , включающая истинный коэффициент теплопроводности  $\lambda$ . В результате получаются соотношения переноса в форме, разрешенной относительно термодинамических диффузионных сил (градиентов скалярных газодинамических переменных) через диффузионные и тепловые потоки [3,7,19].

Коэффициенты переноса  $\eta, \lambda', \lambda, D_{ij}, D_{Ti}, \alpha_{ij}, k_{Ti}$  даются известными выражениями для смеси одноатомных частиц с массами  $m_i, i = 1, 2, \dots, N$ , и зависят от  $x_i, T$  и сечений упругих столкновений [4].

Приняты следующие обозначения:  $x_i$  – молярная доля;  $\eta$  – коэффициент динамической вязкости;  $D_{ij}, D_{Ti}$  – коэффициенты многокомпонентной диффузии и термодиффузии;  $\lambda', \lambda$  – частичный и истинный коэффициенты теплопроводности;  $k_{Ti}$  – термодиффузионное отношение компонента  $i$ ;  $\alpha_{ij}$  – коэффициент в соотношении Стефана – Максвелла (2.5);  $D_{ij}$  – коэффициент бинарной диффузии в первом приближении по полиномам Сонина [4].

Теперь найдем требуемое выражение для вектора  $\mathbf{V}_{i\alpha}$  и определим вклад внутренней энергии частиц в тепловой поток. При сделанных предположениях для рассматриваемой смеси  $i\alpha$ -частиц справедливо обобщение соотношений Стефана – Максвелла, получаемое из правой части формулы (2.5) заменой индексов  $i, j$  на  $i\alpha, j\beta$  соответственно. В первом приближении по полиномам Сонина, пренебрегая термодиффузией, находим

$$\mathbf{d}_{i\alpha} \approx \sum_{j\beta} D_{i\alpha j\beta}^{-1} x_i x_j y_{i\alpha} y_{j\beta} (\mathbf{V}_{j\beta} - \mathbf{V}_{i\alpha}). \quad (2.6)$$



Левая часть выражения (2.6) является термодинамической диффузионной силой  $i\alpha$ -компонента и дается формулой

$$\mathbf{d}_{i\alpha} = \nabla \frac{n_{i\alpha}}{n} + \left( \frac{n_{i\alpha}}{n} - \frac{\rho_{i\alpha}}{\rho} \right) \nabla \ln p - \frac{\rho_{i\alpha}}{p} \left( \mathbf{F}_i - \sum_k \frac{\rho_k}{\rho} \mathbf{F}_k \right) = y_{i\alpha} \mathbf{d}_i + x_i \nabla y_{i\alpha}, \quad (2.7)$$

где вектор  $\mathbf{d}_i$  определен формулами (2.4). В первом приближении по полиномам Сонина коэффициенты бинарной диффузии не зависят от концентраций частиц, а только от плотности смеси [4]. Поэтому

$$D_{i\alpha j\beta} = D_{ij}.$$

Учитывая это равенство, правые части формул (2.5) и (2.7) и соотношения

$$\sum_{\alpha} y_{i\alpha} (\mathbf{V}_{i\alpha} - \mathbf{V}_i) = 0, \quad \sum_{\alpha} y_{i\alpha} = 1,$$

перепишем выражение (2.6) в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_{i\alpha} &= y_{i\alpha} \mathbf{d}_i + x_i \nabla y_{i\alpha} \approx y_{i\alpha} \sum_j D_{ij}^{-1} x_i x_j (\mathbf{V}_j - \mathbf{V}_i) + x_i \nabla y_{i\alpha} \approx \\ &\approx \sum_{j,\beta} D_{ij}^{-1} x_i x_j y_{i\alpha} y_{j\beta} [(\mathbf{V}_{j\beta} - \mathbf{V}_j) - (\mathbf{V}_{i\alpha} - \mathbf{V}_i) + \mathbf{V}_j - \mathbf{V}_i] = \\ &= -x_i y_{i\alpha} (\mathbf{V}_{i\alpha} - \mathbf{V}_i) \sum_j D_{ij}^{-1} x_j + x_i y_{i\alpha} \sum_j D_{ij}^{-1} x_j (\mathbf{V}_j - \mathbf{V}_i). \end{aligned}$$

Сравнивая последнее выражение с правой частью первой строки, находим искомое выражение для диффузионной скорости частиц  $i\alpha$ -сорта

$$\mathbf{V}_{i\alpha} = \mathbf{V}_i - \frac{\sigma_i}{n_i} \nabla \ln y_{i\alpha}, \quad \sigma_i = n_i \left( \sum_j \frac{x_j}{D_{ij}} \right)^{-1}. \quad (2.8)$$

Полный тепловой поток дается формулой

$$\mathbf{q} = \mathbf{h} + \sum_{i\alpha} H_{i\alpha} n_{i\alpha} \mathbf{V}_{i\alpha}, \quad (2.9)$$

где  $\mathbf{h}$  – вектор приведенного теплового потока. Второй член правой части этой формулы соответствует потоку энтальпии, обусловленному диффузией частиц сортов  $i\alpha$  в системе координат, движущейся с местной среднemasовой скоростью. В  $N$ -компонентной смеси одноатомных газов индекс  $\alpha$  опускается и  $H_i = \frac{5}{2} kT$ . В рассматриваемом случае энтальпия

$$H_{i\alpha} = \frac{5}{2} kT + E_{i\alpha} + E_i^{ch}.$$

С учетом приведенных формул и равенства

$$n_i \mathbf{V}_i = \sum_{\alpha} n_{i\alpha} \mathbf{V}_{i\alpha},$$

выражение (2.9) для полного теплового потока представим в виде

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_t + \mathbf{q}_v. \quad (2.10)$$

Первое слагаемое соответствует тепловому потоку, обусловленному переносом поступательной энергии частиц

$$\mathbf{q}_t = \mathbf{h} + \frac{5}{2} kT \sum_i n_i \mathbf{V}_i, \quad (2.11a)$$

где первое слагаемое дается формулой (2.3), второе – тепловому потоку, обусловленному переносом внутренней энергии частиц

$$\mathbf{q}_v = \sum_i (E_i + E_i^{ch}) n_i \mathbf{V}_i + \delta \mathbf{q}, \quad E_i = \sum_\alpha y_{i\alpha} E_{i\alpha}. \quad (2.11b)$$

Здесь поправка к тепловому потоку, обусловленная градиентами заселенностей, дается выражением

$$\delta \mathbf{q} = \sum_{i,\alpha} E_{i\alpha} n_{i\alpha} (\mathbf{V}_{i\alpha} - \mathbf{V}_i) = - \sum_i \sigma_i \nabla \sum_\alpha E_{i\alpha} y_{i\alpha} = - \sum_i n_i \left( \sum_j \frac{x_j}{D_{ij}} \right)^{-1} \nabla \sum_\alpha E_{i\alpha} y_{i\alpha}, \quad (2.12)$$

где  $\sigma_i$  – коэффициент диффузии заселенностей компонента  $i$ , определенный второй формулой (2.8).

Методика данного раздела аналогична известной методике вывода модифицированной поправки Эйкана к коэффициенту теплопроводности [4]. Использованное приближение ранее было названо неравновесным (обобщенным) приближением Гиршфельдера – Эйкана [11,12]. Вывод соотношений переноса в этом приближении был основан на результатах обобщенного метода Чепмена – Энскога, полученные с учетом термодиффузии выражения совпадают с представленными в данном разделе. Различные частные формы полученных общих соотношений переноса обычно применяются при практических расчетах [6,7].

Показано (см., например, [20]), что при температурах порядка комнатной или выше модифицированная поправка Эйкана к коэффициенту теплопроводности обеспечивает приемлемую точность. Рассматриваемое здесь приближение дает удовлетворительные результаты для тензора давлений и полного теплового потока. Вопрос о точности данного описания диффузии заселенностей  $\mathbf{V}_{i\alpha}$ , особенно для высоких уровней, недостаточно изучен.

Переход к более точной теории необходим для газа полярных молекул, при больших колебательных или электронных возбуждениях [21,22], а также при интенсивных высокопороговых физико-химических процессах [14–16]. Окончательные выводы о точности данной теории могут быть сделаны после соответствующего анализа влияния различных факторов на решения газодинамических задач. Требования к точности знания соотношений переноса различны для глобальных или локальных аэротермодинамических характеристик, для пограничного слоя или области течения вне него, они зависят от параметров набегающего потока, характера процессов на поверхности обтекаемого тела и т.д.

При использовании указанной в конце предыдущего раздела системы уравнений в соотношениях переноса необходимо перейти от числовых плотностей химических компонентов к массовым в соответствии с формулами (1.13) [3,19].

### 3. Уравнения газодинамики с частичной уровневой кинетикой

Как указывалось в разделе 1, полученная система уравнений описывает, в частности, течения легких газов с вращательной уровневой кинетикой. Однако для подавляющего числа высокотемпературных газов и их смесей вращательные времена релаксации малы по сравнению с характерным временем течения  $t_*$ , и распределение вращательной энергии по квантовым уровням близко к локально равновесному. Более того, в поле течения времена

релаксации некоторых других неупругих процессов могут быть значительно меньше  $t_*$ , как из-за уменьшения, например, времени колебательной релаксации с ростом температуры, так и увеличением величины характерного времени течения  $t_*$  (например, в окрестности критической точки тупого тела). Приведенная выше общая система уравнений релаксационной газодинамики справедлива и для таких течений, однако практичнее переформулировать ее следующим образом.

Разделим набор номеров квантовых уровней на две части, полагая

$$\alpha = \alpha_1 \alpha_2, \quad \alpha_1 = [0, N_1^{(i)}], \quad \alpha_2 = [0, N_2^{(i)}].$$

Времена релаксации  $\tau_1$  для  $\alpha_1$ -процессов заведомо много меньше  $t_*$ , для  $\alpha_2$ -процессов времена релаксации  $\tau_2 \leq O(t_*)$ , т.е. отдельные  $\alpha_2$ -процессы могут быть и медленными ( $\tau_2 \sim t_*$ ), и быстрыми ( $\tau_2 \ll t_*$ ).

При этом внутренняя энергия молекулы дается двумя слагаемыми

$$E_{i\alpha} = E_{i\alpha_1\alpha_2}^I + E_{i\alpha_1\alpha_2}^{II}, \quad (3.1)$$

где верхними индексами  $I$  и  $II$  указываются энергии  $i\alpha_1$  и  $i\alpha_2$ -состояний соответственно; в общем случае энергии  $E^I, E^{II}$  зависят также от номеров квантовых уровней  $\alpha_2, \alpha_1$  соответственно, т.е. как от «своих», так и от «чужих» номеров [23,24]. Например:

1) К  $\alpha_1$ -процессам относятся вращения, к  $\alpha_2$ -уровням – колебательные и электронные уровни, т.е.

$$\alpha_1 \equiv \alpha_R, \quad \alpha_2 \equiv \alpha_V \alpha_e, \quad E_{i\alpha_1\alpha_2}^I = E_{i\alpha_R\alpha_2}^R, \quad E_{i\alpha_1\alpha_2}^{II} = E_{i\alpha_R\alpha_2}^V + E_{i\alpha_R\alpha_2}^e,$$

где  $E_{i\alpha_R\alpha_2}^R, E_{i\alpha_R\alpha_2}^V, E_{i\alpha_R\alpha_2}^e$  – вращательная, колебательная, электронная энергия соответственно (колебательно-электронная уровневая кинетика).

2) Электронные степени свободы заморожены, так что

$$\alpha_1 \equiv \alpha_R, \quad \alpha_2 \equiv \alpha_V, \quad E_{i\alpha_1\alpha_2}^I = E_{i\alpha_R\alpha_V}^R, \quad E_{i\alpha_1\alpha_2}^{II} = E_{i\alpha_R\alpha_V}^V;$$

(колебательная уровневая кинетика). В частных случаях предполагается [23], что вращательная энергия не зависит от колебательного состояния, а колебательная энергия – от вращательного состояния, т.е. эти энергии соответственно равны  $E_{i\alpha_R}, E_{i\alpha_V}$ .

3) Вращательно-колебательные процессы являются быстрыми, электронные степени свободы заморожены, поэтому

$$\alpha \equiv \alpha_1 = \alpha_R \alpha_V, \quad E_{i\alpha} \equiv E_{i\alpha_1\alpha_2}^I = E_{i\alpha_R\alpha_V}^R + E_{i\alpha_R\alpha_V}^V,$$

$\alpha_2$ -уровни отсутствуют.

Во всех перечисленных случаях времена релаксации химических реакций  $\tau_{ch} \leq O(t_*)$ .

Таким образом, в данных условиях имеется малый параметр

$$\varepsilon = \tau_1/t_* \ll 1.$$

Поэтому в правых частях обезразмеренных уравнений баланса относительных заселенностей (1.8) содержатся как большие слагаемые (порядка  $1/\varepsilon$ ), так и малые (порядка единицы). Большие слагаемые обусловлены  $\alpha_1$ -процессами. Имеет место ситуация, типичная для сингулярно возмущенных систем уравнений. В соответствие с этим возникают бы-

стрые и медленные переменные. Уравнения для медленных переменных входят в получающуюся систему уравнений для меньшего числа газодинамических переменных. Уравнения для быстрых переменных решаются методом малых возмущений. В результате относительные заселенности представляются рядами [11]  $y_{i\alpha} = y_{i\alpha}^{(0)} + \varepsilon y_{i\alpha}^{(1)} + \dots$  по малому параметру  $\varepsilon$ , быстрые переменные выражаются через медленные. Вторые члены рядов  $\varepsilon y_{i\alpha}^{(1)}$  необходимы при вычислении объемной вязкости и релаксационного давления [10] и здесь не учитываются. Первые члены  $y_{i\alpha}^{(0)}$  определяются системой уравнений, состоящих из указанных больших слагаемых порядка  $1/\varepsilon$  и обращающихся в ноль на больцмановских распределениях энергии  $i\alpha_1$ -уровней. В соотношениях переноса величина  $y_{i\alpha}$  заменяется на  $y_{i\alpha}^{(0)}$  с ошибкой  $O(\varepsilon)$  по сравнению с единицей.

Следовательно, быстрыми переменными являются относительные заселенности  $i\alpha_1$ -уровней, а медленными переменными – среднemasовая скорость  $\mathbf{v}$ , поступательная температура  $T$  и заселенности  $i\alpha_2$ -уровней, которые вводятся следующими соотношениями

$$n_{i\alpha_2} = \sum_{\alpha_1} n_{i\alpha_1\alpha_2}, \quad y_{i\alpha_2} = \sum_{\alpha_1} y_{i\alpha_1\alpha_2}, \quad \sum_{\alpha_2} y_{i\alpha_2} = 1. \quad (3.2)$$

В соответствие с этим заселенности  $n_{i\alpha}$  определяются выражением

$$n_{i\alpha} \equiv n_{i\alpha_1\alpha_2} = f_{i\alpha_1\alpha_2}^{eq}(T) n_{i\alpha_2}, \quad (3.3)$$

где  $f_{i\alpha_1\alpha_2}^{eq}(T)$  – больцмановская локально равновесная функция распределения

$$f_{i\alpha_1\alpha_2}^{eq}(T) = \frac{1}{Z_{i\alpha_2}} S_{i\alpha_1\alpha_2} \exp\left(-\frac{E_{i\alpha_1\alpha_2}^I}{kT}\right), \quad Z_{i\alpha_2} = \sum_{\beta_1} S_{i\beta_1\alpha_2} \exp\left(-\frac{E_{i\beta_1\alpha_2}^I}{kT}\right), \quad \sum_{\alpha_1} f_{i\alpha_1\alpha_2}^{eq} = 1, \quad (3.4)$$

$$i = [1, N], \quad \alpha_1 = [0, N_1^{(i)}], \quad \alpha_2 = [1, N_2^{(i)}],$$

$S_{i\alpha_1\alpha_2}$  – статистический вес квантового состояния с внутренней энергией  $E_{i\alpha_1\alpha_2}^I$ .

Система уравнений релаксационной газодинамики, таким образом, состоит из уравнений движения (1.2) и энергии (1.3), а также уравнений баланса заселенностей  $n_{i\alpha_2}$ , которые находятся суммированием уравнений (1.8) по  $\alpha_1$

$$\frac{dn_{i\alpha_2}}{dt} + n_{i\alpha_2} \nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot n_{i\alpha_2} \mathbf{V}_{i\alpha_2} = K_{i\alpha_2}, \quad K_{i\alpha_2} = \sum_{\alpha_1} K_{i\alpha_1\alpha_2}, \quad (3.5)$$

где с учетом формулы (2.8) и определений (3.2) диффузионная скорость  $i\alpha_2$ -частиц определяется выражением

$$\mathbf{V}_{i\alpha_2} \equiv \frac{1}{n_{i\alpha_2}} \sum_{\alpha_1} n_{i\alpha_1\alpha_2} \mathbf{V}_{i\alpha_1\alpha_2} = \mathbf{V}_i - \frac{\sigma_i}{n_i} \nabla \ln y_{i\alpha_2}, \quad y_{i\alpha_2} = \frac{n_{i\alpha_2}}{n_i}. \quad (3.6)$$

Тензор давлений дается формулами (2.1); вторая формула (1.4) для внутренней энергии смеси газов приобретает следующий вид:

$$\mathcal{E}^{\text{int}} = \sum_i x_i (E_i + E_i^{\text{ch}}), \quad x_i = \frac{n_i}{n}, \quad E_i = \sum_{\alpha_1, \alpha_2} f_{i\alpha_1\alpha_2}^{\text{eq}}(T) y_{i\alpha_2} (E_{i\alpha_1\alpha_2}^I + E_{i\alpha_1\alpha_2}^{II}). \quad (3.7)$$

Для векторных переносных свойств справедливы выражения (2.2), (2.3), первое равенство (2.5), формулы (2.10), (2.11a). Однако соотношения (2.11б), (2.12) для теплового потока, обусловленного переносом внутренней энергии частиц, изменяются следующим образом:

$$\mathbf{q}_v = \sum_i (E_i + E_i^{\text{ch}}) n_i \mathbf{V}_i + \delta \mathbf{q}, \quad (3.8)$$

$$\delta \mathbf{q} = - \sum_i \sigma_i \nabla \sum_{\alpha_1, \alpha_2} (E_{i\alpha_1\alpha_2}^I + E_{i\alpha_1\alpha_2}^{II}) f_{i\alpha_1\alpha_2}^{\text{eq}}(T) y_{i\alpha_2}. \quad (3.9)$$

Величина  $E_i$  определена последней формулой (3.7).

Таким образом, приведенные в разделе 2 выражения для тензорных и векторных соотношений переноса остались неизменными за исключением формул для диффузионных скоростей  $\mathbf{V}_{i\alpha_2}$  и теплового потока  $\mathbf{q}_v$ , где  $E_{i\alpha}$  заменяется на сумму (3.1), заселенности  $n_{i\alpha}$  – на правую часть формулы (3.3) с учетом выражения (3.4).

Для указанного выше первого случая 1) в приведенных выражениях производятся следующие замены:

$$E_{i\alpha_1\alpha_2}^I \rightarrow E_{i\alpha_R\alpha_2}^R, \quad E_{i\alpha_1\alpha_2}^{II} \rightarrow E_{i\alpha_R\alpha_2}^V + E_{i\alpha_R\alpha_2}^e.$$

Второй случай рассматривается в следующем разделе. В третьем случае газодинамическими переменными являются  $n_i, \mathbf{v}, T$ ; система уравнений газодинамики состоит из уравнений (1.2), (1.3), (1.6).

Производится замена

$$E_{i\alpha_1\alpha_2}^I \rightarrow E_{i\alpha} \equiv E_{i\alpha_R\alpha_V}^R + E_{i\alpha_R\alpha_V}^V, \quad E_{i\alpha_1\alpha_2}^{II} \rightarrow 0, \quad y_{i\alpha_2} \rightarrow 1.$$

Поправка (3.9) приобретает вид

$$\delta \mathbf{q} = - \sum_i \sigma_i c_{vi} \nabla T, \quad c_{vi} = \frac{d}{dT} \sum_{\alpha_R, \alpha_V} (E_{i\alpha_R\alpha_V}^R + E_{i\alpha_R\alpha_V}^V) f_{i\alpha_R\alpha_V}^{\text{eq}}(T), \quad (3.10)$$

где  $c_{vi}$  – удельная теплоемкость при постоянном объеме компонента  $i$ , обусловленная вращательной и колебательной энергией частиц. Для однокомпонентного (простого) газа из формулы (3.10) следует выражение для модифицированной поправки Эйкена [4]

$$\delta \mathbf{q} = -nDc_v \nabla T, \quad (3.11)$$

где  $D$  – коэффициент самодиффузии.

Наконец, с учетом приведенных соотношений уравнения баланса относительных заселенностей приводятся к следующему окончательному виду

$$n_i \frac{dy_{i\alpha_2}}{dt} + n_i \mathbf{V}_i \cdot \nabla y_{i\alpha_2} - \nabla (\sigma_i \nabla y_{i\alpha_2}) = Y_{i\alpha_2} \equiv \sum_{\alpha_1} Y_{i\alpha}, \quad (3.12)$$

$$i = [1, N], \quad \alpha_2 = [0, N_2^{(i)}], \quad y_{i\alpha_2} = \frac{n_{i\alpha_2}}{n_i}, \quad \sum_{\alpha_2} y_{i\alpha_2} = 1. \quad (3.13)$$

Как и для уравнений (1.8), после суммирования по  $\alpha_2$  получаем тождество, поэтому одно из уравнений (3.12) заменяется на последнее равенство (3.13), т.е.

$$\sum_{\alpha_2=0}^{N_2^{(i)}} y_{i\alpha_2} = 1, \quad i = [1, N].$$

#### 4. Уравнения газодинамики с колебательной уровневой кинетикой

Рассмотрим второй из указанных в предыдущем разделе случаев. Строгая кинетическая теория уравнений баланса колебательных заселенностей и соотношений переноса дана в монографии [23], где приведены также решения некоторых задач релаксационной газодинамики, демонстрирующие значимость учета уровневой колебательной кинетики. Перечислим принимаемые допущения.

Возбуждены вращательные и колебательные степени свободы, электронные степени свободы заморожены. Вращательная и колебательная энергии частиц не зависят от колебательных и вращательных уровней соответственно [9], т.е.

$$E_{i\alpha_R\alpha_V}^R = E_{i\alpha_R}, \quad E_{i\alpha_R\alpha_V}^V = E_{i\alpha_V}.$$

Времена вращательной релаксации  $\tau_{Ri}$  малы по сравнению с газодинамическим временем  $t^*$ :  $\max \tau_{Ri} \equiv \tau_R \ll t^*$ . Времена колебательной и химической релаксации составляет величину меньше или порядка  $t^*$ . Поэтому в соотношениях раздела 3 производятся замены

$$E_{i\alpha_1\alpha_2}^I \rightarrow E_{i\alpha_R}, \quad E_{i\alpha_1\alpha_2}^{II} \rightarrow E_{i\alpha_V}, \quad n_{i\alpha_2} \rightarrow n_{i\alpha_V}, \quad y_{i\alpha_2} \rightarrow y_{i\alpha_V}, \quad f_{i\alpha_1\alpha_2}^{eq}(T) \rightarrow f_{i\alpha_R}^{eq}(T).$$

Медленными переменными являются относительные заселенности колебательных уровней  $y_{i\alpha_V}$ , быстрыми – относительные заселенности вращательных уровней  $y_{i\alpha_R}$ .

Система уравнений газодинамики состоит из уравнений баланса заселенностей колебательных уровней  $n_{i\alpha_V}$

$$\frac{dn_{i\alpha_V}}{dt} + n_{i\alpha_V} \nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot n_{i\alpha_V} \mathbf{V}_{i\alpha_V} = K_{i\alpha_V}, \quad K_{i\alpha_V} = \sum_{\alpha_R} K_{i\alpha}, \quad (4.1)$$

$$i = [1, N], \quad \alpha_V = [0, N_V^{(i)}],$$

уравнений движения (1.2) и энергии (1.3). Уравнение (4.1) получается из уравнения (3.5) заменой  $\alpha_2 \rightarrow \alpha_V$ . Правая часть  $K_{i\alpha_V}$  предполагается известной. По определению

$$n_{i\alpha_V} = \sum_{\alpha_R} n_{i\alpha}, \quad n_{i\alpha_V} \mathbf{V}_{i\alpha_V} = \sum_{\alpha_R} n_{i\alpha} \mathbf{V}_{i\alpha}, \quad y_{i\alpha_V} = \frac{n_{i\alpha_V}}{n_i}, \quad \sum_{\alpha_V} y_{i\alpha_V} = 1.$$

Диффузионная скорость  $\mathbf{V}_{i\alpha_V}$  частиц сорта  $i$  в колебательном состоянии  $\alpha_V$  дается формулой (3.6) при замене  $\alpha_2 \rightarrow \alpha_V$ . Выражение (3.7) для внутренней энергии смеси газов теперь приобретает следующий вид

$$\mathcal{E}^{\text{int}} = \sum_i x_i (E_i + E_i^{\text{ch}}), \quad (4.2)$$

$$E_i = E_i^R(T) + E_i^V, \quad E_i^R(T) = \sum_{\alpha_R} f_{i\alpha_R}^{eq}(T) E_{i\alpha_R}, \quad E_i^V = \sum_{\alpha_V} y_{i\alpha_V} E_{i\alpha_V},$$

так что выражение для внутренней энергии смеси газов, отнесенной к числу частиц, записывается в виде

$$\mathcal{E} = \frac{3}{2}kT + \mathcal{E}_R^{eq} + \mathcal{E}_V + \mathcal{E}^{ch}, \quad \mathcal{E}^{ch} = \sum_i x_i E_i^{ch}. \quad (4.3)$$

Вращательная энергия  $\mathcal{E}_R^{eq} = \sum_i x_i E_i^R(T)$  зависит от молярных долей  $x_i$  и температуры  $T$  и дается известной термодинамической функцией, а колебательная энергия  $\mathcal{E}_V = \sum_{\alpha_V} x_i y_{i\alpha_V} E_{i\alpha_V}$  зависит от  $x_i$  и относительных колебательных заселенностей  $y_{i\alpha_V}$ .

Соотношения переноса снова даются формулами (2.1)–(2.3), первым равенством (2.5), формулами (2.10), (2.11). Упрощается выражение (3.9) для  $\delta \mathbf{q}$ , ибо вращательная энергия частиц и, следовательно, величина  $f^{eq}$  (см. (3.4)) не зависит от колебательного состояния. С учетом этого упрощения выражение для полного теплового потока запишется в виде

$$\mathbf{q} = - \left( \lambda + \sum_i \sigma_i c_{vi}^R \right) \nabla T + p \sum_i k_{Ti} \mathbf{V}_i + \sum_i \left( \frac{5}{2} kT + E_i + E_i^{ch} \right) n_i \mathbf{V}_i - \sum_i \sigma_i \nabla \sum_{\alpha_V} E_{i\alpha_V} y_{i\alpha_V} \quad (4.4)$$

$$c_{vi}^R = \frac{d}{dT} \sum_{\alpha_R} E_{i\alpha_R} f_{i\alpha_R}^{eq}(T), \quad \sigma_i = n_i \left( \sum_j \frac{x_j}{D_{jj}} \right)^{-1}, \quad \sum_{\alpha_R} f_{i\alpha_R}^{eq}(T) = 1,$$

где  $c_{vi}^R$  – удельная теплоемкость при постоянном объеме компонента  $i$ , обусловленная вращениями частиц.

Аналогично из (3.12) находим уравнения баланса относительных колебательных заселенностей:

$$n_i \frac{dy_{i\alpha_V}}{dt} + n_i \mathbf{V}_i \cdot \nabla y_{i\alpha_V} - \nabla (\sigma_i \nabla y_{i\alpha_V}) = Y_{i\alpha_V} \equiv \sum_{\alpha_R} Y_{i\alpha}, \quad (4.5)$$

$$i = [1, N], \quad \alpha_V = [0, N_V^{(i)}].$$

### 5. Уравнения газодинамики с многотемпературной колебательной кинетикой (модовая кинетика)

Уравнения газодинамики с урвневой колебательной кинетикой достаточно сложны, поэтому на практике обычно используются более простые уравнения, основанные на введении колебательных температур, когда в газодинамическом процессе распределение молекул по колебательным уровням близко к больцмановскому (модовая кинетика [9,25]. Строгое обоснование модовой кинетики дается для двухатомных газов из молекул – гармонических осцилляторов [23,24]. Здесь достаточно указать основные различия от методики и результатов предыдущего раздела.

В рассматриваемом случае к быстрым процессам кроме RT и RR обменов (раздел 4) относятся также резонансные обмены VV<sub>1</sub> колебательной энергией между молекулами одного и того же сорта, обмены колебательной энергией между молекулами разных сортов являются медленным процессом. Колебания молекул моделируются гармоническими осцилляторами.

Формально это приводит к тому, что правая часть уравнения (4.5) будет содержать большие и малые члены. Аналогично разделу 3, относительные колебательные заселенно-

сти  $y_{i\alpha_V}$  представляются в виде ряда по соответствующему малому параметру. Ограничиваясь нулевым приближением по этому параметру, находим следующее квазистационарное представление для  $y_{i\alpha_V}$

$$y_{i\alpha_V} = y_{i\alpha_V}(T_{Vi}) \equiv \left\{ \sum_{\alpha_V} S_{i\alpha_V} \exp\left(-\frac{E_{i\alpha_V}}{kT_{Vi}}\right) \right\}^{-1} S_{i\alpha_V} \exp\left(-\frac{E_{i\alpha_V}}{kT_{Vi}}\right), \quad (5.1)$$

$$i = [1, N], \quad \alpha_V = [0, N_V^{(i)}].$$

Выражение (5.1) – это больцмановская функция, в которой температура  $T$  заменена на колебательную температуру  $T_{Vi}$  молекул  $i$ -го сорта.

Число газодинамических переменных кардинально сокращается, так как относительные колебательные заселенности согласно (5.1) выражаются через меньшее число величин  $T_{Vi}$ . Вместо уравнений для  $T_{Vi}$  применяются уравнения для колебательной энергии компонентов смеси

$$e_{iV} = \sum_{\alpha_R, \alpha_V} y_{i\alpha} E_{i\alpha_V} = \sum_{\alpha_V} y_{i\alpha_V}(T_{Vi}) E_{i\alpha_V}. \quad (5.2)$$

Эти уравнения получаются путем умножения уравнений (4.5) на  $E_{i\alpha_V}$  с последующим суммированием по  $\alpha_V$ . В результате система уравнений баланса колебательной энергии компонентов смеси имеет вид

$$n_i \frac{de_{iV}}{dt} + n_i \mathbf{V}_i \cdot \nabla e_{iV} - \nabla \cdot \sigma_i c_{vi}^V \nabla T_{Vi} = K_{Vi}, \quad (5.3)$$

$$K_{Vi} \equiv \sum_{\alpha_V} Y_{i\alpha_V} = \sum_{\alpha} E_{i\alpha_V} (K_{i\alpha} - y_{i\alpha} K_i) \quad i = [1, N],$$

где использовано выражение для правой части уравнения (1.8).

Система уравнений газодинамики состоит из уравнений (1.2), (1.3), (5.3) и уравнений баланса плотностей химических компонентов (см. раздел 1).

В формуле (4.3) для внутренней энергии, отнесенной к числу частиц, величина  $\mathcal{E}_V$  записывается в виде

$$\mathcal{E}_V = \sum_i x_i e_{iV}.$$

При выводе уравнения (5.3) использовано равенство

$$\sum_{\alpha_V} y_{i\alpha_V} E_{i\alpha_V} \mathbf{V}_{i\alpha_V} = e_{iV} \mathbf{V}_i - \frac{\sigma_i}{n_i} c_{vi}^V \nabla T_{Vi}, \quad c_{vi}^V(T_{Vi}) = \frac{d}{dT_{Vi}} \sum_{\alpha_V} E_{i\alpha_V} y_{i\alpha_V}(T_{Vi}).$$

Здесь  $c_{vi}^V = c_{vi}^V(T_{Vi})$  – удельная теплоемкость при постоянном объеме компонента  $i$ , обусловленная колебаниями частиц, величина  $\sigma_i$  определена последней формулой (4.4).

В выражение (4.4) для полного теплового потока вместо  $y_{i\alpha_V}$  подставляется  $y_{i\alpha_V}(T_{Vi})$ , так что последнее слагаемое этого выражения записывается в виде



$$\sum_i \sigma_i \nabla \sum_{\alpha_V} E_{i\alpha_V} y_{i\alpha_V} = \sum_i \sigma_i c_{Vi}^V (T_{Vi}) \nabla T_{Vi} . \quad (5.5)$$

Аналогично выводится система уравнений газодинамики для молекул-ангармонических осцилляторов, когда имеет место более сложное квазистационарное распределение колебательной энергии [23,24].

Важно подчеркнуть возможность получения приближенных моделей газодинамики при помощи изложенного метода: пусть относительные заселенности  $y_{i\alpha_2}$  предполагаются функциями некоторого набора независимых переменных; после подстановки этих функций в уравнения баланса для  $y_{i\alpha_2}$  и соотношения переноса получается система уравнений для новых переменных, которая замыкается соответствующими представлениями правых частей уравнений баланса.

## 6. Модели уровневой и модовой кинетики

Для применения приведенных выше уравнений необходимо знать источниковые члены уравнений баланса. Их определение – сложнейшая проблема физико-химической кинетики, решаемая экспериментальными методами совместно с расчетными и теоретическими подходами и с последующим анализом степени влияния тех или иных факторов на решения газодинамических задач. В связи с практическими приложениями максимальное развитие получила колебательная кинетика при наличии или в отсутствие неравновесных химических реакций. В общем случае здесь необходимо использовать уровневое приближение, т. е. колебательную уровневую кинетику – систему уравнений газодинамики, включающую уравнения для заселенностей колебательных уровней. Наибольшее применение получило, естественно, менее сложное модовое приближение, когда вместо уравнений для заселенностей используются уравнения для колебательных температур  $T_{Vi}$ .

При рассмотрении уровневой и модовой кинетики основной проблемой является знание коэффициентов в соответствующих уравнениях – величин констант скорости колебательного и электронного энергообмена и химических реакций. Эти величины являются целевыми функциями информационного фонда, необходимого для решения поставленных задач. Этот информационный фонд состоит из двух частей:

- хранимый (экстенсивный) фонд в виде *баз данных*, включающих конкретные сведения о тех или иных величинах констант скорости колебательного и электронного энергообмена и химических реакций;
- логико-алгоритмический (интенсивный) фонд в виде *баз моделей*, позволяющих вычислять значения этих констант в том или ином приближении.

Параметры, входящие в источниковые слагаемые, являются целевыми функциями информационного фонда, необходимого для решения задач релаксационной газовой динамики.

Данные, основанные на экспертном анализе известных работ, опубликованы во многих справочниках и обзорах, однако в этих базах данных мало сведений о термически неравновесных реакциях. Это определяет необходимость применения известных разработанных моделей, описывающих рассматриваемые процессы. Примеры такой базы моделей является Справочник [8].

В тексте Справочника представлены экспертные описания каждой физико-математической модели, в структурированном виде даются основные физические допущения и ограничения, сделанные авторами при разработке модели, все необходимые математические формулировки (соотношения и формулы в единой системе единиц с указанием числовых параметров), указываются примеры реализации модели, ее адекватность моделируемому процессу и области применимости.

Сформированная и подготовленная база уровневых моделей включает восемь моделей.

Константа скорости диссоциации двухатомных молекул на  $m$ -ом уровне по модели Мэрроуна – Тринора – модели распределенной вероятности диссоциации ([8], стр. 287, 316, модели С.21, С.31) равна

$$k_{dm}(T) = k_d^0(T) \left\{ \frac{Q_v(T)}{Q_v(-U)} \exp \left[ \frac{E_m}{k} \left( \frac{1}{T} + \frac{1}{U} \right) \right] \right\},$$

где  $k_d^0$  – термически равновесная константа скорости;  $E_m$  – колебательная энергия на  $m$ -ом уровне;  $Q_v$  – статистическая сумма по колебательным состояниям;  $U$  – параметр, характеризующий распределение вероятности диссоциации.

Уровневые константы скорости реакций обмена  $k_{fm}$ , полученные в предположении полной эффективности поступательной энергии столкновения реагентов при преодолении энергии активации  $E_a$  и учете эффективности вклада колебательной энергии в энергию активации  $\alpha E_a$  ( $\alpha$ -модель), записываются в виде

$$k_{fm}(T) = A(T) \cdot \exp \left[ - \frac{E_a - \alpha E_m}{kT} \cdot \bar{\theta}(E_a - \alpha E_m) \right],$$

где  $\alpha$  – коэффициент эффективности колебательной энергии;  $\bar{\theta}$  – функция Хэвисайда:  $\bar{\theta}(x) = 1$  при  $x \geq 0$ ,  $\bar{\theta}(x) = 0$  при  $x < 0$ . Предэкспоненциальный множитель  $A(T)$  близок к величине константы скорости газокинетических столкновений – частоте столкновений при единичной концентрации частиц  $Z = \pi R_0^2 (8kT/\pi\mu)^{1/2}$ ;  $R_0$  – радиус упругого столкновения;  $\mu$  – приведенная масса сталкивающихся частиц.

Значения коэффициента  $\alpha$  для многих реакций исходной уровневой кинетики приводятся в [26], примеры:  $\alpha = 0.51$  для реакции  $N_2(m) + O \rightarrow N + NO$ ,  $\alpha = 0.24$  для реакции  $O_2(m) + N \rightarrow O + NO$ ,  $\alpha = 0.94$  для реакции  $NO(m) + O \rightarrow N + O_2$ ,  $\alpha = 0.03$  для реакции  $OH(m) + H_2 \rightarrow H_2O +$  и другие – см. описание модели С.19 в [8] (стр. 281).

Аппроксимация результатов решения задач по методу квазиклассических траекторий позволяет сформулировать соответствующую модель. К таким моделям относится модель Левицкого для реакций химического обмена и  $\gamma$ -модель Лосева для реакций диссоциации с учетом реального внутримолекулярного потенциала Ридберга – Клайна – Риса и межмолекулярного потенциала Борна – Майера с параметрами, полученными в экспериментах по рассеянию молекулярных пучков.

По модели Левицкого ([8], стр. 317, модель С.32, см. [27]) аппроксимация результатов решения динамической задачи столкновений для реакций химического обмена в приближении исходной уровневой кинетики приводит к следующему выражению для уровневой константы скорости:

$$k_{fm}(T) = A \cdot \exp \left[ - \frac{E_a - \gamma E_m}{\beta kT} \cdot \bar{\theta}(E_a - \gamma E_m) \right],$$

где  $\beta, \gamma$  – параметры, характеризующие вклад поступательной и колебательной энергий в реакцию;  $A \approx \pi R_0^2 (8kT/\pi\mu)^{1/2}$ ;  $\bar{\theta}$  – функция Хэвисайда; примеры приведены в [8], стр.318.

Уровневая константа скорости диссоциации по  $\gamma$ -модели Лосева ([8], стр. 315, модель С.30, [27]) записывается в виде

$$k(T, E_m) = k^0(T) \exp\left(\frac{\gamma E_m}{T}\right) \frac{\{1 - \exp[(\gamma - 1)\theta/T]\} [1 - \exp(-D/T)]}{\{1 - \exp[(\gamma - 1)D/T]\} [1 - \exp(-\theta/T)]},$$

$$k^0(T) = A \cdot \exp(-D/T) [1 - \exp(-\theta/T)],$$

где  $k^0(T)$  – термически равновесная константа скорости диссоциации;  $D$  – энергия диссоциации;  $E_m$  – колебательная энергия на  $m$ -ом уровне (в градусах);  $\theta$  – характеристическая колебательная температура молекул,  $A$  – предэкспоненциальный множитель в единицах [см<sup>3</sup>/моль·с]. Значения параметра  $\gamma$  получаются путем сравнения с результатами экспериментов по изучению кинетики диссоциации в ударных волнах (см. [8], стр.316)

Расчеты по полной (state-to-state) уровневой кинетике выполнены М.Ю. Погосбекином [28] для обменных реакций  $N_2(m) + O \rightarrow NO(m') + N$  и  $CO(m) + N \rightarrow CN(m') + O$ .

Среди других уровневых моделей отметим также:

- модель Варнатца на основе теории реагирующих твердых сфер ([8], стр. 318, модель С.33);
- модель вибронных термов (по Стариковскому [8], стр. 321, модель С.35) для полной уровневой кинетики – как результат расчета вероятности электронно-неадиабатического перехода между сдвинутыми потенциальными поверхностями (см. [2]);
- теоретико-информационное приближение, основанное на вычислении т.н. априорных констант скорости (по плотности колебательных состояний молекул и полной энергии системы сталкивающихся частиц) и поправочного параметра с учетом известных реальных констант скорости ([8], стр. 319, модель С.34).

Верификация уровневых моделей на основе результатов траекторных расчетов показывает, что параметры моделей не являются постоянными величинами и зависят от температуры  $T$  и номера колебательного уровня  $m$ . Так, согласно [29], параметр  $U$  в модели Мэрроуна – Тринора при низких температурах и  $m > 45$  стремится к бесконечности, равен  $U = D_0/6$  при  $T \leq 4000$  К,  $m \sim 20$  и при  $T > 6000$  К,  $m > 30$ , а при  $T \geq 6000$  К и  $m \sim 20$  равен  $U = 3T$ . В работе [30] для реакции  $N_2(m) + O \rightarrow NO + N$  результаты МКТ по расчету уровневой константы скорости  $k(m)$  аппроксимированы четырехпараметрической зависимостью для нескольких значений температуры  $T$  в диапазоне  $T = 7000 \div 14000$  К; практическое применение этих аппроксимаций затрудняется их ограниченностью, отсутствием соответствующих формул с зависимостью  $k(m)$  от температуры  $T$ . Эти результаты, как и для многих других реакций, не могут быть приняты в статусе моделей процессов, поскольку они представляют лишь конкретную информацию о конкретных реакциях – с определенной достоверностью, но без универсальности и простоты.

Среди двухтемпературных моделей химической кинетики наиболее простой, универсальной и часто применяемой является интуитивная модель Парка ([31], см. [8] стр. 308–311). В этой модели константа скорости любой двухтемпературной термически неравновесной реакции  $k(T, T_v)$  записывается как константа скорости соответствующей однотемпературной реакции  $k(T)$  с заменой величины температуры  $T$  на эффективную температуру  $T_{eff} = T^s T_v^{1-s}$ , где  $s$  – параметр модели, равный  $s \approx 0.5 - 0.7$ .

Другие двухтемпературные модели (см. [8], стр.277–308) являются эмпирическими – строящимися на основе общетеоретических представлений, и аналитическими – на основе фундаментальных теоретических принципов. Параметры, входящие в описание первых моделей, являются эмпирическими – по результатам экспериментов и сравнений с другими

данными, или оценочными, а входящие в описание аналитических моделей – базовыми, определяемыми по известным фундаментальным данным.

Применение модового приближения наиболее обосновано при невысоких температурах. С дальнейшим ростом температуры возрастает необходимость применения уровневого приближения, особенно при учете столкновений молекул с атомами и радикалами. Относительно быстрый VV-обмен способствует установлению больцмановского распределения по колебательным уровням реагирующих молекул, что обеспечивает применение модовой кинетики. Протекание процессов колебательно-поступательного VT-обмена и различных химических реакций при различных температурах и относительно медленном колебательно-колебательном VV-обмене приводит к разнообразным распределениям молекул-реагентов и продуктов реакций по колебательным уровням и, следовательно – к существенной роли уровневой кинетики.

Как указывалось выше, решение задач релаксационной газодинамики более удобно и достаточно практично в модовом приближении, поскольку при этом не требуется решения большого числа уравнений для описания различных заселенностей колебательных уровней молекул-реагентов. Оценка необходимости решения задач в более сложном уровневом приближении может быть выполнена по результатам сравнения скорости протекания VV-обмена со скоростью протекания VT-обмена и со скоростью химических реакций с соответствующими константами скорости  $k_{VV}(T)$ ,  $k_{VT}(T)$  и  $k_{ch}(T)$ . Наиболее значимой оценкой возможности установления больцмановского распределения является расчет скорости указанных процессов с участием самых нижних – основного и первого возбужденного колебательных состояний молекул с соответствующими константами скорости:

$$k_{VV}(T) = k_{10}^{01}(T), \quad k_{VT}(T) = k_{10}(T), \quad k_{ch}(T) = k_{ch}(T, m=0).$$

Здесь индексы <10>, <01> указывают номера меняющихся колебательных состояний в процессах VV- и VT-обменов,  $m$  – номер исходного колебательного уровня молекул-реагентов в химической реакции.

Относительную скорость протекания того или иного рассматриваемого процесса удобно оценить, используя выражение для характерного времени этого процесса:

$$\tau(T) = 1/k(T) \cdot n,$$

где  $k(T)$  – константа скорости;  $n$  – полное число частиц в единице объема газа. Таким образом, отношения скоростей процессов могут быть записаны в виде отношений характерных времен:

- сравнение VV-обмена и VT-обмена

$$\frac{\tau_{VV}(T)}{\tau_{VT}(T)} = \frac{k_{10}(T)}{k_{10}^{01}(T)}$$

- сравнение VV-обмена и химической реакции

$$\frac{\tau_{VV}(T)}{\tau_{ch}(T)} = \frac{k_{ch}(T)}{k_{10}^{01}(T)}$$

Такое сравнение приводит к следующим выводам.

- Условие образования больцмановского распределения (для описания модовой кинетики):

$$\tau_{VV} \ll \tau_{VT}, \quad \tau_{VV} \ll \tau_{ch}$$

– Условие отсутствия больцмановского распределения (для описания уровневой кинетики):

$$\tau_{VV} \gtrsim \tau_{VT}, \quad \tau_{VV} \gtrsim \tau_{ch}$$

Таким образом, равенства  $\tau_{VV} = \tau_{VT}$  и  $\tau_{VV} = \tau_{ch}$  являются условной границей перехода от модового к уровневому описанию процессов.

Оценка эффекта больцманизации зависит от конкретных условий решаемой задачи – молекулярного состава газа, температурного режима изучаемого процесса и от выбора моделей, описывающих колебательный энергообмен. Примером такой оценки могут быть процессы в высокотемпературном воздухе за фронтом ударной волны с участием молекул азота, кислорода и окиси азота – до завершения диссоциации. Большую роль при этом играют радикалы – атомы кислорода и азота, образующиеся в этих смесях.

Рассмотрим результаты сравнения характерных времен VV-обмена и VT-обмена в диапазоне температур 1000 ÷ 20000 К. В качестве основного возьмем процесс VV-обмена  $N_2(1) + O_2(0) \rightarrow N_2(0) + O_2(1)$  (в скобках указаны номера колебательных уровней) для сравнения с VT-обменом при столкновениях молекул  $N_2$  и  $O_2$  (на первом колебательном уровне) с N,  $N_2$ , NO, O,  $O_2$  (расчеты выполнила Э.А. Ковач).

В рассматриваемом диапазоне температур значения констант скорости  $k_{VV}$  и  $k_{VT}$  в расчетах по различным моделям заметно различаются. Так, применение обобщенной теории Шварца – Славского – Герцфельда (SSH) (см. [8], модель V3), модели возмущенного гармонического осциллятора (модели Адамовича) (см. [8], модель V4) и обобщенной эйкональной модели Горбачева (см. [8], модель V5) без учета отмечаемых в первых двух моделях ограничений (выше 10000 К) приводит к результатам, приведенным в таблице 1.

Таблица 1

**Значения  $\lg(\tau_{VV}/\tau_{VT})$  в расчетах по моделям, указанным в тексте, при VT-обмене:**

$N_2$  – молекул  $N_2$  при столкновениях с молекулами  $O_2$   
 $O_2$  – молекул  $O_2$  при столкновениях с молекулами  $N_2$

Модель	$T=1000$	3000	10000	20000	
$N_2$ {	SSH	- 2.92	- 1.19	0.39	1.09
	Адамович	- 1.68	- 0.21	- 1.06	1.31
	Горбачев	- 3.08	- 1.31	- 0.14	0.19
$O_2$ {	SSH	- 0.06	- 0.88	1.75	2.12
	Адамович	0.68	1.48	1.86	1.66
	Горбачев	- 0.2	0.77	1.16	1.04

Результаты расчета отношения  $\tau_{VV}/\tau_{VT}$  по наиболее достоверной модели Горбачева для указанных выше процессов обмена приводятся на рис. 1 и 2. При рассмотрении колебательного энергообмена молекул азота модовое приближение возможно при не слишком высоких температурах, кроме столкновений с атомами N, O (см. рис.1). Для столкновений молекул азота с  $N_2$ , NO,  $O_2$  модовое приближение целесообразно в области умеренных значений температуры  $T$ , когда  $\tau_{VV} \ll \tau_{VT}$ . С ростом температуры необходим переход к уровневому описанию. Качественно другая картина имеет место для столкновений  $N_2$  с атомарными компонентами, когда  $\tau_{VV} \sim \tau_{VT}$ , и модовое приближение является недостаточно точным.

Колебательный энергообмен молекул кислорода приводит к необходимости применения уровневого приближения, что также особенно существенно при учете столкновений с атомами N, O (см. рис.2).

Химические реакции нарушают больцмановское распределение по колебательным уровням молекул, которое восстанавливается только в результате быстрого VV-обмена. Роль химических реакций оценим на примере диссоциации молекул O<sub>2</sub>. На рис.3 представлены значения отношений характерного времени VV-обмена к характерному времени диссоциации молекул кислорода, полученные при  $m = 0$  по результатам траекторных расчетов по методу квазиклассических траекторий [8] (стр.317). Представленные данные демонстрирует возможность применения модового описания химической кинетики при относительно невысоких температурах.

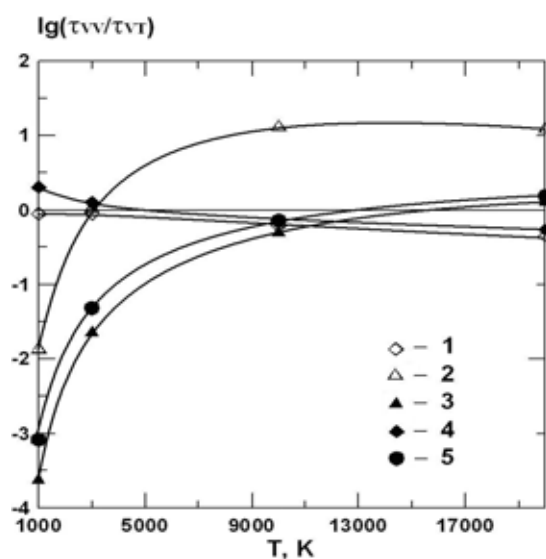


Рис.1. Отношение характерного времени  $\tau_{VV}$  колебательно-колебательного VV-обмена при столкновениях молекул N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> ко времени  $\tau_{VT}$  колебательно-поступательного VT-обмена в молекулах азота N<sub>2</sub> при столкновениях:

- 1 – N<sub>2</sub>(1→0) + N;    2 – N<sub>2</sub>(1→0) + N<sub>2</sub>;
- 3 – N<sub>2</sub>(1→0) + NO;    4 – N<sub>2</sub>(1→0) + O;
- 5 – N<sub>2</sub>(1→0) + O<sub>2</sub>

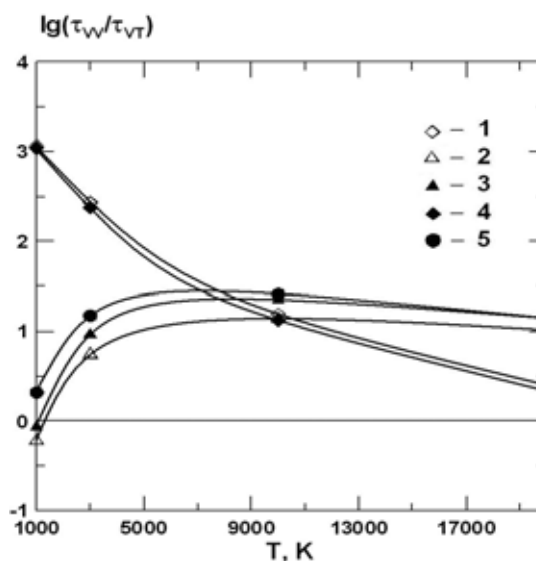


Рис.2. Отношение характерного времени  $\tau_{VV}$  колебательно-колебательного VV-обмена при столкновениях молекул N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> ко времени  $\tau_{VT}$  колебательно-поступательного VT-обмена в молекулах кислорода O<sub>2</sub> при столкновениях:

- 1 – O<sub>2</sub>(1→0) + N;    2 – O<sub>2</sub>(1→0) + N<sub>2</sub>;
- 3 – O<sub>2</sub>(1→0) + NO;    4 – O<sub>2</sub>(1→0) + O;
- 5 – O<sub>2</sub>(1→0) + O<sub>2</sub>

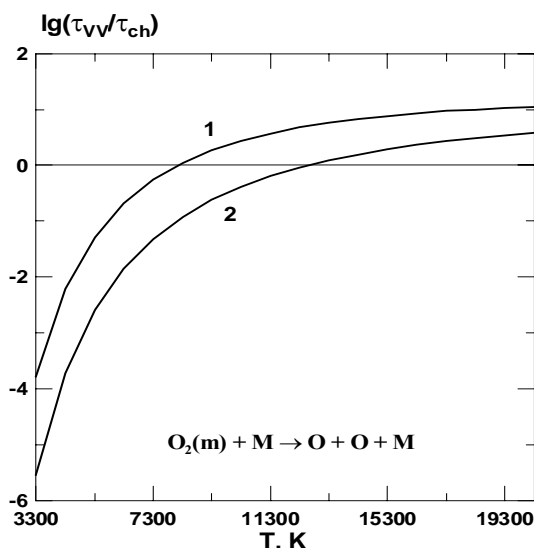


Рис.3.  $\tau_{VV}$  – характерное время VV-обмена при столкновениях: 1 –  $O_2(1 \rightarrow 0) + N_2(0 \rightarrow 1)$  по теории SSH; 2 –  $O_2(1 \rightarrow 0) + O_2(0 \rightarrow 1)$ , резонансный обмен, по модели Адамовича;  $\tau_{ch}$  – характерное время диссоциации молекул кислорода с уровня  $m = 0$  по модели Левицкого

Проведенные оценки эффекта больцманизации в высокотемпературном воздухе не являются однозначными – различия результатов расчета по тем или иным моделям рассматриваемых процессов достигают более одного порядка по величине. Тем не менее, эти оценки позволяют сделать следующие выводы.

- Решение задач термически неравновесной химической кинетики в модовом приближении с больцмановским распределением по колебательным состояниям различных молекул наиболее обосновано при невысоких температурах.
- Необходимость решения задач химической кинетики в уровневом приближении с описанием заселенности различных колебательных уровней молекул возрастает при рассмотрении более высоких значений температуры.
- Уровневое описание в широком диапазоне температур необходимо при учете столкновений с атомарными компонентами, радикалами.

Модели процессов с участием атомов и молекул в возбужденных электронных состояниях рассматривались в [8]. Эти модели основаны на теории неадиабатических переходов между различными электронными состояниями частиц (см. библиографию в главе E [8]).

Механизмы реакций с участием атомов и молекул в возбужденных электронных состояниях включают процессы образования и тушения этих состояний как при столкновительном энергообмене, так и при диссоциации и рекомбинации. Основным процессом образования возбужденных электронных состояний является рекомбинация молекул; этот процесс намного более эффективен, чем образование молекул в основном электронном состоянии. Такой результат установлен авторами [32] на примере образования молекул CO: константа скорости рекомбинации в состояние  $CO(A^1\Pi)$  на два порядка превышает эту величину при рекомбинации в основное состояние  $CO(X^1\Sigma)$  в диапазоне температур  $T = 5000 \div 20000$  К. В расчетах [32] также отмечается высокая эффективность образования молекул CO на верхних колебательных уровнях.

При столкновении молекул в различных возбужденных колебательных и электронных состояниях наиболее быстро происходит колебательно-электронный энергообмен между

молекулами, близкими друг к другу по запасу колебательной и электронной энергии – изоэнергетическим состояниям (см. [33]).

При моделировании реакций с участием электронно-возбужденных молекул, например – в состоянии  $O_2(a^1\Delta_g)$ , в [34,35] рекомендовано и представлено применение так называемой  $\alpha$ -модели [26], где величина  $\alpha$  есть коэффициент использования энергии возбужденного состояния – как обобщение вклада колебательной энергии (см. описание модели С.19 в справочнике [8], стр.277–283). Авторы [36] при рассмотрении диссоциации двухатомного газа обобщили модель Мэрроуна – Тринора (см. описание модели С.21 в справочнике [8], стр.287–289) на моделирование уровневых констант скорости диссоциации при электронно-колебательном возбуждении молекул в различных электронных состояниях.

Значения констант скорости этих процессов в высокотемпературном воздухе представлены в [37]. Детальный учет процессов с участием атомов и молекул в возбужденных электронных состояниях наряду с рассмотрением колебательного возбуждения молекул делает моделирование релаксирующего и реагирующего газа более приближенным к действительности.

Наряду с расширением и уточнением баз данных в многочисленных работах проводится анализ влияния различных процессов, учитываемых в источниковых слагаемых уравнений баланса, на параметры газодинамических течений. Оценка роли термической неравновесности в различных приближениях выявляется в результате решения тех или иных прикладных задач. Так, например, высокотемпературная термическая неравновесность играет значительную роль при рассмотрении движения космических аппаратов с гиперзвуковыми скоростями в атмосферах Земли, Марса. Естественно, что помимо химических реакций в этих условиях важны и другие физико-химические процессы – электронное возбуждение атомов и молекул, разнообразные плазмохимические реакции, взаимодействие газа и плазмы с поверхностью аппаратов, и радиационные процессы. Рассматриваемые здесь модели двух- и многотемпературной кинетики вносят различный вклад в решение проблем моделирования с учетом конвективного и радиационного теплообмена при движении космических аппаратов. Подробный анализ и верификационное исследование моделей выполнены в [38] на основе сравнений с результатами экспериментов на ударных трубах и летных экспериментов. Согласно [38] рассчитанная интенсивность излучения газа в ударном слое области критической точки носового затупления аппарата согласуется с результатами летных экспериментов при движении аппарата в воздухе на высоте 70 км со скоростью  $V = 6.8$  км/с, если применяется модель Парка при  $s = 0.7$  и модель Мэрроуна – Тринора при  $U = D_0/3$ . Распределение поступательной температуры  $T$  и колебательных температур  $T_V(N_2)$ ,  $T_V(O_2)$ ,  $T_V(NO)$  в ударном слое указывает на значительную термическую неравновесность газа в этих условиях.

Другим примером значения термической неравновесности при движении аппаратов в атмосфере Земли являются результаты расчетов [39] зависимости теплового потока от времени полета сферы диаметром 1.7 м на высоте 50–100 км по траектории движения аппаратов типа Буран и Space Shuttle с некаталитическими и реальными по каталитичности поверхностями. Рассмотрение течения газа перед затупленным телом конической формы [40] подчеркивает роль термической неравновесности и диффузии при определении параметров потока в ударной волне.

Результаты [23] показывают, что при описании одномерного течения за фронтом сильной ударной волны значения температуры газа в модовом (температурном) рассмотрении могут быть на многие тысячи градусов ниже более реального уровневого рассмотрения, поскольку при этом предполагается, что больцмановское распределение устанавливается сразу за фронтом волны, тогда как в действительности это происходит только после соответствующего возбуждения колебаний молекул и колебательного энергообмена. Это сильно



влияет на величину теплового потока, возбуждение электронных состояний и излучение в этой зоне течения. При течении в соплах и струях в результате охлаждения значительно нагретого газа образуются высоковозбужденные молекулы с заселенностью намного превышающую больцмановскую, тогда как заселенность нижних колебательных уровней близка к больцмановской в модовом (температурном) приближении (примеры см. на стр. 239–242 [23]). Эти результаты способствуют моделированию параметров течения на высокоэнthalпийных установках, при расчетах реактивных двигателей и других технологических устройствах.

## Заключение

Как и классические уравнения Навье – Стокса, уравнения релаксационной газовой динамики неприменимы при значительной поступательной неравновесности, которая является следствием неоднородности состояния газа на масштабах порядка средней длины свободного пробега при рассмотрении структуры ударных волн, обтекания тел разреженным газом на больших высотах, а также при сильных внешних электрических полях.

В общем случае система уравнений релаксационной газодинамики содержит уравнения баланса заселенностей для всех возбужденных квантовых энергетических уровней частиц. Для замыкания этой системы необходимо подставить в нее соответствующие выражения для источниковых слагаемых уравнений баланса и соотношений молекулярного переноса.

Источниковые слагаемые уравнений баланса заселенностей и концентраций химических компонентов предполагаются заданными. Вопросы их определения, как известно, остаются насущной проблемой физико-химической кинетики, несмотря на большие и успешные теоретические, расчетные и экспериментальные исследования в этой области.

Для вывода соотношений молекулярного переноса вместо методов термодинамики необратимых процессов здесь выбран более простой путь, основанный на ряде известных предположений и дающий удобные приближенные результаты, обобщающие широко используемые. Влияние внутренних степеней свободы частиц на соотношения молекулярного переноса учитывается при этом через диффузию заселенностей (неравновесную поправку Гиршфельдера-Эйкена), коэффициенты этих соотношений выражаются через известные коэффициенты переноса одноатомных идеальных газов, т. е. газов из бесструктурных частиц с межчастичными потенциалами, осредненными по ориентациям частиц.

В газодинамических процессах времена релаксации различных внутренних степеней свободы частиц, как правило, сильно различаются. Следствием является появление быстрых и медленных газодинамических переменных. В таких случаях в источниковых слагаемых возникают большие и малые множители. При использовании метода возмущений заселенности выражаются через меньшее число газодинамических переменных, число уравнений уменьшается. В изложенной выше методике учитываются лишь главные (первые) члены разложений по малому параметру. При этом пренебрегается объемной вязкостью и релаксационным давлением.

Перечисленные предположения позволяют в наиболее простом и наглядном виде выполнить поставленную в статье задачу формулирования исходных уравнений релаксационной газовой динамики и перехода к частным случаям. Эти предположения нуждаются, естественно, в дальнейшем анализе и уточнении для конкретных классов задач.

Авторы надеются, что при нынешнем состоянии физико-химической кинетики данная феноменологическая теория уравнений релаксационной газовой динамики является приемлемой с практической точки зрения. Конечно, приведенная выше система уравнений не является общей, так как не учтены возможные различия поступательных температур тяжелых и легких (особенно электронной) компонентов смеси, их излучение и действие магнитного поля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (06-08-01558-а).

## Литература

1. Седов Л.И. Механика сплошной среды. Т.1. М.: Наука, 1973. 536 с.
2. Нигматулин Р.И. Основы механики гетерогенных сред. М.: 1978. 336 с.
3. Пиллюгин Н.Н., Тирский Г.А. Динамика ионизованного излучающего газа. М.: Изд. МГУ, 1989. 310 с.
4. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976. 554 с.
5. Ern A., Giovangigli V. Multicomponent Transport Algorithms. N.Y. etc.: Springer, 1994. 427 p.
6. Соколова И.А., Васильевский С.А., Андриатис А.В. Описание пакета программ SOVA для расчета равновесного состава и коэффициентов переноса в высших приближениях метода Чепмена–Энскога//Электронный журнал «Физико-химическая кинетика в газовой динамике». 2005. Т.3, <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2005-06-14-001>.
7. Bottin B., Vanden Abeele D., Magin Th., Rini P. Transport properties of collision- dominated dilute perfect gas mixtures at low pressures and high temperatures//Progress in Aerospace Sciences. 2006. Vol. 42. pp.38–83.
8. Физико-химические процессы в газовой динамике/ Под ред. Г.Г. Черного, С.А. Лосева. Том первый (второе издание). М.: Изд-во Научный мир. 2007. с
9. Физико-химические процессы в газовой динамике/Под ред. Г. Г. Черного, С. А. Лосева. Том второй. М.: Изд- во МГУ. 2002. 367 с.
10. Галкин В.С., Русаков С.В. К теории объемной вязкости и релаксационного давления// ПММ. 2005.Т.69. Вып. 6. С.1062–1075.
11. Kogan M.N., Galkin V.S., Makashev N.K. Generalized Chapman – Enskog method: derivation of the nonequilibrium gasdynamic equations// Rarefied Gas Dynamics. Paper 11<sup>th</sup> Int. Symp. Cannes, 1978, Paris, 1979. Vol. 2. pp. 693–734.
12. Галкин В.С. О переносных свойствах неравновесных смесей многоатомных газов// Изв. РАН. МЖГ. 1995. № 2. С.183–189
13. Kogan M.N .Kinetic theory in aerothermodynamics// Prog. Aerospace Sci. 1992. Vol. 29. № 4. pp.271–354.
14. Макашев Н.К. О методах вывода уравнений газовой динамики в случае высокопороговых реакций// ЖВММФ.1986. Т. 26. № 10. С. 1512–1526.
15. Колесниченко Е.Г. О методе вывода гидродинамических уравнений для сложных систем// Изв. АН СССР. МЖГ. 1981. №3. С. 96–105.
16. Колесниченко Е.Г. Неравновесные эффекты в динамике химически реагирующих газовых систем//Физико-химическая кинетика в газовой динамике. М.: Изд. МГУ, 1986. С. 80–100.
17. Колесниченко Е.Г., Лосев С.А. Кинетика релаксационных процессов в движущихся средах// Химия плазмы. М.: Атомиздат, 1979. Вып. 6.
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.Х / Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Физматлит, 2001. 536 с
19. Тирский Г.А. Уравнения газодинамики для химически равновесных течений многоэлементной плазмы с коэффициентами переноса в высших приближениях// ПММ. 1999. Т. 63. Вып.6. С. 899–922.
20. Галкин В.С., Русаков С.В. О точности модифицированной поправки Эйкена к коэффициенту теплопроводности молекулярных газов// Изв. РАН. МЖГ. 2005. № 4. С. 180–185.
21. Мейсон Е. Перенос в нейтральном газе// Кинетические процессы в газах и плазме. Под ред. А. Хохштима. М.: Атомиздат, 1972. С. 52–91.
22. Mason E.A., Uribe F.J. The corresponding- states principle//Transport Properties of Fluids. Their Correlation, Prediction and Estimation. Cambridge: Univ. Press, 1994. pp. 250–282.
23. Нагнибеда Е.А., Кустова Е.В. Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов. СПб: Изд-во СПбГУ, 2003. 272 с.

24. Рыдалевская М.А. Статистические и кинетические модели в физико-химической газодинамике. СПб: Изд – во СПбГУ, 2003. 248 с.
25. Лосев С.А., Сергиевская А.Л., Ковач Э.А., Нагнибеда Е.А., Гордиец Б.Ф. Кинетика химических реакций в термически неравновесном газе// *Мат. Моделирование*. 2003. Т. 15.№ 6. С. 72–82.
26. Русанов В.Д., Фридман А.А., *Физика химически активной плазмы*. М.: Наука, 1984. 341 с.
27. Лосев С.А., Ковач Э.А., Погосбекян М.Ю., Сергиевская А.Л., Моделирование физико-химических процессов в сильных ударных волнах. //Электронный журнал «Физико-химическая кинетика в газовой динамике», Т.1, (2003), <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2003-12-24-001> .
28. Pogosbekian M.Yu., *Nonequilibrium Processes and their Applications*. V Intern. School-Seminar, Minsk, 2000. p. 26.
29. Capitelli M., Esposito F., Kustova E.V., Nagnibeda E.A.//*Chem. Phys. Letters*, Vol.330, 2000. pp. 207–211.
30. Bose D., Candler G.V., J. //*Chem. Phys.* Vol.104, № 8, 1996. p. 2825–2833.
31. Park C. *Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics*. Wiley. N.Y. 1990.
32. Aliat A., Kustova E.V., Chikhaoui A. State-to-state reaction rates in gases with vibration-electronic-dissociation coupling: the influence on a radiative shock heated CO flow. //*Chemical Physics*. 2005, Vol.314, pp.37-47.
33. Kustova E.V., Aliat A., Chikhaoui A. Vibrational-electronic and chemical kinetics of non-equilibrium radiative diatomic gas flows. //*Chemical Physics Letters*. 2001, Vol.344, pp.638–646.
34. Старик А.М., Титова Н.С. О кинетике инициирования детонации в сверхзвуковом потоке смеси  $H_2+O_2$  (воздух) при возбуждении молекул  $O_2$  резонансным лазерным излучением. //*Кинетика и катализ*. 2003, Т. 43, № 1, С.1–12.
35. Старик А.М., Титова Н.С. Иницирование горения и детонации в горючих смесях при возбуждении молекулярного кислорода в состоянии  $O_2(a^1\Delta_g)$ . //*Химическая физика*, 2001, Т.20, № 5, С.17–25.
36. Aliat A., Kustova E.V., Chikhaoui A. State-to-state dissociation rate coefficients in electronically excited diatomic gases. //*Chemical Physics Letters*. 2004, Vol.390, pp.370–375.
37. Losev S.A. Modelling results on physical and chemical processes in thermally nonequilibrium high-temperature gas. *West-East High Speed Flow Field Conference*, Moscow, 2007.
38. Шиленков С.В. Некоторые задачи численного моделирования неравновесных ионизационно-излучательных процессов в высокоскоростных течениях газов. Дисс... кандидата физ.-мат. наук. ЦАГИ, 2004.
39. Щербак В.Г. Численное исследование обтекания тел термически и химически неравновесным вязким потоком воздуха. Дисс... доктора физ.-мат. наук, 1992.
40. Zhlukov S.V., Utyuzhnikov S.V., Tirskey G.A. Numerical Investigation of Thermal and Chemical Nonequilibrium Flows past Slender Blunted Cones.//*Journ. Thermophys. Heat Transfer*. 1996, Vol.10, N1, pp.137-147.

Статья поступила в редакцию 15.09.2007.