

9. Loyalka S. K. Approximate method in the kinetic theory. — Phys. Fluids, 1974, v. 14, N 11.  
 10. Гроот С. де, Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.  
 11. Loyalka S. K. The slip problem for a simple gas. — Z. Naturforsch., 1971, Bd 26 A, S. 964.

Поступила 3/1 1984 г.

УДК 533.6.011.8

## УРАВНЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ В СЛОЖНОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

О. В. Скрёбков  
 (Черноголовка)

В последние два десятилетия, благодаря развитию вычислительной техники, а также достижениям экспериментальной и теоретической науки о кинетике элементарных процессов в газовых системах, как инструмент исследования, дополняющий или даже полностью заменяющий трудоемкий эксперимент, широкое распространение получили расчеты сложных по составу и газодинамике смесей. В частности, существует широкий класс задач расчета течения многокомпонентной газовой смеси, требующих совместного учета кинетики химических реакций и процессов колебательного энергообмена. В большинстве такого рода задач на основе использования упрощающих предположений кинетические уравнения формулируются в виде макроскопических уравнений для концентраций и средних колебательных энергий компонентов или отдельных колебательных степеней свободы (мод) (см., например, [1, 2]). Однако при решении ряда задач (например, при моделировании течений рабочих сред химических лазеров [3]) принципиальное значение может иметь знание заселенностей колебательных уровней отдельных молекулярных компонентов смеси, изменяющихся в результате химического и колебательного взаимодействия с большим числом других компонентов. Последовательная же формулировка кинетических уравнений в виде уравнений баланса заселенностей колебательных состояний большого числа компонентов сложной смеси, не говоря уже о чрезвычайной трудоемкости их решения совместно с уравнениями газодинамики, очевидно, просто не имеет практического смысла из-за отсутствия требующейся в таком случае подробной информации о количественных характеристиках очень большого числа элементарных процессов.

К значительному сокращению учитываемых колебательных состояний и связанных с ними элементарных процессов по сравнению с последовательным микроскопическим подходом приводит такая формулировка кинетических уравнений, в которой одна группа химических компонентов и колебательных состояний рассматривается микроскопически (т. е. в виде уравнений баланса заселенностей), а другая — макроскопически (т. е. в виде уравнений для средних колебательных энергий и концентраций). В данной работе дается пример такой комбинированной формулировки кинетических уравнений. Здесь подсистемой, рассматриваемой микроскопически, является смесь двухатомных газов — ангармонических осцилляторов, химически и колебательно взаимодействующих между собой и с другими в общем случае многоатомными компонентами, составляющими подсистему, рассматриваемую макроскопически.

**1. Кинетические процессы и предположения.** При формулировке кинетических уравнений используются следующие упрощающие предположения: а) химические реакции не нарушают максвелловского распределения; б) вращательные степени свободы находятся в равновесии с поступательными; в) каждый тип колебаний (мода) молекул, рассматриваемых макроскопически, моделируется гармоническим осциллятором с бесконечно малым характерным временем  $VV$ -обмена внутри моды, и в качестве меры средней энергии такой моды (например,  $k$ -й) используется колебательная температура  $T_k$ ; г) молекулы компонентов, рассматриваемых микроскопически, моделируются осцилляторами Морзе.

В качестве возможных элементарных процессов постулируются следующие.

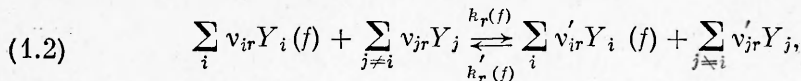
1. Интегральные или макроскопические химические реакции, приводящие к изменению концентраций компонентов в целом:

$$(1.1) \quad \sum_{j=1}^N \nu_{jr} Y_j \rightleftharpoons \sum_{j=1}^N \nu'_{jr} Y_j,$$

где  $Y_j$  —  $j$ -й химический компонент;  $\nu_{jr}$ ,  $\nu'_{jr}$  — стехиометрические коэф-

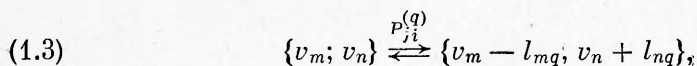
коэффициенты  $j$ -го компонента в  $r$ -й реакции;  $N$  — полное число химических компонентов смеси;  $k_r, k'_r$  — константы скорости  $r$ -й химической реакции в прямом и обратном направлениях.

2. Детальные или микроскопические (с участием компонентов, рассматриваемых микроскопически) химические реакции:



где  $Y_i(f)$  —  $i$ -й химический компонент в колебательном состоянии  $f$ ;  $k_r(f), k'_r(f)$  — константы скоростей  $r$ -й микроскопической химической реакции в прямом и обратном направлениях. Предполагается, что один из стехиометрических коэффициентов  $v_{ir}$  или  $v'_{ir}$   $i$ -го компонента, рассматриваемого микроскопически, равен 0.

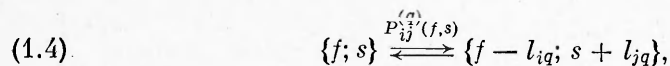
3. Интегральные или макроскопические процессы колебательной релаксации компонентов (или мод), рассматриваемых макроскопически и моделируемых гармоническими осцилляторами:



в которых при столкновении молекул  $j$ -го и  $i$ -го сортов в модах  $m$  происходит уменьшение колебательных квантовых чисел  $v_m$  на  $l_{mq}$ , а в модах  $n$  — увеличение  $v_n$  на  $l_{nq}$ . В силу использования модели гармонических осцилляторов для мод, участвующих в  $q$ -м процессе типа (1.3), вероятность такого процесса однозначно характеризуется вероятностью соответствующего перехода между самыми нижними состояниями [1], т. е.

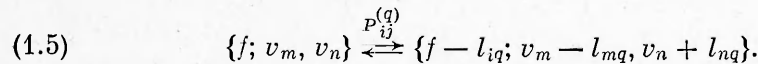
$$P_{ji}^{(q)} = P_{ji} \begin{Bmatrix} l_{mq}, & 0 \\ 0, & l_{nq} \end{Bmatrix}.$$

4. Детальные или микроскопические процессы колебательной релаксации при столкновениях молекул — ангармонических осцилляторов:



где  $P_{ij}^{(q)}(f, s) = P_{s, s+l_{jq}}^{f, f-l_{iq}}$  — вероятность  $q$ -го процесса типа (1.4), в котором  $l_{iq}$  квантов молекулы сорта  $i$ , находящейся до столкновения в колебательном состоянии  $f$ , обменивается на  $l_{jq}$  квантов молекулы сорта  $j$ , находящейся до столкновения в колебательном состоянии  $s$ .

5. Детальные или микроскопические процессы колебательной релаксации молекул компонентов, рассматриваемых микроскопически и моделируемых ангармоническими осцилляторами, при столкновениях с молекулами компонентов, рассматриваемых макроскопически и моделируемых гармоническими осцилляторами:



В  $q$ -м процессе такого типа изменение квантового числа  $f$  молекулы — ангармонического осциллятора сорта  $i$  — на  $\pm l_{iq}$  сопровождается изменением квантовых чисел  $v_m$  и  $v_n$  мод — гармонических осцилляторов  $m$  и  $n$  молекулы сорта  $j$  — соответственно на  $\pm l_{mq}$  и  $+l_{nq}$ . В силу использования модели гармонических осцилляторов для мод  $m$  и  $n$  процесс типа (1.5) характеризуется вероятностью

$$P_{ij}^{(q)}(f) = P \begin{Bmatrix} f, & f - l_{iq} \\ l_{mq}, & 0 \\ 0, & l_{nq} \end{Bmatrix}.$$

При заданных поступательной температуре газа  $T$  и давлении  $p$  (или плотности  $\rho$ ) состояние смеси определяется значениями концентраций

компонентов  $n_i$  на единицу массы смеси, средними энергиями  $\epsilon_k$  мод, рассматриваемых макроскопически, и относительными заселенностями колебательных уровней мод, рассматриваемых микроскопически:

$$(1.6) \quad x_{if} = n_{if}/n_i$$

( $n_{if}$  — концентрация  $i$ -го компонента в колебательном состоянии  $f$ ).

**2. Уравнения для концентраций.** В предположениях «а» и «б» уравнения для концентраций компонентов на единицу массы  $n_i$  имеют вид

$$(2.1) \quad \frac{dn_i}{dt} = \sum_r (v'_{ir} - v_{ir})(R_r - R'_r), \quad i = 1, 2, \dots, N.$$

Если  $r$ -я химическая реакция относится к типу (1.1), то

$$(2.2) \quad R_r = k_r \prod_{j=1}^N (\rho n_j)^{\nu_{jr}}, \quad R'_r = k'_r \prod_{j=1}^N (\rho n_j)^{\nu'_{jr}}$$

с константами скоростей  $k_r(T, T_k)$  и  $k'_r(T, T_k)$ , зависящими от поступательной температуры и колебательных температур  $T_k$  (средних колебательных энергий  $\epsilon_k$ ) мод, участвующих в реакции молекул (подробнее см. [2] \*). В общем случае многоатомной молекулы колебательная температура и средняя энергия (средний запас колебательных квантов)  $k$ -й моды связаны соотношением [1]

$$\exp(-\theta_k/T_k) = \epsilon_k/(\lambda_k + \epsilon_k),$$

где  $\theta_k$  и  $\lambda_k$  — величина колебательного кванта перехода  $1 \rightarrow 0$  в градусах и степень вырождения  $k$ -й моды.

Если  $r$ -я химическая реакция относится к типу (1.2), то

$$(2.3) \quad R_r = \sum_f k_r(f) x_{if}^{\nu_{ir}} \prod_{j=1}^N (\rho n_j)^{\nu_{jr}}, \quad R'_r = \sum_f k'_r(f) x_{if}^{\nu'_{ir}} \prod_{j=1}^N (\rho n_j)^{\nu'_{jr}},$$

$$k_r(f) = k_r g_r(f), \quad \sum_f g_r(f) = 1, \quad k'_r(f) = k_r(f)/[x_{if}^0 K_r(T)].$$

Здесь  $g_r(f)$  — колебательное распределение  $i$ -го компонента в  $r$ -й реакции;  $x_{if}^0 = x_{if}(T)$  — равновесное значение  $x_{if}$ ;  $K_r = K_r(T)$  — константа равновесия соответствующей интегральной реакции.

**3. Уравнения для средних энергий мод, рассматриваемых макроскопически.** Последовательный вывод из уравнений баланса заселенностей кинетических уравнений для средних колебательных энергий  $\epsilon_k$  в предположениях «б», «в» выполнен в [1]; с учетом влияния химических реакций уравнения для  $\epsilon_k$  имеют вид [2]

$$(3.1) \quad \frac{d\epsilon_k}{dt} = \sum_q l_{kq} A_q (Q_q - Q'_q) + \sum_r (v'_{jr} - v_{jr}) [(\chi_{rk} - \epsilon_k) R_r - (\chi'_{rk} - \epsilon_k) R'_r] / \rho n_j,$$

$k = 1, 2, \dots, S$  (мода  $k$  принадлежит молекуле сорта  $j$ ),

$$Q_q = \prod_m \left[ \frac{\epsilon_m^0 (\lambda_m + \epsilon_m)}{\lambda_m (\lambda_m + \epsilon_m^0)} \right]^{l_{mq}} \prod_n \left[ \frac{\epsilon_n^0 (\lambda_n + \epsilon_n^0)}{\lambda_n \epsilon_n^0} \right]^{l_{nq}},$$

$$Q'_q = \prod_m \left( \frac{\epsilon_m}{\lambda_n} \right)^{l_{mq}} \prod_n \left( \frac{\lambda_n + \epsilon_r}{\lambda_n} \right)^{l_{nq}}, \quad A_q = \sum_{i=1}^N Z_{ji} P_{ji}^{(q)} \prod_m \left( \frac{l_{mq} + \sigma_{ji} \lambda_m - 1}{l_{mq}} \right)$$

\* Приведенные в [2] зависимости констант скоростей реакций от колебательных температур соответствующих мод получены [4, 5] в рамках предположений «а» — «в» для конкретного случая реакции диссоциации. Однако для вывода этих зависимостей указанная конкретизация не принципиальна, и они имеют существенно более общий характер.

(при суммировании по  $q$  учитываются процессы типа (1.3), а также процессы типа (1.5) в их интегральной по  $f$ , т. е. аналогичной (1.3), записи). Здесь  $S$  — полное число мод, рассматриваемых макроскопически;  $\epsilon_k^0 = \epsilon_k(T)$  — равновесное значение  $\epsilon_k$ ;  $\sigma_{ji} = 1 + \delta_{ji}$  ( $\delta_{ji}$  — символ Кронекера);  $\chi_{rk}(\chi'_{rk})$  — среднее число колебательных квантов, получаемое (теряемое)  $k$ -й модой при одном акте образования (уничтожения) молекулы сорта  $j$  в  $r$ -й реакции (подробнее см. [2]). При суммировании по  $r$  учитываются реакции типа (1.1), а также реакции типа (1.2), в которых участвует рассматриваемый макроскопически компонент  $j$  в их интегральной по  $f$ , т. е. аналогичной (1.1), записи. В выражения для  $Q_q$  и  $Q'_q$  могут входить средние энергии мод, рассматриваемых микроскопически (учет процессов типа (1.5)):

$$\epsilon_i = \sum_f f(1 - f/2W_i) x_{if}, \quad W_i = (\omega_0)_i/2(\omega_e x_e)_i,$$

где  $(\omega_0)_i$  и  $(\omega_e x_e)_i$  — основная частота и спектроскопическая константа ангармоничности  $i$ -го колебания;  $x_{if}$  — относительная заселенность  $f$ -го колебательного состояния  $i$ -го компонента, рассматриваемого микроскопически.

4. Уравнения для  $x_{if}$ . Относительные заселенности колебательных состояний двухатомных молекул — ангармонических осцилляторов, рассматриваемых микроскопически, могут изменяться за счет процессов (1.2), (1.4) и (1.5), т. е.

$$\frac{dx_{if}}{dt} = \left(\frac{dx_{if}}{dt}\right)_2 + \left(\frac{dx_{if}}{dt}\right)_4 + \left(\frac{dx_{if}}{dt}\right)_5,$$

при этом, согласно определению (1.6)<sub>2</sub>

$$(4.1) \quad \sum_f x_{if} = 1.$$

Изменение  $x_{if}$ , удовлетворяющих условию нормировки (4.1), за счет протекания детальных (микроскопических) химических реакций (1.2)

$$(4.2) \quad \left(\frac{dx_{if}}{dt}\right)_2 = \frac{1}{\rho n_i} \sum_r (v'_{ir} - v_{ir}) [R_r(f) - R'_r(f)],$$

где величины  $R_r(f)$  и  $R'_r(f)$  определены соотношениями (2.3).

Изменение  $x_{if}$  за счет протекания процессов колебательной релаксации типа (1.4) при столкновениях двухатомных молекул — ангармонических осцилляторов одного ( $i = j$ ) или разных ( $i \neq j$ ) сортов — в предположении «б» имеет вид правой части кинетических уравнений для бинарной смеси двухатомных молекул (см., например, [6]). В наиболее общем виде с учетом принципа детального равновесия и предположения «г» получим

$$(4.3) \quad \begin{aligned} \left(\frac{dx_{if}}{dt}\right)_4 = & \sum_q \left( x_{i,f-l_{iq}} \sum_{s=l_{jq}}^{W_j} x_{js} \exp \left[ \frac{\theta_j}{T} l_{jq} \left( 1 - \frac{2s-l_{jq}}{2W_j} \right) - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{\theta_i}{T} l_{iq} \left( 1 - \frac{2f-l_{iq}}{2W_i} \right) \right] \Omega_{f,f-l_{iq}}^{s-l_{jq},s} + x_{i,f+l_{iq}} \sum_{s=0}^{W_j-l_{jq}} x_{js} \Omega_{f+l_{iq},f}^{s,s+l_{jq}} - \right. \\ & \left. - x_{if} \left\{ \sum_{s=l_{jq}}^{W_j} x_{js} \exp \left[ \frac{\theta_j}{T} l_{jq} \left( 1 - \frac{2s-l_{jq}}{2W_j} \right) - \frac{\theta_i}{T} l_{iq} \left( 1 - \frac{2f+l_{iq}}{2W_i} \right) \right] \Omega_{f+l_{iq},f}^{s-l_{jq},s} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \sum_{s=0}^{W_j-l_{jq}} x_{js} \Omega_{f,f-l_{iq}}^{s,s+l_{jq}} \right\} \right), \end{aligned}$$

где

$$(4.4) \quad \Omega_{f,f'}^{s,s'} = \sum_j Z_{ij} P_{f,f'}^{s,s'};$$

$Z_{ij}$  — число столкновений молекул  $i$ -го сорта в единицу времени с молекулами сорта  $j$  при единичной концентрации молекул сорта  $i$ ; суммирование по  $j$  выполняется в случае  $VT$ -обмена ( $s = s' = 0$ ).

Изменение  $x_{if}$  за счет протекания процессов типа (1.5) сначала запишем в виде соответствующих уравнений баланса заселенностей колебательных состояний:

$$(4.5) \quad \left(\frac{dx_{if}}{dt}\right)_5 = \sum_q \sum_{\{v_m, v_n\}} \left[ x_{i, f-l_{iq}} y \{v_m - l_{mq}, v_n + l_{nq}\} \Omega \left\{ \begin{matrix} t - l_{iq}, f \\ v_m - l_{mq}, v_n \\ v_n + l_{nq}, v_n \end{matrix} \right\} - \right. \\ \left. - x_{if}, y \{v_m, v_n\} \Omega \left\{ \begin{matrix} f, f - l_{iq} \\ v_m, v_m - l_{mq} \\ v_n, v_n + l_{nq} \end{matrix} \right\} + x_{i, f+l_{iq}} y \{v_m + l_{mq}, v_n - l_{nq}\} \times \right. \\ \left. \times \Omega \left\{ \begin{matrix} f + l_{iq}, f \\ v_m + l_{mq}, v_m \\ v_n - l_{nq}, v_n \end{matrix} \right\} - x_{ij} y \{v_m, v_n\} \Omega \left\{ \begin{matrix} f, f + l_{iq} \\ v_m, v_m + l_{mq} \\ v_n, v_n - l_{nq} \end{matrix} \right\} \right],$$

где

$$(4.6) \quad \Omega \left\{ \begin{matrix} f, f' \\ v_m, v'_m \\ v_n, v'_n \end{matrix} \right\} = Z_{ij} P \left\{ \begin{matrix} f, f' \\ v_m, v'_m \\ v_n, v'_n \end{matrix} \right\};$$

$y\{v_s\} = n_j\{v_s\}/n_j$  — относительная заселенность колебательного состояния  $\{v_s\} = (v_1, v_2, \dots, v_{b_j})$  многоатомной молекулы сорта  $j$ . С учетом принципа детального равновесия и вытекающих из предположения «в» выражений для заселенностей колебательных состояний молекул сорта  $j$

$$(4.7) \quad y\{v_s\} = \prod_{s=1}^{b_j} \frac{(v_s + \lambda_s - 1)!}{v_s! (\lambda_s - 1)!} \frac{\lambda_s^{\lambda_s} \varepsilon_s^{v_s}}{(\lambda_s + \varepsilon_s)^{\lambda_s + v_s}}$$

в случае двухатомных молекул — осцилляторов Морзе — имеем

$$(4.8) \quad \left(\frac{dx_{if}}{dt}\right)_5 = \sum_q \left\{ \left[ x_{i, f-l_{iq}} e^{-\frac{\theta_i}{T} l_{iq} \left(1 - \frac{2f-l_{iq}}{2W_i}\right)} B_q - x_{if} \right] C_q(f, f - l_{iq}) - \right. \\ \left. - \left[ x_{if} e^{-\frac{\theta_i}{T} l_{iq} \left(1 - \frac{2f+l_{iq}}{2W_i}\right)} B_q - x_{i, f+l_{iq}} \right] C_q(f + l_{iq}, f) \right\},$$

где

$$(4.9) \quad B_q = \prod_m \left[ \frac{\varepsilon_m^0 (\lambda_m + \varepsilon_m)}{\varepsilon_m (\lambda_m + \varepsilon_m^0)} \right]^{l_{mq}} \prod_n \left[ \frac{\varepsilon_n (\lambda_n + \varepsilon_n^0)}{\varepsilon_n^0 (\lambda_n + \varepsilon_n)} \right]^{l_{nq}};$$

$$(4.10) \quad C_q(f, f') = \sum_{\{v_m, v_n\}} y \{v_m, v_n\} \Omega \left\{ \begin{matrix} f, f' \\ v_m, v_m - l_{mq} \\ v_n, v_n + l_{nq} \end{matrix} \right\}.$$

Дальнейшее преобразование уравнений (4.8) — (4.10) состоит в упрощении выражения (4.10) и связано с использованием соотношения

$$(4.11) \quad P \left\{ \begin{matrix} f, f' \\ v_m, v_m - l_{mq} \\ v_n, v_n + l_{nq} \end{matrix} \right\} = P \left\{ \begin{matrix} f, f' \\ l_{mq}, 0 \\ 0, l_{nq} \end{matrix} \right\} \prod_m \frac{v_m!}{l_{mq}! (v_m - l_{mq})!} \times \\ \times \prod_n \frac{(v_n + l_{nq} + \lambda_n - 1)! (\lambda_n - 1)!}{(v_n + \lambda_n - 1)! (l_{nq} + \lambda_n - 1)!},$$

аналогичного полученному в [1] для вероятности процесса (1.3). Учитывая (4.6), (4.7) и (4.11), можно показать, что

$$C_q(f, f') = \Omega \left\{ \begin{matrix} f, & f' \\ l_{mq}, & 0 \\ 0, & l_{nq} \end{matrix} \right\} \prod_m \frac{\lambda_m^{\lambda_m} \varepsilon_m^{l_{mq}}}{(\lambda_m - 1)! l_{mq}! (\lambda_m + \varepsilon_m)^{\lambda_m + l_{mq}}} \times \\ \times \sum_{w_m=0}^{\infty} \frac{(w_m + l_{mq} + \lambda_m - 1)!}{w_m!} \left( \frac{\varepsilon_m}{l_m + \varepsilon_m} \right)^{w_m} \prod_n \frac{[\lambda_n / (\lambda_n + \varepsilon_n)]^{\lambda_n}}{(l_{nq} + \lambda_n - 1)!} \times \\ \times \sum_{v_n=0}^{\infty} \frac{(v_n + l_{nq} + \lambda_n - 1)!}{v_n!} \left( \frac{\varepsilon_n}{\lambda_n + \varepsilon_n} \right)^{v_n}.$$

Производя суммирование по  $w_m$  и  $v_n$

$$\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(k+n)!}{k!} x^k = \frac{n!}{(1-x)^{n+1}}, \quad x < 1,$$

получим

$$(4.12) \quad C_q(f, f') = \Omega \left\{ \begin{matrix} f, & f' \\ l_{mq}, & 0 \\ 0, & l_{nq} \end{matrix} \right\} \prod_m \binom{l_{mq} + \lambda_m - 1}{l_{mq}} \left( \frac{\varepsilon_m}{\lambda_m} \right)^{l_{mq}} \prod_n \left( \frac{\lambda_n + \varepsilon_n}{\lambda_n} \right)^{l_{nq}}.$$

Итак, в качестве уравнений для относительных заселенностей колебательных состояний двухатомных молекул — осцилляторов Морзе, рассматриваемых микроскопически, окончательно имеем

$$(4.13) \quad \frac{dx_{ij}}{dt} = \frac{1}{\rho n_i} \sum_r (v_{ir} - v_{ir}) [R_r(f) - R_r'(f)] + \\ + \sum_q \left( x_{i,j-l_{iq}} \sum_{s=l_{jq}}^{W_j} x_{js} \exp \left[ \frac{\theta_j}{T} l_{jq} \left( 1 - \frac{2s-l_{jq}}{2W_j} \right) - \frac{\theta_i}{T} l_{iq} \left( 1 - \frac{2f-l_{iq}}{2W_i} \right) \right] \times \right. \\ \times \left. \Omega_{f,j-l_{iq}}^{s-l_{jq},s} + x_{i,j+l_{iq}} \sum_{s=0}^{W_j-l_{jq}} x_{js} \Omega_{f+l_{iq},j}^{s,s+l_{jq}} - x_{if} \left\{ \sum_{s=l_{jq}}^{W_j} x_{js} \exp \left[ \frac{\theta_j}{T} l_{jq} \left( 1 - \frac{2s-l_{jq}}{2W_j} \right) - \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. - \frac{\theta_i}{T} l_{iq} \left( 1 - \frac{2f+l_{iq}}{2W_i} \right) \right] \Omega_{f+l_{iq},f}^{s-l_{jq},s} + \sum_{s=0}^{W_j-l_{jq}} x_{js} \Omega_{f,j-l_{iq}}^{s,s+l_{jq}} \right\} + \right. \\ \left. + \sum_q \left\{ \left[ x_{i,j-l_{iq}} e^{-\frac{\theta_i}{T} l_{iq} \left( 1 - \frac{2f-l_{iq}}{2W_i} \right)} B_q - x_{if} \right] C_q(f, f-l_{iq}) - \right. \right. \\ \left. \left. - \left[ x_{if} e^{-\frac{\theta_i}{T} l_{iq} \left( 1 - \frac{2f+l_{iq}}{2W_i} \right)} B_q - x_{i,j+l_{iq}} \right] C_q(f+l_{iq}, f) \right\} \right),$$

где величины  $R_r(f)$ ,  $R_r'(f)$ ,  $\Omega_{i,j}^{s,s'}$ ,  $B_q$  и  $C_q(f, f')$  определены соответственно соотношениями (2.3), (4.4), (4.9) и (4.12), (4.6). В уравнениях (4.13) при суммировании по  $r$  учитываются только химические реакции типа (1.2), а при суммировании по  $q$  в первой сумме — только процессы типа (1.4) и во второй сумме — только процессы типа (1.5).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бирюков А. С., Гордиец Б. Ф. Кинетические уравнения релаксации колебательной энергии в смеси многоатомных газов. — ПМТФ, 1972, № 6.
2. Васильев В. М., Куликов С. В., Скребков О. В. О расчете химически и колебательно-неравновесного течения многокомпонентного газа через сопло. — ПМТФ, 1977, № 4.

3. Башкин А. С., Игошин В. И., Ораевский А. Н., Щеглов В. А. Химические лазеры. М.: Наука, 1982.
4. Кузнецов Н. М. К кинетике диссоциации многоатомных молекул при неравномерном распределении колебательной энергии. — ДАН СССР, 1972, т. 202, № 6.
5. Кузнецов Н. М. Вопросы теории мономолекулярного распада однокомпонентного газа и константа скорости диссоциации  $\text{CO}_2$  при высоких температурах. — ПМТФ, 1972, № 3.
6. Никитин Е. Е., Осипов А. И. Колебательная релаксация в газах. М., 1977. (Итоги науки и техники/ВИНИТИ. Кинетика и катализ, т. 4.)

Поступила 1/1 1984 г.

УДК 533.6.011

## ВЛИЯНИЕ НЕРАВНОВЕСНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГАЗА НА ЕГО ДВИЖЕНИЕ

Б. А. Клумов, И. В. Немчинов

(Москва)

Рассмотрим газовое облако, в котором нарушено химическое равновесие, что можно осуществить, например, импульсом ионизирующего или диссоциирующего излучения. При этом удельная тепловая энергия  $e_T$  может быть намного меньше удельной химической энергии  $e_x$ , т. е. энергии, затраченной на разрыв химических связей, возбуждение уровней и ионизацию.

В процессе релаксации неравновесного состояния газа химическая энергия переходит в тепловую, и первоначально неподвижный газ начинает расширяться. Падение плотности при разлете вызывает падение скоростей химических реакций, и переход химической энергии в тепловую замедляется, что в свою очередь влияет на интенсивность разлета. В подобных явлениях газодинамические процессы и процессы химической кинетики тесно связаны друг с другом. Для их правильного описания необходимо совместное решение уравнений газовой динамики (ГД) и химической кинетики (ХК). При этом решение даже только одних лишь уравнений ХК вызывает значительные трудности, так как соответствующая система является «жесткой» [1]. В последнее время были разработаны достаточно эффективные методы решения таких систем [2, 3]. Однако для движущегося газа возникают дополнительные трудности, связанные с неоднородностью распределения плотности по пространству.

1. Выпишем систему уравнений, описывающую движение газа в отсутствие равновесия:

$$(1.1) \quad \frac{\partial x_j}{\partial t} = u_j, \quad \rho \frac{\partial u_j}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial x_j}, \quad \frac{\rho}{\rho_0} = \frac{\partial x_1 \partial x_2 \partial x_3}{\partial \xi_1 \partial \xi_2 \partial \xi_3}, \quad \frac{\partial e}{\partial t} + p \frac{\partial (1/\rho)}{\partial t} = 0;$$

$$(1.2) \quad \frac{\partial n_i}{\partial t} = Q_i - \alpha_i n_i + n_i \frac{\partial}{\partial t} \ln \rho, \quad \frac{\partial n_j^i}{\partial t} = -n_j^i \sum_Y \sum_k (R_{jk}^i)_Y + \\ + \sum_Y \sum_k n_k^i (R_{kj}^i)_Y;$$

$$(1.3) \quad e = e_T + e_x, \quad e_T = \sum C_{V_i} n_i T, \quad p = \sum n_i k T, \quad \rho = \sum n_i \mu_i, \quad n_i = \\ = \sum_j n_j^i, \quad e_x = \sum_i D_i (n_i - n_i^p) + \sum_i \sum_k \varepsilon_k^i (n_k^i - n_k^{ip}).$$

Здесь  $T$  — температура;  $t$  — время;  $x_j$  — эйлеровы координаты;  $\xi_i$  — лагранжевы координаты;  $u_j$  — компоненты скорости ( $j = 1, 2, 3$ );  $p$  — давление;  $\rho$  — плотность;  $C_{V_i}$  — средняя теплоемкость частиц сорта  $i$  в интервале температур до  $T$ ;  $D_i$  — потенциал диссоциации частиц сорта  $i$ ;  $n_i$  — концентрация частиц сорта  $i$ ;  $n_k^i$  — концентрация частиц  $i$ , находящихся в состоянии  $k$  с энергией  $\varepsilon_k^i$ ;  $n_i^p, n_k^{ip}$  — соответствующие равновесные концентрации;  $(R_{jk}^i)_Y$  — вероятность перехода с уровня  $j$  на уровень  $k$  в результате процесса  $Y$  для  $i$ -й частицы;  $Q_i, \alpha_i n_i$  — члены, определяющие рождение и исчезновение частиц сорта  $i$ ;  $\mu_i$  — молекулярный вес  $i$ -й частицы. Общая система замыкается начальными и граничными усло-