

22. Махвиладзе Г. М., Мелихов В. И. Численный метод исследования процессов медленного горения газов // Математическое моделирование.— 1989.— Т. 1, № 6.
г. Москва

Поступила 23/V 1991 г.

УДК 533.6.011

B. Г. Щербак

СРАВНЕНИЕ МОДЕЛЕЙ ДИССОЦИАЦИИ ПРИ ОТСУТСТВИИ РАВНОВЕСИЯ МЕЖДУ ПОСТУПАТЕЛЬНЫМИ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫМИ СТЕПЕНЯМИ СВОБОДЫ

В рамках модели одиотемпературной кинетики диссоциация двухатомных молекул происходит преимущественно с верхних колебательных уровней (в энергетическом интервале kT около предела диссоциации) на фоне уже установившегося равновесия между поступательными степенями свободы. Эта модель основывается на экспериментальном факте, что при низких температурах ($T \leq 8000$ К) время колебательной релаксации значительно меньше времени развития диссоционного процесса.

Для условий планирующего спуска в атмосфере Земли диссоциация в ударном слое протекает на фоне еще не завершенной колебательной релаксации практически на всем теплонапряженном участке траектории [1]. Для вычисления константы диссоциации необходимо решение динамической задачи молекулярных столкновений с целью определения вероятности перехода с разных колебательных уровней и затем кинетической задачи для определения заселенностей [2]. Однако при достаточно физических предположениях (сечения столкновений не зависят от колебательного уровня сталкивающихся частиц и их относительной скорости, химические реакции не нарушают максвелловского распределения по скоростям, заселенность уровней квазиболцмановская) на основе принятой модели диссоциации можно получить поправку к равновесной константе диссоциации.

В литературе предложены различные модели диссоциации, использующиеся для интерпретации экспериментов в ударных трубах. В данной работе эти модели применяются для определения теплообмена при обтекании тел, движущихся вдоль планирующих траекторий входа.

1. Постановка задачи. Рассмотрим стационарное обтекание осесимметричного тела потоком вязкого химически и термодинамически неравновесного газа. Будем исходить из модели тонкого вязкого ударного слоя. Эта модель является асимптотической формой уравнений Навье — Стокса при больших числах Маха, Рейольдса и отношения плотностей за и до ударной волны, что характерно для основных теплонапряженных участков траекторий входа. В ней содержатся члены уравнений пограничного слоя и невязкого ударного слоя в гиперзвуковом приближении. В диапазоне высот $50 \leq H \leq 90$ км в окрестности линии торможения она дает практически те же результаты, что и параболизованные уравнения Навье — Стокса, являясь более простой и удобной при численных расчетах [3]. На линии торможения уравнения записутся следующим образом (y — расстояние от тела):

$$\begin{aligned} \rho u + \frac{\partial}{\partial y} (\rho v) &= 0, \quad \rho Du = -2p_1 + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\mu}{Re_\infty} \frac{\partial u}{\partial y} \right), \quad \frac{\partial p}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial p_1}{\partial y} = \rho u^2, \\ \rho c_p DT &= Dp + \rho \sum_{k=M}^N c_k De_k^* + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\mu c_p}{Re_\infty \sigma} \frac{\partial T}{\partial y} - \frac{\rho}{Re_\infty} \sum_{k=M}^N c_k D_k \frac{\partial e_k^*}{\partial y} \right) - \\ &- \sum_{i=1}^N h_i \dot{v}_i - \left(\sum_{i=1}^N c_{pi} I_i \right) \frac{\partial T}{\partial y} + \sum_{k=M}^N \left(\dot{v}_k e_k^* + I_k \frac{\partial e_k^*}{\partial y} \right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \rho \left(\sum_{k=M} c_k e'_k \right) D T_v + \left(\sum_{k=M} I_k e'_k \right) \frac{\partial T_v}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{\rho}{\text{Re}_\infty} \left(\sum_{k=M} c_k D_k e'_k \right) \frac{\partial T_v}{\partial y} \right] + \\
& + \sum_{k=M} \left(c_k \rho \frac{e_k^0 - e_k}{\tau_k} - \dot{w}_k e_k + R_k \right), \\
& \rho D c_i + \frac{\partial I_i}{\partial y} = \dot{w}_i, \quad \frac{\mu}{\text{Re}_\infty} \frac{\partial m c_i}{\partial y} = \sum_{j=1}^N \frac{m_j^2}{m_j} S_{ij} (c_i I_j - c_j I_i), \\
& p = R_G \theta T \sum_{i=1}^N \frac{c_i}{m_i}, \quad \sum_{i=1}^N c_i = 1, \quad \sum_{i=1}^N I_i = 0, \\
& D = v \frac{\partial}{\partial y}, \quad D_k = \frac{\mu}{\rho m} \sum_{i=1}^N \left(\frac{c_i}{m_i} S_{ik} \right)^{-1}, \quad e'_k = \frac{\partial e_k}{\partial T_v}, \\
& e_k^* = e_k^0 - e_k, \quad e_k = \frac{R_G}{m_k} \frac{\theta_k}{\exp(\theta_k/T_v) - 1}, \quad e_k^0 = e_k(T).
\end{aligned}$$

Здесь $V_\infty u$, $V_\infty v$ — физические составляющие вектора скорости; $T T_0$, $T_v T_0$ — поступательная и колебательная температуры смеси газов, состоящей из N химических компонентов ($T_0 = V_\infty^2/c_{p\infty}$); $\rho_\infty V_\infty^2 p$, $\rho_\infty \rho$, $c_{p\infty} T_0 h$ — давление, плотность и энталпия смеси газов; $\mu_\infty \mu$, $c_{p\infty} c_p$, σ , m — коэффициенты вязкости, удельной теплоемкости, число Прандтля и молекулярная масса смеси; c_i , m_i , $c_{p\infty} T_0 h_i$, $c_{p\infty} c_{pi}$, $\rho_\infty V_\infty I_i$, $\rho_\infty V_\infty w_i / R$ — массовая концентрация, молекулярная масса, удельные энталпия и теплоемкость, нормальная компонента вектора диффузионного потока, скорость образования массы i -го компонента; $c_{p\infty} T_0 e_k$, $T_0 \theta_k$ — удельная колебательная энергия и характеристическая температура k -й молекулы; $V_\infty r_k / R$ — время релаксации; $c_{p\infty} T_0 \rho_\infty V_\infty R_k / R$ — источниковый член; S_{ij} — бинарные числа Шмидта; R_G — универсальная газовая постоянная; V_∞ — модуль вектора скорости набегающего потока; все линейные размеры отнесены к радиусу затупления R ; $k = M$ означает суммирование только по молекулам; индексы ∞ , w относятся соответственно к параметрам в набегающем потоке и на поверхности тела.

Границные условия на поверхности тела, выражающие условия не-протекания, прилипания, гетерогенного протекания реакций рекомбинации и условие теплового баланса, имеют вид

$$\begin{aligned}
u = v = 0, \quad I_i = -\rho k_w i c_i, \quad q = \frac{\epsilon \sigma_B T_w^4}{\rho_\infty V_\infty^3} T_w^4, \\
q = \frac{\mu c_p}{\sigma \text{Re}_\infty} \frac{\partial T}{\partial y} - \sum_{i=1}^N h_i I_i + \sum_{k=M}^N \left(e_k^* I_k - \frac{\rho}{\text{Re}_\infty} c_k D_k \frac{\partial e_k^*}{\partial y} \right)
\end{aligned}$$

(ϵ — коэффициент черноты поверхности, σ_B — постоянная Стефана — Больцмана, T_w — равновесная температура поверхности).

Для колебательной температуры на поверхности предполагается выполнение или условия равновесия, или условия некатализитичности стенки по отношению к внутренним степеням свободы:

$$(1.1) \quad T_v = T_w;$$

$$(1.2) \quad \frac{\partial T_v}{\partial y} = 0.$$

На ударной волне в качестве граничных условий задаются обобщенные соотношения Рэнкина — Гюгонио.

В ударном слое предполагается наличие пяти компонентов (N_2 , O_2 , $N\Theta$, N , O), между которыми протекают реакции диссоциации, рекомбинации и обменные реакции.

2. Взаимные влияния колебательно-диссоциационной релаксации. Влияние релаксации колебаний на реакции диссоциации сказывается

в изменении константы скорости диссоциации

$$K^D(T, T_v) = K^D(T)V(T, T_v),$$

где $K^D(T)$ — константа диссоциации при термодинамическом равновесии, когда $T_v = T$; $V(T, T_v)$ — функция, вид которой зависит от принимаемой модели диссоциации. При определении констант скоростей рекомбинации принималось $V = 1$. На скорость обменных реакций влияние релаксации колебаний не учитывалось.

Обратное влияние химических реакций на колебательную релаксацию учитывалось через источниковый член R_k [4]. Как показано в [1], этот эффект является значительным при развитой диссоциации. Приведем выражение для источникового члена только для молекулы азота ($j = N_2$):

$$R_j = -m_j \left(\frac{\rho}{m} \right)^2 \left[\left(\sum_{i=1}^N K_{N-i}^R x_i \right) \left(e_{Dj} \frac{K_{pj}}{p} V_j x_j - e_{Rj} x_N^2 \right) + \right. \\ \left. + K_{N-NO}^R (e_{Dj} K_p x_O x_j - e_{Rj} x_N x_{NO}) \right], \quad x_i = \frac{c_i m}{m_i}.$$

Здесь K_{N-i}^R , K_{N-NO}^R — константы скоростей реакций рекомбинации и обменной реакции; K_{pj} , K_p — константы равновесия; e_{Dj} , e_{Rj} — средние изменения удельной колебательной энергии при единичном акте диссоциации и рекомбинации. Если предположить, что каждая химическая реакция идет независимо от других, то из условия полного термодинамического равновесия получим $e_{Ri} = e_{Di}$ ($T_v = T$).

Время колебательной релаксации рассчитывалось по формуле Милликена — Уайта для смеси газов с поправкой для высоких температур, предложененной в [5]. В данной работе значения скоростей реакций соответствовали [6]. Метод численного решения аналогичен [7].

3. Модели диссоциации. *Модель 1.* Диссоциация происходит с определенной вероятностью из любого колебательного состояния и не нарушает распределения молекул по колебательным уровням. Распределение вероятности предполагается экспоненциальным с одним параметром подгонки U , имеющим размерность температуры и определяющим степень преимущественной диссоциации с верхних уровней по сравнению с нижними [8]: $F(v) = \exp [-(T_D - E_v)/U]$ (T_D , E_v — температура диссоциации и энергия уровня v в размерности температуры).

В предположении о больцмановском распределении с температурой T_v функция V имеет вид

$$V(T, T_v) = \frac{Q(T) Q(T_F)}{Q(T_v) Q(-U)}, \quad \frac{1}{T_F} = \frac{1}{T_v} = \frac{1}{T} = \frac{1}{U}$$

(Q — статсуммы по колебательным степеням свободы). Для модели обрзанного гармонического осциллятора они выражаются как

$$Q_k(T_v) = [1 - \exp(-\theta_k/T_v)]^{-1}.$$

Для e_{Dk} , e_{Rk} запишем

$$(3.1) \quad e_{Dk} = \frac{R_G}{m_k} \frac{\theta_k}{\exp(\theta_k/T_F) - 1}, \quad e_{Rk} = e_k (-U_k).$$

В [8] предполагалось, что $U = T_D/g$. В данной работе принималось $g = 2 \div 6$.

Модель 2. В [9] сопоставление с решением классической динамической задачи для реакции $O_2 + Ar \rightarrow 2O + Ar$ показало, что $g \sim T^{-1}$, и принято $U = T/1,7$.

Модель 3. Диссоциация не нарушает больцмановского распределения и протекает путем перехода молекул с эффективного колебательного уров-

ня, отстоящего от предела диссоциации на величину βT [10]. Выражения для искомых функций следующие:

$$V(T, T_v) = \frac{Q(T)}{Q(T_v)} \exp \left[-(T_D - \beta T) \left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad e_{Dk} = e_{Rk} = \frac{R_g}{m_k} (T_{Dk} - \beta T).$$

В опытах по изучению неравновесной диссоциации в ударных трубах получено, что для молекул N_2 и NO $\beta = 3$, $O_2 - \beta = 1,5$.

Модель 4. В [11] предлагается скорость реакций диссоциации описывать формулами, найденными в предположении термодинамического равновесия, но с заменой аргумента на T_v вместо T . Например, если коэффициент скорости задан формулой Аррениуса, то

$$(3.2) \quad K^D(T_v) = AT_v^n \exp(-E/T_v),$$

где A , n , E — предэкспоненциальный множитель, показатель степени и энергия активации (в градусах), известные в химической кинетике для $T_v = T$.

Модель 5. В [12] предлагается в формуле для констант скоростей реакций диссоциации заменить аргумент T на «усредненную» температуру $T_a = \sqrt{T T_v}$, что в определенной мере учитывает отклонение T_v от T .

Модели 4, 5 основаны лишь на общих соображениях о роли колебательного возбуждения в кинетике химических реакций. Для них e_D и e_R вычислялись в соответствии с моделью 1 для $U = T_D/6$.

4. Анализ численных результатов. Рассмотрим обтекание тел при их движении вдоль планирующих траекторий входа в атмосферу Земли. Условия в набегающем потоке отвечали стандартной атмосфере. Коэффициент черноты поверхности принимался равным 0,8. Для молекул N_2 , O_2 , NO принимались следующие значения характеристических температур и температуры диссоциации: $\theta_k = 3372$, 2256 , 2720 К, $T_{Dk} = 113000$, 59500 , 75500 К. Поверхность тела предполагалась некаталитической по отношению к гетерогенным реакциям рекомбинации.

Расчеты проводились при $R = 1$ и $0,25$ м для траекторий 1, 2, являющихся траекториями квазистационарного планирующего полета с коэффициентами планирования соответственно 10^{-3} и $2 \cdot 10^{-4}$ м²/Н [13]. Они образуют коридор входа, внутри которого лежат возможные планирующие траектории.

Ниже приведены некоторые результаты расчетов. На рисунках приняты обозначения: линии 1—5 отвечают расчетам моделей 1—5 с граничными условиями (1.1) для колебательной температуры и параметром $g = 6$ для моделей 1, 4, 5; 6 — модели 1 при $g = 2$; 7 — модели 1 при $g = 2$ с использованием граничного условия (1.2), штриховые линии — расчетам термодинамически равновесного обтекания, т. е. в предположении, что все внутренние степени свободы возбуждены равновесно и колебательная температура совпадает с поступательной.

На рис. 1, 2 представлены зависимости теплового потока от высоты полета для траекторий 1, 2 при $R = 1$ м, на рис. 3 — для траектории 2 при $R = 0,25$ м. Рассмотрим случай с граничным условием (1.1). Использование разных моделей диссоциации приводит к разным результатам, которые могут отличаться на 20 % в значениях теплового потока и на 70 — 100 % в равновесной температуре поверхности. Отличие между результатами моделей 2 и 3 не превышает 10 % в тепловом потоке и 30—50° в температуре поверхности, а между моделями 3 и 1 при $g = 6$ — 5 % и 10—20° соответ-

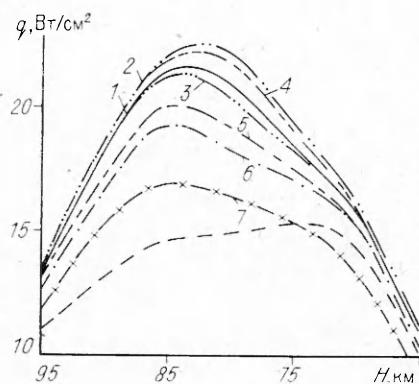


Рис. 1

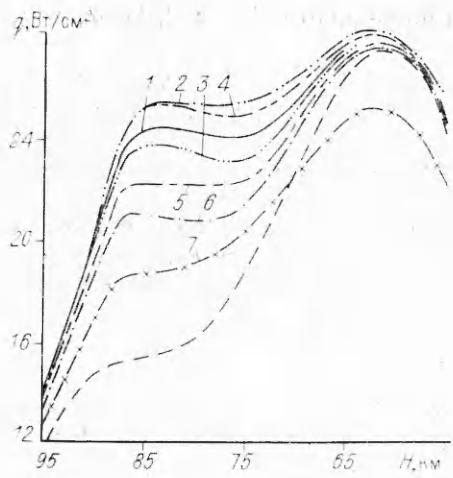


Рис. 2

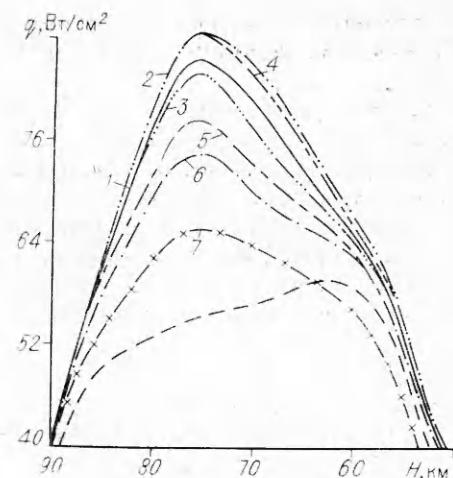


Рис. 3

ственno. Варьирование параметра g в модели 1 в пределах $g = 2 \div 6$ изменяет значения теплового потока до 15 %, а температуры поверхности — до 50—70°.

Применение некаталитической по отношению к колебательным степеням свободы стенки (граничное условие (1.2)) приводит к снижению теплового потока. В нижней части траектории, где происходит интенсивная рекомбинация, тепловой поток может оказаться меньше, чем при расчетах в предположении о равновесном возбуждении внутренних степеней свободы. Физически это можно объяснить тем, что в результате реакций рекомбинации накапливается внутренняя энергия и уносится вместе с потоком. Рассмотренные граничные условия являются предельными случаями, описывающими взаимодействие поверхности тела с внутренними степенями свободы молекул. В пределах диапазона полученных результатов находятся, по-видимому, значения искомых величин для реальных свойств поверхности. Этот диапазон зависит от условий обтекания и для рассмотренных вариантов составляет до 15 % по тепловому потоку и до 50° по температуре поверхности.

Использование различных моделей диссоциации в случае граничного условия (1.2) приводит к отличию ~ 15 % по тепловому потоку и 50—80° по температуре поверхности. Отметим, что в некоторых точках траек-

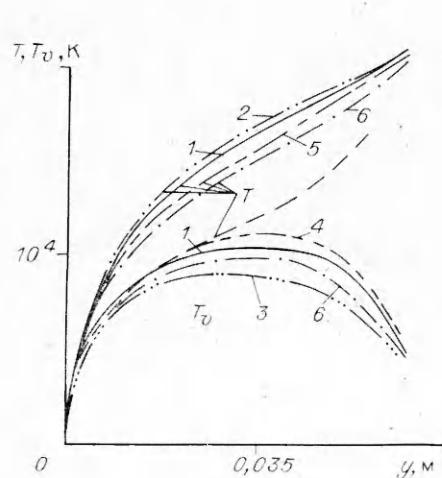


Рис. 4

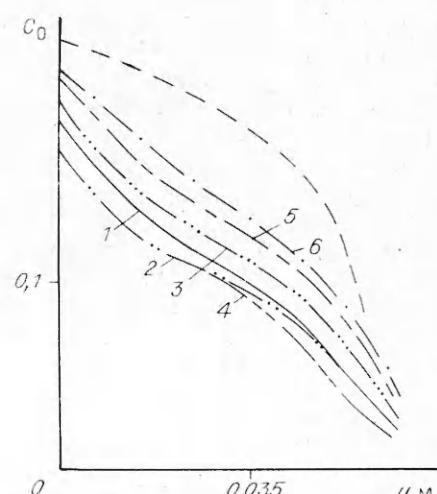


Рис. 5

торий результаты, полученные по моделям 2, 4 и 1 при $g = 6$ могут превышать значения теплового потока в случае граничного условия (1.1) и моделей 5 и 1 при $g = 2$. Диапазон неопределенности одновременно по использованию разных граничных условий и моделей диссоциации составляет до 30—35 % по значениям теплового потока и до 90—150° по равновесной температуре поверхности.

Значения теплового потока, рассчитанные по модели 5 (линии 5), совпадают с результатами, полученными по модели 1 при $g = 3$. Если в моделях 4, 5 значения e_D и e_R , необходимые для учета обратного влияния химических реакций на колебательную релаксацию, вычислять в соответствии с выражением (3.1) при $g = 3$ и 2, то тепловой поток снижается. Так, в модели 5 при $g = 3$ значения теплового потока расположены несколько выше, а при $g = 2$ — ниже, чем найденные по модели 1 при $g = 2$ (линии 6). Для модели 4 при $g = 2$ результаты расположены выше, чем полученные по модели 3 (линии 3).

На рис. 4, 5 приведены профили поступательной и колебательной температур и профили концентраций атомов кислорода при $H = 85$ км (траектория 2, $R = 1$ м). Относительное расположение профилей для разных моделей диссоциации сохраняется и для других точек траекторий.

Профили поступательной температуры, рассчитанные с использованием моделей 2, 4 и 1 (при $g = 6$), 3, близки. Для профилей колебательной температуры результаты близки для моделей 1 (при $g = 6$), 2 и 3, 5. Отличие в поступательной температуре внутри ударного слоя достигает $\sim 2000^\circ$, а в колебательной — 2500° . На отход ударной волны влияние моделей диссоциации незначительно. Для моделей 1 при $g = 3$ и 5 профили поступательной температуры и концентраций хорошо совпадают, однако колебательная температура для модели 1 ($g = 3$) выше и расположена между линиями 1 и 6.

При уменьшении параметра g в моделях 1, 4, 5 степень диссоциации увеличивается. Для моделей 2 и 4 диссоциация наиболее затруднена. В верхней части траектории концентрации атомов для разных моделей отличаются в несколько раз.

Интересно отметить, что если в моделях 4, 5 заменить аргумент в выражении (3.2) для всех реакций (включая обратные и обменные), а не только для реакций диссоциации, то тепловые потоки и профили температур будут хорошо совпадать с результатами, обозначенными соответственно линиями 4, 5, за исключением профилей концентраций.

На рис. 6 представлены профили функции V для константы диссоциации кислорода, рассчитанные при $R = 1$ м (a — траектория 1, $H = 86$ км, $V_\infty = 7,5$ км/с; b — траектория 2, $H = 85$ км, $V_\infty = 7,8$ км/с). На поверхности тела $V = 1$.

Заметим, что при использовании модели 4 в случаях, когда колебательная температура значительно отличается от поступательной (вблизи ударной волны и в верхней части траектории), скорость диссоциации уменьшается на несколько порядков.

Таким образом, использование различных моделей диссоциации при варьировании параметра g , характеризующего вероятность диссоциации с разных колебательных уровней, приводит к большей неопределенности в значениях теплового потока, чем предельные случаи граничных условий, описывающих взаимодействие поверхности тела с внутренними степенями свободы молекул. Если в соответствии с [14] принять $g = 6$, то при использовании моделей 1—4 максимальные отличия в значениях теплового потока не превышают 10 %.

Автор благодарен Г. А. Тирскому за помощь и внимание к работе.

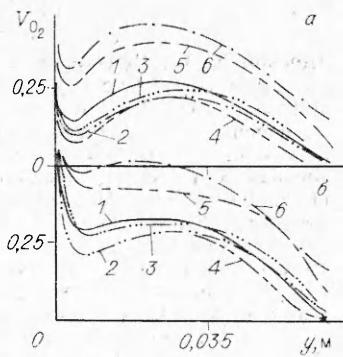


Рис. 6

ЛИТЕРАТУРА

1. Тирский А. Г., Щербак В. Г. Взаимные влияния колебательно-диссоциационной релаксации при сверхзвуковом обтекании затупленных тел вязким газом // ПМТФ.— 1990.— № 6.
2. Ступченко Е. В., Лосев С. А., Осинов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах.— М.: Наука, 1965.
3. Щербак В. Г. Расчет неравновесного обтекания затупленных тел в рамках упрощенных моделей // Моделирование в механике.— Новосибирск, 1988.— Т. 2, № 4.
4. Treanor C. E., Marrone P. V. Effects of dissociation of the rate of vibrational relaxation // Phys. Fluids.— 1962.— V. 5, N. 9.
5. Park C. Problems of rate chemistry in the flight regimes of aeroassisted orbital transfer vehicles.— N. Y., 1984.— (Pap./AIAA; N 1730).
6. Kang S. W., Dunn M. J. Hypersonic viscous shock layer with chemical nonequilibrium for spherically blunted cones // AIAA J.— 1972.— V. 10, N. 10.
7. Щербак В. Г. О граничных условиях на ударной волне при сверхзвуковом обтекании // ПМТФ.— 1989.— № 1.
8. Marrone P. V., Treanor C. E. Chemical relaxation with preferential dissociation from excited vibrational levels // Phys. Fluids.— 1963.— V. 6, N. 10.
9. Куксенко Б. В., Лосев С. А. Возбуждение колебаний и распад двухатомных молекул при атом-молекулярных столкновениях в газе высокой температуры // ДАН СССР.— 1969.— Т. 185, № 1.
10. Лосев С. А., Генералов И. А. К исследованию явлений возбуждения колебаний и распада молекул кислорода при высоких температурах // ДАН СССР.— 1961.— Т. 141, № 5.
11. Wray K. L., Feldman E. V., Lewis P. F. Shock tube study of the effect of vibrational energy of N_2 on the kinetics of the $O + N_2 \rightarrow NO + N$ reaction // J. Chem. Phys.— 1970.— V. 53, N. 11.
12. Park C. Assessment of two-temperature kinetic model for dissociating and weakly-ionizing nitrogen.— N. Y., 1986.— (Pap./AIAA; N 1347).
13. Шкадов Л. М., Буханова Р. С., Илларионов В. Ф., Плохих В. П. Механика оптимального пространственного движения летательных аппаратов в атмосфере.— М.: Машиностроение, 1972.
14. Camac M., Vaughan A. O_2 dissociation rates in $O_2 + Ar$ mixtures // J. Chem. Phys.— 1961.— V. 34, N. 2.

г. Москва

Поступила 26/III 1990 г.,
в окончательном варианте — 4/IV 1991 г.

УДК 533.6.0111.14

А. Б. Британ, В. А. Левин, А. М. Старик,
А. Н. Хмелевский

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НЕРАВНОВЕСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ ПО КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ СТЕПЕНИЯМ СВОБОДЫ МОЛЕКУЛЫ H_2O ПРИ РАСШИРЕНИИ ВОДЯНОГО ПАРА В СВЕРХЗВУКОВОМ СОПЛЕ

Необходимость изучения кинетики неупругих столкновений и построения моделей колебательного энергообмена в смесях, содержащих пары воды, обусловлена не только интересом к возможности получения излучения дальнего инфракрасного (ИК) и субмиллиметрового диапазона при использовании в качестве активной среды смеси ($H_2O - H_2 - He$) [1—7] и моделирования характеристик этих лазеров, но и анализом неравновесных процессов в химически реагирующих газах ($H_2 + O_2$) с возбужденными колебательными степенями свободы и при прохождении мощного ИК-излучения через атмосферу [8, 9]. Кроме того, пары воды всегда содержатся в продуктах горения углеводородов в воздухе, которые используются в CO_2 -ГДЛ [10].

Изучению кинетики колебательного энергообмена в смесях на основе паров воды посвящено небольшое число экспериментальных работ. Так, в [3, 4, 11, 12] рассматривались возбуждение и последующая релаксация колебательных состояний H_2O в электрическом разряде, в [13] — неравновесное возбуждение за ударной волной, а в [14] — при воздействии