

ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКИ РАВНОВЕСНЫХ ТЕЧЕНИЙ  
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ИОНИЗОВАННЫХ СМЕСЕЙ В РАМКАХ  
УРАВНЕНИЙ НАВЬЕ—СТОКСА И ПРАНДТЛЯ

О. Н. Сулов, Г. А. Турский, В. В. Щенников

(Москва)

Уравнения Навье — Стокса для частично ионизованных многокомпонентных реагирующих смесей газов без внешних электромагнитных полей сведены посредством включения электрического поля, возникающего за счет разделения заряженных компонент, к уравнениям, аналогичным уравнениям для химически реагирующей смеси нейтральных газов.

Рассматриваются постановки задач о химически равновесных течениях с учетом реакций ионизации, термо- и бародиффузии для произвольных смесей с разными диффузионными свойствами компонент в рамках полных уравнений Навье — Стокса и уравнений асимптотически тонкого пограничного слоя Прандтля как около непроницаемой, так и около термодиффузионно разрушающейся стенки.

Уравнения для химически равновесных течений идеальных смесей были сформулированы в работе [1]. Для вязких теплопроводных химически равновесных смесей электронейтральных компонент при наличии диффузии эти уравнения в рамках теории пограничного слоя были приведены в работе [2].

В упрощенной постановке для бинарной модели диффузии равновесные течения ионизованного воздуха в пограничном слое рассматривались во многих работах [3-5]. В такой постановке диффузионные свойства всех ионов и всех нейтралов соответственно считаются одинаковыми, что дает возможность описать диффузию всех компонент с помощью единственного эффективного амбиполярного коэффициента диффузии. В этом случае (для неразрушающейся стенки) концентрации химических элементов в потоке будут постоянными, и, следовательно, концентрации компонент и коэффициенты переноса могут быть вычислены заранее, как функции только давления и температуры.

В данной работе для случая равновесных течений ионизованных смесей с разными диффузионными свойствами компонент приводится новая рациональная запись основных уравнений. Выясняется причина принципиального отличия полученных уравнений от ранее имевшихся в литературе.

Наличие в движущейся газовой смеси компонент с неравными бинарными коэффициентами диффузии (коэффициентами сопротивления) приводит к тому, что элементарный химический состав (концентрации химических элементов) будет переменным в потоке. В этом случае равновесный химический состав (концентрации компонент) будет зависеть не только от давления и температуры, но и от концентрации химических элементов как дополнительных независимых переменных, меняющихся в потоке. Отсюда следует важный вывод, что при решении задач о движении химически равновесных смесей с разными диффузионными свойствами компонент определение эффективной теплоемкости и эффективного коэффициента теплопроводности как функций только давления и температуры оказывается невозможным. Эти величины в общем случае должны вычисляться параллельно с решением конкретной задачи и для них в работе приводятся соответствующие выражения. Формулируются граничные условия на непроницаемой и термодиффузионно разрушающейся стенке, когда диффузионные и термодиффузионные свойства компонент различны.

1. Выпишем замкнутую систему уравнений Навье — Стокса для произвольной  $N$ -компонентной химически реагирующей смеси газов при наличии реакций ионизации, при отсутствии внешних электромагнитных полей и переноса энергии излучением при условии квазинейтральности смеси.

1°. Уравнение неразрывности для смеси в целом

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0, \quad \rho \mathbf{v} = \sum_{k=1}^N \rho_k \mathbf{v}_k, \quad \rho = \sum_{k=1}^N \rho_k \quad (1.1)$$

где  $\rho_i$  — массовая плотность  $i$ -й компоненты,  $v_i$  — среднестатистическая скорость  $i$ -й компоненты,  $\rho$  — плотность смеси,  $v$  — среднemasовая скорость смеси,  $t$  — время.

2°. Уравнения диффузии для компонент

$$\rho \frac{dc_i}{dt} + \operatorname{div} \mathbf{J}_i = w_i, \quad c_i = \frac{\rho_i}{\rho}, \quad \mathbf{J}_i = \rho_i (v_i - v), \quad (i = 1, \dots, N) \quad (1.2)$$

с замыкающими их соотношениями Стефана — Максвелла, записанными через молярные концентрации [6,7]

$$\nabla x_i = - \mathbf{J}_i' \sum_{k=1}^N x_k \Delta_{ik} + x_i \sum_{k=1}^N \Delta_{ik}^* \mathbf{J}_k' - K_{Ti} \nabla \ln T - K_{pi} \nabla \ln p \quad (i = 1, \dots, N) \quad (1.3)$$

$$\Delta_{ij}^* = \Delta_{ij} - e_i^* \sum_{k=1}^N x_k e_k - e_j^T, \quad \Delta_{ij} = \frac{a_{ij}}{n}$$

$$K_{Ti} = - x_i \left( \sum_i^T - e_i^* \sum_{k=1}^N x_k e_k \sum_k^T \right), \quad K_{pi} = - x_i \left( \frac{m_i}{m} - 1 - e_i^* \sum_{k=1}^N c_k e_k \right) \quad (1.4)$$

$$\mathbf{J}_i' = \frac{1}{m_i} \mathbf{J}_i, \quad e_i^* = e_i \left( \sum_{k=1}^N x_k e_k^2 \right)^{-1}, \quad x_i = \frac{n_i}{n}, \quad n = \sum_{k=1}^N n_k$$

$$\sum_i^T = \sum_{k=1}^N x_k a_{ik} \left( \frac{D_k^T}{\rho_k} - \frac{D_i^T}{\rho_i} \right), \quad \sum_{i=1}^N K_{Ti} = \sum_{i=1}^N K_{pi} = 0$$

$$\sum_{k=1}^N D_k^T = 0, \quad \sum_{k=1}^N x_k \sum_k^T = 0$$

или эквивалентными им соотношениями, записанными через массовые концентрации [6,7]

$$\nabla c_i = - \mathbf{J}_i \frac{1}{m} \sum_{k=1}^N x_k \Delta_{ik} + c_i \sum_{k=1}^N \Delta_{ik}^{(c)} \mathbf{J}_k' - K_{Ti}^{(c)} \nabla \ln T - K_{pi}^{(c)} \nabla \ln p \quad (1.5)$$

$(i = 1, \dots, N)$

$$\Delta_{ij}^{(c)} = \Delta_{ij} - \sum_{k=1}^N x_k \Delta_{kj} \left( \frac{m_k}{m} - \frac{m_j}{m} \right) - e_i^{**} \sum_{k=1}^N x_k \Delta_{kj} (e_k - e_j)$$

$$K_{Ti}^{(c)} = - c_i \left( \sum_i^T - \sum_{k=1}^N c_k \sum_k^T - e_i^{**} \sum_{k=1}^N x_k e_k \sum_k^T \right)$$

$$K_{pi}^{(c)} = - c_i \left( \frac{m_i}{m} - \sum_{k=1}^N \frac{m_k c_k}{m} - e_i^{**} \sum_{k=1}^N c_k e_k \right), \quad \frac{1}{m} = \sum_{k=1}^N \frac{c_k}{m_k}$$

$$e_i^{**} = e_i^* - \sum_{k=1}^N c_k e_k \left( \sum_{k=1}^N x_k e_k^2 \right)^{-1}, \quad \sum_{k=1}^N c_k e_k^{**} = 0 \quad (1.6)$$

Здесь  $c_i$ ,  $x_i$ ,  $m_i$ ,  $e_i$ ,  $n_i$ ,  $\mathbf{J}_i$ ,  $w_i$  — соответственно массовая концентрация, молярная концентрация, молекулярный вес, заряд, число молей в единице объема, вектор массового диффузионного потока и скорость возникновения массы в результате химических реакций в единице объема за единицу времени  $i$ -й компоненты;  $p$ ,  $T$ ,  $m$ ,  $n$  — соответственно давление, температура, средний молекулярный вес и число молей в единице объема;

$D_i^T$  — коэффициент термодиффузии  $i$ -й компоненты;  $a_{ij}$  — коэффициенты сопротивления, которые в предположении, что многокомпонентные коэффициенты диффузии могут быть заменены первым приближением в теории Чепмена — Энскога<sup>1</sup>, оказываются равны обратным значениям бинарных коэффициентов диффузии [7,8], т. е.  $D_{ij}^{-1}$  (1);  $K_{Ti}$  и  $K_{Ti}^{(c)}$  — обобщенные термодиффузионные отношения соответственно при молярном и массовом описании диффузии,  $K_{pi}$  и  $K_{pi}^{(c)}$  — обобщенные бародиффузионные отношения соответственно при молярном и массовом описании диффузии.

Для случая бинарной смеси нейтральных газов получаем

$$\Delta_{ij} = \Delta, \quad D_i^T = -D_j^T, \quad e_i = e_j = 0, \quad \Sigma_i^T = -\frac{K_T}{x_i}$$

$$K_T = K_{Ti} = \frac{m^2}{m_i m_j} \frac{D_i^T}{\rho D_{ij}^T}, \quad K_{Ti}^{(c)} = \frac{m_i m_j}{m^2} K_T$$

$$K_p = K_{pi} = x_i - c_i = x_i x_j \frac{m_j - m_i}{m}, \quad K_{pi}^{(c)} = \frac{m_i m_j}{m^2} K_p$$

где  $K_T$  и  $K_p$  — определенные обычным образом соответственно коэффициент термодиффузии и бародиффузии [8].

Соотношения (1.3) и (1.5) получены из их первоначальных выражений [8] исключением электрического поля, возникающего за счет разделения заряженных компонент с помощью условия квазинейтральности [6,7].

Следует заметить, что выражения (1.3), (1.5) справедливы только при пренебрежении вязким переносом импульса в газе [9]. Однако можно показать, что при числах Рейнольдса, много больших единицы, влиянием вязкого переноса импульса на диффузионные потоки можно пренебречь.

### 3°. Уравнение количества движения для смеси в целом

$$\begin{aligned} \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} &= -\nabla p + \operatorname{div} \tau & (\tau_{ij} = 2\mu e_{ij}) \\ \tau_{ii} &= \left( \zeta - \frac{2}{3} \mu \right) \operatorname{div} \mathbf{v} + 2\mu e_{ii}, & e_{ii} = \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \\ e_{ij} &= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) & (i, j = 1, 2, 3) \end{aligned} \quad (1.7)$$

Здесь  $\tau_{ij}$  — компоненты тензора вязких напряжений,  $e_{ij}$  — компоненты тензора скоростей деформации,  $\mu$  — динамический коэффициент вязкости смеси,  $\zeta$  — второй коэффициент вязкости. Связь между компонентами тензоров  $\tau$  и  $e$  приведена в предположении, что наличие химических реакций в потоке не влияет на тензор напряжений.

### 4°. Уравнение притока тепла для смеси в целом

$$\begin{aligned} \rho \frac{dh}{dt} &= \frac{dp}{dt} - \operatorname{div} \mathbf{J}_q + \Phi, \quad h = \sum_{k=1}^N c_k h_k, \quad \mathbf{J}_q = \mathbf{q} + \sum_{k=1}^N h_k \mathbf{J}_k \\ \mathbf{q} &= -\lambda \nabla T + R_A T \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \frac{x_i D_k^T}{m_k} a_{ki} \left( \frac{\mathbf{J}_k}{\rho_k} - \frac{\mathbf{J}_i}{\rho_i} \right) = -\lambda \nabla T - R_A T \sum_{k=1}^N \mathbf{J}_k' \Sigma_k^T \end{aligned} \quad (1.8)$$

$$\begin{aligned} \lambda &= \lambda' - R_A \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \frac{x_i D_k^T}{m_k} a_{ik} \left( \frac{D_k^T}{\rho_k} - \frac{D_i^T}{\rho_i} \right) = \lambda' + R_A \sum_{k=1}^N \frac{D_k^T}{m_k} \Sigma_k^T \\ \Phi &= \operatorname{div} (\tau \cdot \mathbf{v}) - \mathbf{v} \operatorname{div} \tau = \left( \zeta - \frac{2}{3} \mu \right) (\operatorname{div} \mathbf{v})^2 + \\ &\quad + 2\mu [e_{11}^2 + e_{22}^2 + e_{33}^2 + 2(e_{12}^2 + e_{13}^2 + e_{23}^2)] \end{aligned} \quad (1.9)$$

<sup>1</sup> Более подробно об этом смотрите в замечании в конце статьи.

где  $h_i$  — удельная энтальпия  $i$ -й компоненты,  $h$  — удельная энтальпия смеси,  $\mathbf{J}_q$  — полный поток тепла,  $\mathbf{q}$  — приведенный поток тепла,  $\Phi$  — диссипативная функция,  $R_A$  — абсолютная газовая постоянная,  $\lambda$  — обычный коэффициент теплопроводности смеси, коэффициент  $\lambda'$  вычисляется в кинетической теории газов через коэффициенты разложения по полиномам Сонина [8].

При записи (1.8) предполагается, что среда представляет собой смесь совершенных газов. Если с уравнением (1.8) сложить уравнение (1.7), предварительно умноженное на  $\mathbf{v}$ , то получим уравнение энергии для смеси в целом

$$\rho \frac{d}{dt} \left( h + \frac{v^2}{2} \right) = \frac{\partial p}{\partial t} - \operatorname{div} (\mathbf{J}_q + \tau \mathbf{v}) \quad (1.10)$$

5°. Уравнение состояния для смеси, рассматриваемой как смесь совершенных газов

$$p = \rho R_A T / m \quad (1.11)$$

замыкает систему для  $2N + 6$  искомым функций

$$v_1, v_2, v_3, p, T, \rho, c_1, \dots, c_N, \mathbf{J}_1, \dots, \mathbf{J}_N$$

Отметим некоторые тривиальные алгебраические интегралы этой системы. Из определений концентраций и диффузионных потоков всегда выполняются соотношения

$$\sum_{k=1}^N c_k = 1 \quad \left( \sum_{k=1}^N x_k = 1 \right), \quad \sum_{k=1}^N \mathbf{J}_k = 0 \quad (1.12)$$

Условия квазинейтральности смеси и отсутствие электрического тока дают два интеграла основных уравнений движения

$$\sum_{k=1}^N e_k c_k' = 0 \quad \left( c_i' = \frac{c_i}{m_i} \right), \quad \sum_{k=1}^N e_k \mathbf{J}_k' = 0 \quad (1.13)$$

С учетом (1.12) и условия сохранения общей массы смеси при наличии химических реакций

$$w_1 + \dots + w_N = 0 \quad (1.14)$$

получим, что в системе (1.2) независимых уравнений будет  $N - 1$ . С учетом (1.12) найдем, что независимых соотношений (1.3), так же как и (1.5), будет  $N - 1$ . Поэтому в конкретных расчетах концентрацию и диффузионный поток одной из компонент всегда можно исключить. Условия же (1.13) могут служить для исключения из рассмотрения еще одной компоненты, например электронной.

Преобразуем уравнения (1.2) и (1.8), явно введя в последнее теплоты реакций. Пусть в потоке около обтекаемого тела в результате всех возможных гомогенных и гетерогенных реакций имеется  $N$  компонент. Пусть число независимых (базисных) компонент, за которые, в частности, можно брать химические элементы и электронную компоненту, будет  $N_e$ . Тогда все остальные компоненты (продукты реакций)  $A_i$  ( $i = 1, \dots, N_r$ ,  $N_r = N - N_e$ ) можно выразить благодаря независимым реакциям через базисные компоненты  $A_j$  ( $j = N_r + 1, \dots, N$ ), в частности, в следующем виде:

$$A_i = \sum_{j=1+N_r}^N \nu_{ij} A_j \quad (i = 1, \dots, N_r) \quad (1.15)$$

Здесь  $A_i, A_j$  — химические символы компонент,  $\nu_{ij}$  — стехиометрические коэффициенты.

Если каждое уравнение диффузии (1.2) компонент умножить соответственно на постоянное число  $\nu_{ij}m_j / m_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) и сложить все полученные таким образом уравнения, то с учетом сохранения элементов в химических реакциях

$$\sum_{k=1}^N \nu_{kj} \frac{m_j}{m_k} w_k = 0 \quad (j = 1 + N_r, \dots, N)$$

получим уравнения диффузии элементов

$$\rho \frac{dc_j^*}{dt} + \text{div } \mathbf{J}_j^* = 0 \quad (j = N_r + 1, \dots, N) \quad (1.16)$$

$$c_j^* = c_j + \sum_{k=1}^{N_r} \nu_{kj} \frac{m_j}{m_k} c_k, \quad \mathbf{J}_j^* = \mathbf{J}_j + \sum_{k=1}^{N_r} \nu_{kj} \frac{m_j}{m_k} \mathbf{J}_k \quad (1.17)$$

где  $c_j^*, \mathbf{J}_j^*$  ( $j = N_r + 1, \dots, N$ ) — соответственно концентрация и массовый диффузионный поток  $j$ -го элемента.

Дополнительная система уравнений, связывающая  $c_j^*$  и  $\mathbf{J}_j^*$  ( $j = N_r + 1, \dots, N$ ), получается из (1.5) с использованием (1.17)

$$\begin{aligned} \nabla c_j^* = & - \mathbf{J}_j^* m^{-1} \sum_{k=1}^N x_k \Delta_{jk} + \sum_{k=1}^{N_r} d_{jk} \mathbf{J}_k' + \sum_{l=N_r+1}^N b_{jl} \mathbf{J}_l^{*'} - \\ & - K_{Tj}^{*(c)} \nabla \ln T - K_{pj}^{*(c)} \nabla \ln p \end{aligned} \quad (1.18)$$

где

$$\begin{aligned} d_{jk} = & c_j \Delta_{jk}^{*(c)} + \sum_{i=1}^{N_r} \nu_{ij} \frac{m_j}{m_i} c_i \Delta_{ik}^{*(c)} + \frac{\nu_{kj} m_j}{m} \sum_{i=1}^N x_i (\Delta_{ji} - \Delta_{ki}) \\ b_{jl} = & c_j \Delta_{jl}^{(c)} + \sum_{i=1}^{N_r} \nu_{ij} \frac{m_j}{m_i} c_i \Delta_{il}^{(c)}, \quad \Delta_{jk}^{*(c)} = \Delta_{jk}^{(c)} - \sum_{l=N_r+1}^N \Delta_{jl}^{(c)} \nu_{kl} \\ K_{Tj}^{*(c)} = & K_{Tj}^{(c)} + \sum_{i=1}^{N_r} \nu_{ij} \frac{m_j}{m_i} K_{Ti}^{(c)}, \quad K_{pj}^{*(c)} = K_{pj}^{(c)} + \sum_{i=1}^{N_r} \nu_{ij} \frac{m_j}{m_i} K_{pi}^{(c)} \end{aligned}$$

Из (1.17) с учетом условий сохранения массы в реакциях (1.15) получаем

$$\sum_{j=1+N_r}^N c_j^* = 1, \quad \sum_{j=1+N_r}^N \mathbf{J}_j^* = 0 \quad (1.19)$$

Кроме того, заметим, что условия (1.13) для элемента электрона дают еще два конечных соотношения<sup>1</sup>

$$c^*(E) = 0, \quad \mathbf{J}^*(E) = 0 \quad (1.20)$$

Тогда с учетом (1.19) и (1.20) имеем, что из  $N_e = N - N_r$  уравнений (1.16) следует оставлять всего  $N_e - 2$  уравнения. Опущенные два уравнения заменяются алгебраическими интегралами (1.19) и (1.20).

Уравнения (1.16), (1.19) и (1.20) имеют место всегда: независимо от того, идут ли реакции или нет, идут ли они с конечной скоростью или с бесконечной (химическое равновесие). Поэтому в общем случае систему (1.2)

<sup>1</sup> При необходимости введения в качестве индекса символа химического элемента последний будет заключаться в скобки. Например, для электронов  $c_E^* = c^*(E)$ .

можно видоизменить следующим образом. Оставим в ней только  $N_r$  независимых уравнений, соответствующих образованию продуктов в реакциях (1.15), а остальные уравнения диффузии заменим  $N - N_r - 2$  однородными уравнениями ( $N - N_r - 1$  — в случае смеси электрически нейтральных компонент) диффузии элементов (1.16) и алгебраическими связями (1.19), (1.20).

Преобразуем уравнение сохранения энергии, явно выделив члены, содержащие теплоты химических реакций. В соответствии с первым законом термодинамики теплота реакции  $Q_i$  ( $i = 1, \dots, N_r$ ), необходимая для образования единицы массы продукта  $A_i$  в реакциях (1.15) при постоянных  $p$  и  $T$  определяется через энтальпии компонент равенством

$$h_i = \sum_{j=1+N_r}^N v_{ij} \frac{m_j}{m_i} h_j - Q_i(T) \quad (i = 1, \dots, N_r) \quad (1.21)$$

$$\frac{dh_i}{dT} = c_{pi} \quad (i = 1, \dots, N) \quad (1.22)$$

где  $c_{pi}$  ( $i = 1, \dots, N$ ) — удельная теплоемкость  $i$ -й компоненты при постоянном давлении. Тогда полный поток тепла  $\mathbf{J}_q$  с учетом (1.9), (1.17) и (1.21) можно представить в следующем физически наглядном виде:

$$\mathbf{J}_q = -\lambda \nabla T - \sum_{k=1}^{N_r} Q_k' \mathbf{J}_k + \sum_{j=N_r+1}^N h_j' \mathbf{J}_j^* \quad (1.23)$$

$$Q_i' = Q_i + R_A T \sigma_i^T m_i^{-1}, \quad \sigma_i^T = \Sigma_i^T - \sum_{j=1+N_r}^N v_{ij} \Sigma_j^T$$

$$h_j' = h_j - R_A T m_j^{-1} \Sigma_j^T \quad (i = 1, \dots, N_r, j = N_r + 1, \dots, N) \quad (1.24)$$

Если ввести «эффективные» теплоты реакций  $Q_i'$  ( $i = 1, \dots, N_r$ ) и «эффективные» удельные энтальпии базисных компонент  $h_j'$  ( $j = N_r + 1, \dots, N$ ), то формула для полного потока тепла будет совпадать по форме записи с выражением для полного потока тепла при отсутствии диффузионного термоэффекта. В соответствии с (1.21), (1.22) дифференциал энтальпии смеси будет иметь вид

$$dh = c_p dT - \sum_{k=1}^{N_r} Q_k' dc_k + \sum_{j=1+N_r}^N h_j' dc_j^* = d \left( \sum_{j=1+N_r}^N c_j^* h_j - \sum_{k=1}^{N_r} c_k Q_k' \right) \quad (1.25)$$

Вторая сумма в (1.25) в первом выражении соответствует изменению энтальпии в термодинамически открытой системе [10]. С учетом (1.25), (1.16) и уравнений (1.23) уравнение притока тепла (1.8) будет

$$\rho \left( c_p \frac{dT}{dt} - \sum_{k=1}^{N_r} Q_k' \frac{dc_k}{dt} \right) = \frac{dp}{dt} + \operatorname{div} \left( \lambda \nabla T + \sum_{k=1}^{N_r} Q_k' \mathbf{J}_k + \right. \\ \left. + R_A T \sum_{j=1+N_r}^N \mathbf{J}_j^* \Sigma_j^T \right) + \Phi - \sum_{j=1+N_r}^N \nabla h_j \mathbf{J}_j^* \quad (1.26)$$

В такой форме записи уравнения притока тепла легко оценивать влияние теплот реакций на профиль температуры. Уравнение энергии (1.10) примет вид

$$\rho \frac{d}{dt} \left( h + \frac{v^2}{2} \right) = \frac{\partial p}{\partial t} + \operatorname{div} \left( \lambda \nabla T + \sum_{k=1}^{N_r} Q_k' \mathbf{J}_k - \sum_{j=1+N_r}^N h_j' \mathbf{J}_j^* + \tau \mathbf{v} \right) \quad (1.27)$$

Такая запись уравнения энергии неудобна из-за того, что в нее входят энтальпий компонент, которые определяются из уравнений (1.22) по заданным теплоемкостям компонент с точностью до произвольных аддитивных постоянных. Заметим, что в уравнение (1.26) эти постоянные не входят. Для исключения аддитивных постоянных из (1.27) введем новую искомую функцию

$$H = \sum_{j=1+N_r}^N c_{j\infty}^* h_j - \sum_{k=1}^{N_r} c_k Q_k + \frac{v^2}{2} \quad (1.28)$$

где  $c_{j\infty}^*$  — заданные концентрации элементов в набегающем потоке. Смысл функции  $H$  состоит в том, что разность  $H - H_\infty$  равна теплоте, необходимой для нагревания единицы массы набегающего потока до температуры в рассматриваемой точке без учета физико-химических превращений, плюс теплота реакций образования всех возможных продуктов с концентрациями  $c_i$  ( $i = 1, \dots, N_r$ ) при давлении, температуре и элементарном химическом составе в данной точке, плюс разности плотностей кинетической энергии в рассматриваемой точке и в набегающем потоке. Уравнение (1.27) с учетом (1.28) и уравнений (1.16) можно преобразовать к новому виду, содержащему только производные от удельных энтальпий

$$\rho \frac{dH}{dt} + D_{eff} = \frac{\partial p}{\partial t} + \operatorname{div} \left[ \lambda \nabla T + \sum_{k=1}^{N_r} Q_k' \mathbf{J}_k + R_A T \sum_{j=1+N_r}^N \Sigma_j^T \mathbf{J}_j^{*'} + \tau \mathbf{v} \right] \quad (1.29)$$

$$D_{eff} = \sum_{j=1+N_r}^N \left\{ \rho \frac{d}{dt} [(c_j^* - c_{j\infty}^*) h_j] + \operatorname{div} (h_j \mathbf{J}_j^*) \right\} \equiv \sum_{j=1+N_r}^N \left\{ (c_j^* - c_{j\infty}^*) \rho \frac{dh_j}{dt} + \nabla h_j \mathbf{J}_j^* \right\}$$

Функция  $D_{eff}$  связана с эффектом «диффундирующих теплоемкостей» химических элементов<sup>1</sup>. В выражение для  $D_{eff}$  в силу (1.20) не входит элемент электрона. При одинаковых теплоемкостях элементов, или когда смесь состоит из одного химического элемента,  $D_{eff} \equiv 0$ . Предположение о равенстве (близости) теплоемкостей элементов гораздо слабее предположения о равенстве теплоемкостей всех компонент<sup>2</sup>.

Если в уравнение (1.29) справа ввести  $\nabla H$  вместо  $\nabla T$ , используя (1.25) и (1.28), то получим

$$\rho \frac{dH}{dt} + D_{eff} = \frac{\partial p}{\partial t} + \operatorname{div} \left\{ \frac{\lambda}{c_p} \left[ \nabla H + \frac{\sigma}{\mu} \tau \mathbf{v} - \nabla \left( \frac{v^2}{2} \right) - \sum_{j=1+N_r}^N (c_{j\infty}^* - c_j^*) \nabla h_j \right] + \sum_{k=1}^{N_r} \left( Q_k' \mathbf{J}_k + \frac{\lambda}{c_p} Q_k \nabla c_k \right) + R_A T \sum_{j=1+N_r}^N \mathbf{J}_j^{*'} \Sigma_j^T \right\} \quad (1.30)$$

Последняя форма записи уравнения энергии весьма удобна для решения гидродинамических задач, так как функция  $H$  гораздо слабее зависит от теплот реакций, работы сил давления и диссипации механической энергии, чем температура, и потому слабее меняется в потоке.

2. Граничные условия на бесконечности для сформулированных выше уравнений будут состоять в задании  $v_\infty$ ,  $\rho_\infty$ ,  $T_\infty$  и  $c_{1\infty}, \dots, c_{N\infty}$ . Граничные условия на непроницаемой и неразрушающейся стенке с возможными

<sup>1</sup> С этим же эффектом связано последнее слагаемое справа в уравнении (1.26).

<sup>2</sup> В качестве элементов можно выбрать  $N_e = N - N_r$  компонент с наиболее близкими теплоемкостями.

гетерогенными реакциями в системе координат, связанной с телом, будут

$$(v_n)_w = (v_\tau)_w = 0, \quad T = T_w \quad (2.1)$$

$$(J_{in})_w = r_i^* \quad (i = 1, \dots, N_r), \quad (J_{jn})_w = 0 \quad (j = N_r + 1, \dots, N) \quad (2.2)$$

где  $v_n, v_\tau$  — соответственно нормальная и касательная к телу составляющие вектора скорости,  $r_i^*$  ( $i = 1, \dots, N_r$ ) — поверхностная скорость образования  $i$ -й компоненты за счет гетерогенных реакций. Определение функций  $r_i^*$  в каждом конкретном случае является фундаментальной проблемой.

При отсутствии гетерогенных реакций ( $r_i^* = 0, i = 1, \dots, N_r$ ) условия (2.2) сведутся с учетом (1.17) к виду

$$(J_{in})_w = 0 \quad (i = 1, \dots, N) \quad (2.3)$$

Условия (2.2) или (2.3) по существу накладывают связь на производные по нормали от концентраций. Условий (2.1) и (2.2) или (2.1) и (2.3) достаточно для нахождения единственного решения. После решения задачи можно вычислить по обычным формулам напряжение на стенке и полный тепловой поток к стенке из выражений

$$-(J_{qn})_w = \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial n} + \sum_{k=1}^{N_r} Q_k' J_{kn} \right)_w = \left[ \frac{\lambda}{c_p^*} \frac{\partial H}{\partial n} + \sum_{k=1}^{N_r} \left( Q_k' J_{kn} + \frac{\lambda}{c_p^*} Q_k \frac{\partial c_k}{\partial n} \right) \right]_w \quad (2.4)$$

где

$$c_p^* = c_p + \sum_{j=N_r+1}^N (c_{j\infty}^* - c_j^*) c_{pj}$$

Рассмотрим еще случай, когда материал поверхности тела вступает в физико-химическое взаимодействие с газами набегающего потока, т. е. может термохимически разрушаться без образования жидкой пленки. В этом случае при предположении квазистационарности разрушения граничные условия будут [6,11]

$$\begin{aligned} (v_\tau)_w = 0, \quad (\rho v)_w (c_{iw} - c_i^{(1)}) + J_{inw} &= r_i^* \quad (i = 1, \dots, N_r) \\ (\rho v)_w (c_j^* - c_j^{(1)}) + J_{jnw} &= 0 \quad (j = N_r + 1, \dots, N) \\ \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial n} + \sum_{k=1}^{N_r} Q_k' J_{kn} \right)_w &= (\rho v)_w \Delta \end{aligned} \quad (2.5)$$

или

$$\left[ \frac{\lambda}{c_p^*} \frac{\partial H}{\partial n} + \sum_{k=1}^{N_r} \left( Q_k' J_{kn} + \frac{\lambda}{c_p^*} Q_k \frac{\partial c_k}{\partial n} \right) \right]_w = (\rho v)_w \Delta$$

где

$$\begin{aligned} \Delta &= \left[ h^{(1)} - h_{\infty}^{(1)} + \Delta\Phi - \sum_{k=1}^{N_r} Q_k' (c_k - c_k^{(1)}) + \right. \\ &\quad \left. + R_A T \sum_{j=N_r+1}^N (c_j^* - c_j^{(1)}) m_j^{-1} \sum_j^T \right]_w = \\ &= \left[ h^{(1)} - h_{\infty}^{(1)} + \Delta\Phi - \sum_{k=1}^{N_r} Q_k' (c_k - c_k^{(1)}) + R_A T \sum_{k=1}^N m_k^{-1} \sum_k^T (c_k - c_k^{(1)}) \right]_w \end{aligned} \quad (2.6)$$



Здесь  $h_w^{(1)} - h_{-\infty}^{(1)}$  — теплота, необходимая для нагревания единицы массы материала тела от первоначальной температуры до температуры на поверхности тела (температуры фронта разрушения  $T_w$ ) с учетом всех возможных физико-химических превращений в материале тела до образования состава  $c_1^{(1)} \dots c_N^{(1)}$  ( $c_i^{(1)}$  ( $i = 1, \dots, N$ ) — концентрации компонент при подходе к фронту разрушения со стороны тела),  $\Delta_\Phi$  — теплота фазового перехода; последние две суммы в  $\Delta$  дают тепло гетерогенных реакций с учетом диффузионного термоэффекта.

Условий (2.5) не достаточно для определения единственного решения задачи. Поэтому в задачах термохимического разрушения необходимо кроме законов сохранения, условия непрерывности температуры и условия прилипания добавить еще одно дополнительное условие, которое должно вытекать из конкретного механизма разрушения. Например, в случае чистого испарения это может быть или условие равновесного испарения, или условие испарения с конечной скоростью. В случае разрушения теплозащитных материалов сложного химического состава недостающее условие может быть взято из эксперимента в виде кинетической кривой, связывающей массовую скорость разрушения,  $(\rho v)_w$  с температурой поверхности [12].

После решения задачи в такой постановке находится температура поверхности  $T_w$  и массовая скорость уноса  $(\rho v)_w$ .

3. Если не делать никаких предположений о характере химических реакций и свойствах коэффициентов переноса, то дальнейшее упрощение основной системы уравнений (п. 1) и граничных условий (п. 2) невозможно.

Однако, если все химические реакции в потоке, включая реакции ионизации, равновесны, можно существенно упростить основную систему уравнений движения и граничные условия.

При химическом равновесии  $N_r$  независимых уравнений диффузии компонент (1.2) заменяются условиями равновесия (условиями Гульдберга — Вааге для химических реакций и условиями Саха для реакций ионизации), которые в соответствии с записью реакций (1.15) будут

$$\prod_{j=N_r+1}^N \frac{x_j^{v_{ij}}}{x_i} = \frac{K_{pi}(T)}{p^{v_i}}, \quad v_i = \sum_{j=N_r+1}^N v_{ij} - 1 \quad (i = 1, \dots, N_r) \quad (3.1)$$

где функции  $K_{pi}(T)$ , называемые константами равновесия, заданы. На соотношения (3.1) можно смотреть как на алгебраические интегралы, заменяющие  $N_r$  независимых уравнений диффузии. Если к системе (3.1) добавить линейную систему уравнений

$$c_j + \sum_{k=1}^{N_r} v_{kj} \frac{m_j}{m_k} c_k = c_j^* \quad (j = N_r + 1, \dots, N - 1) \quad (3.2)$$

$$c(E) + \sum_{k=1}^{N_r} v(k, E) \frac{m(E)}{m_k} c_k = c^*(E) = 0$$

то можно найти состав, т. е.  $c_1, \dots, c_N$  или  $x_1, \dots, x_N$  как функцию  $p, T$  и  $c_j^*$  ( $j = N_r + 1, \dots, N$ ). Таким образом, в каждой точке химически равновесного потока расчет равновесного состава смеси не отличается от его расчета для закрытой системы. Однако при движении с учетом диффузии наряду с  $p$  и  $T$  будут меняться величины  $c_j^*$  ( $j = N_r + 1, \dots, N$ ), так как система (1.17), (1.16) при разных коэффициентах диффузии компонент

(при  $N_e > 2$ ) не допускает интегралов <sup>1</sup>

$$c_j^* = \text{const} \quad (j = N_r + 1, \dots, N)$$

Поэтому равновесный химический состав смеси с разными диффузионными свойствами компонент даже при отсутствии подачи дополнительных химических элементов в поток, например со стороны стенки, нельзя определить заранее как функцию только от  $p$  и  $T$ . Равновесный состав в таком потоке будет определяться давлением, температурой и концентрацией химических элементов  $c_j^*$  ( $j = N_r + 1, \dots, N$ ) как новых независимых переменных, меняющихся в потоке.

Расчет равновесного состава при наличии диффузии в общем случае необходимо производить параллельно с решением основной системы дифференциальных уравнений. Воспользуемся системой (1.16), (3.1) и (3.2) для упрощения записи уравнения притока тепла и уравнения энергии. Выразим входящие в уравнения (1.26), (1.30) производные от концентраций продуктов реакций через производные от  $p$ ,  $T$  и  $c_j^*$  ( $j = N_r + 1, \dots, N$ ), а диффузионные потоки этих продуктов — через градиенты от  $p$ ,  $T$  и диффузионные потоки элементов  $J_j^*$  ( $j = N_r + 1, \dots, N$ ).

Перейдем в системе (3.1) к массовым концентрациям  $c_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) и возьмем логарифмический дифференциал от каждого уравнения, далее заменим  $dc_j$  ( $j = N_r + 1, \dots, N$ ) через  $dc_j^*$  ( $j = N_r + 1, \dots, N$ ) и  $dc_k'$  ( $k = 1, \dots, N_r$ ) с помощью (1.17), тогда получим следующую систему совместных алгебраических уравнений для определения  $dc_k'$ :

$$\sum_{k=1}^{N_r} B_{ik} dc_k' = -\frac{m_i Q_i}{R_A m T} d \ln T + \frac{v_i}{m} d \ln p +$$

$$+ \sum_{j=N_r+1}^N \left( \frac{v_{ij}}{x_j} - v_i \right) dc_j^*, \quad c_i' = \frac{c_i}{m_i} \quad (i = 1, \dots, N_r) \quad (3.3)$$

где

$$B_{ik} = B_{ki} = \sum_{j=N_r+1}^N \frac{v_{ij} v_{kj}}{x_j} - v_i v_k + \frac{\delta_{ik}}{x_j} \quad (i, k = 1, \dots, N_r) \quad (3.4)$$

При этом использовались уравнения изохор Вант-Гофа

$$\frac{d \ln K_{pi}}{dT} = \frac{m_i Q_i}{R_A T^2} \quad (i = 1, \dots, N_r)$$

Решение линейной системы (3.3) сразу выписывается. Приведем здесь только необходимую для дальнейшего сумму (3.5)

$$\sum_{k=1}^{N_r} Q_k dc_k = \sum_{k=1}^{N_r} m_k Q_k dc_k' = -c_{pr} dT + B(v, mQ) dp + \sum_{j=N_r+1}^N B_j(v_j^*, mQ) dc_j^*$$

$$c_{pr} = -\frac{M^{(1)}}{R_A m T^2}, \quad B(v, m, Q) = -\frac{M^{(2)}}{mp}, \quad B_n(v_n^*, mQ) = -\frac{M^{(3)}}{m_n} \quad (3.6)$$

$$v_{ij}^* = -v_i + v_{ij}/x_j \quad (j = 1 + N_r, \dots, N)$$

В соотношениях (3.6) через  $M^{(s)}$  обозначено отношение определителей

$$M^{(s)} = \frac{\text{Det} \|\Psi_{kl}^{(s)}\|}{\text{Det} \|B_{ij}\|} \quad \left( \begin{array}{l} k, l = 0, \dots, N_r \\ i, j = 1, \dots, N_r; \quad s = 1, 2, 3. \end{array} \right) \quad (3.7)$$

$$\Psi_{00}^{(s)} = 0, \quad \Psi_{kl}^{(s)} = B_{kl} \quad (kl \neq 0; \quad s = 1, 2, 3)$$

<sup>1</sup> При одинаковых коэффициентах диффузии и при отсутствии подачи в поток новых химических элементов интегралы  $c_j^* = c_{j\infty}^* = \text{const}$  ( $j = N_r + 1, \dots, N$ ) будут иметь место.

$$\begin{aligned} \Psi_{0l}^{(1)} &= \Psi_{l0}^{(1)} = m_l Q_l \quad (l = 1, \dots, N_r) \\ \Psi_{0l}^{(2)} &= \Psi_{0l}^{(3)} = m_l Q_l, \quad \Psi_{l0}^{(2)} = v_l, \quad \Psi_{l0}^{(3)} = v_{ln}^* \quad (l = 1, \dots, N_r) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Дифференциалы концентраций остальных компонент найдутся из выражений

$$dc_j = dc_j^* + \sum_{k=1}^{N_r} v_{kj} \frac{m_j}{m_k} dc_k \quad (j = N_r + 1, \dots, N) \quad (3.9)$$

Перейдем к вычислению диффузионных потоков. Возьмем логарифмический градиент от условий равновесия (3.1) и подставим в них  $\nabla x_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) из соотношений (1.3), предварительно выразив с помощью (1.17) диффузионные потоки базисных компонент  $\mathbf{J}_j$  ( $j = N_r + 1, \dots, N$ ) через  $\mathbf{J}_j^*$  ( $j = N_r + 1, \dots, N$ ) и  $\mathbf{J}_j$  ( $j = 1, \dots, N_r$ ).

Тогда с учетом сохранения массы и заряда в реакциях (1.15)

$$e_i = - \sum_{j=N_r+1}^N v_{ij} e_j, \quad m_i = - \sum_{j=N_r+1}^N v_{ij} m_j \quad (i = 1, \dots, N_r)$$

получим систему линейных уравнений для потоков

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_i \quad (i = 1, \dots, N_r) \\ \sum_{k=1}^{N_r} A_{ik} \mathbf{J}_k' = \frac{m_i Q_i'}{R_A T} \nabla \ln T + \sum_{j=N_r+1}^N E_{ij} \mathbf{J}_j^* \end{aligned} \quad (3.10)$$

где

$$\begin{aligned} A_{ik} &= A_{ki} = \sum_{j=N_r+1}^N \sum_{l=N_r+1}^N \frac{v_{ij} \Delta_{il}}{x_j} (v_{kj} x_l - v_{kl} x_j) + \sum_{j=N_r+1}^N \sum_{l=1}^{N_r} v_{ij} v_{kl} \frac{x_l \Delta_{jl}}{x_j} + \\ &+ \sum_{j=N_r+1}^N (v_{ij} \Delta_{kj} + v_{kj} \Delta_{ij}) - \Delta_{ik} = \frac{1}{2} \sum_{j=N_r+1}^N \sum_{l=N_r+1}^N \Delta_{jl} \frac{(v_{kj} x_l - v_{kl} x_j)(v_{ij} x_l - v_{il} x_j)}{x_j x_l} + \\ &+ \sum_{j=N_r+1}^N \sum_{l=1}^{N_r} v_{ij} v_{kj} \frac{x_l}{x_j} \Delta_{jl} + \sum_{j=N_r+1}^N (v_{kj} \Delta_{ij} + v_{ij} \Delta_{kj}) - \Delta_{ik} \quad (i, k = 1, \dots, N_r; i \neq k) \end{aligned} \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} A_{ii} &= \sum_{k=1}^{N_r} \frac{x_k \Delta_{ik}}{x_i} + \frac{1}{2} \sum_{j=N_r+1}^N \sum_{l=N_r+1}^N \Delta_{jl} \frac{(v_{ij} x_l - v_{il} x_j)^2}{x_j x_l} + \\ &+ \sum_{j=N_r+1}^N \sum_{l=1}^{N_r} v_{ij}^2 \frac{x_l \Delta_{jl}}{x_j} + 2 \sum_{j=N_r+1}^N v_{ij} \Delta_{ij} - \Delta_{ii} = \frac{1}{2} \sum_{j=N_r+1}^N \sum_{l=N_r+1}^N \Delta_{jl} \times \\ &\times \frac{(v_{ij} x_l - v_{il} x_j)^2}{x_j x_l} + \sum_{j=N_r+1}^N \sum_{l=1, l \neq i}^{N_r} v_{ij}^2 \frac{x_l \Delta_{jl}}{x_j} + \sum_{j=N_r+1}^N \Delta_{ij} \frac{(x_j + v_{ij} x_i)^2}{x_i x_j} + \\ &+ \sum_{k=1, k \neq i}^{N_r} \frac{x_k \Delta_{ik}}{x_i} \quad (i = 1, \dots, N_r) \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} E_{ij} &= \Delta_{ij} + \sum_{k=1}^{N_r} \frac{x_k v_{ij} \Delta_{ik}}{x_j} - \sum_{l=1+N_r}^N v_{il} \Delta_{jl} \\ &(i = 1, \dots, N_r; j = N_r + 1, \dots, N) \end{aligned} \quad (3.13)$$

Интересно отметить, что при химически равновесном течении с учетом бародиффузии выражения для диффузионных потоков продуктов реакций  $J_i$  ( $i = 1, \dots, N_r$ ), как следует из системы (3.10), не содержат явно градиента давления. Если эффектом бародиффузии пренебречь, то в (3.10) справа появится слагаемое, пропорциональное  $\nabla p$ .

Решение системы (3.10) опять выписывать не будем, а приведем сразу выражение для суммы

$$\sum_{k=1}^{N_r} Q_k' \mathbf{J}_k = \sum_{k=1}^{N_r} m_k Q_k' \mathbf{J}_k' = -\lambda_r \nabla T + \sum_{j=N_r+1}^N A_j(E_j, mQ') \mathbf{J}_j' \quad (3.14)$$

$$\lambda_r = -\frac{K^{(1)}}{R_A T^2}, \quad A_n(E_n, mQ') = -K^{(2)} \quad (3.15)$$

В соотношениях (3.15), а также в дальнейшем (соотношения (3.23)) через  $K^{(s)}$  обозначено отношение определителей

$$K^{(s)} = \frac{\text{Det} \|\pi_{kl}^{(s)}\|}{\text{Det} \|A_{ij}\|} \quad \left( \begin{array}{l} k, l = 0, \dots, N_r \\ i, j = 1, \dots, N_r; \quad s = 1, \dots, 4 \end{array} \right) \quad (3.16)$$

$$\pi_{00}^{(s)} = 0, \quad \pi_{kl}^{(s)} = A_{kl} \quad (kl \neq 0, \quad s = 1, \dots, 4)$$

$$\pi_{0l}^{(2)} = \pi_{0l}^{(1)} = \pi_{l0}^{(1)} = m_l Q_l', \quad \pi_{l0}^{(2)} = E_{ln} \quad (l = 1, \dots, N_r)$$

Уравнение притока тепла (1.26) с учетом (3.5), (3.14) и (1.16) можно представить для химически равновесных течений в следующем окончательном виде:

$$\rho c_p^{eff} \frac{dT}{dt} = [1 + \rho B(v, mQ)] \frac{dp}{dt} + \text{div} \left\{ \lambda_{eff} \nabla T + \sum_{t=N_r+1}^N [A_t(E_t, mQ') + R_A T \Sigma_j^T] \mathbf{J}_j' \right\} - \sum_{j=N_r+1}^N [\nabla h_j \mathbf{J}_j^* + B_j(v_j^*, mQ) \text{div} \mathbf{J}_j^*] + \Phi \quad (3.17)$$

$$c_p^{eff} = c_p + c_{pr}, \quad \lambda_{eff} = \lambda + \lambda_r \quad (3.18)$$

Здесь  $c_p^{eff}$  — эффективная теплоемкость,  $\lambda_{eff}$  — эффективный коэффициент теплопроводности. Уравнение энергии (1.29) с учетом (3.14) будет иметь вид

$$\rho \frac{dH}{dt} + D_{eff} = \frac{\partial p}{\partial t} + \text{div} \left\{ \lambda_{eff} \nabla T + \sum_{j=N_r+1}^N [A_j(E_j, mQ') + R_A T \Sigma_j^T] \mathbf{J}_j' + \tau \mathbf{v} \right\}$$

или вводя в правую часть  $\nabla H$  вместо  $\nabla T$  согласно уравнению

$$\begin{aligned} \nabla H &= c_p \nabla T - \sum_{k=1}^{N_r} Q_k \nabla c_k + \nabla \left( \frac{\mathbf{v}^2}{2} \right) + \sum_{j=N_r+1}^N (c_{j\infty}^* - c_j^*) \nabla h = \\ &= c_p^{eff} \nabla T - B(v, mQ) \nabla p - \sum_{j=N_r+1}^N B_j(v_j^*, mQ) \nabla c_j^* + \nabla \left( \frac{\mathbf{v}^2}{2} \right) + \\ &\quad + \sum_{j=N_r+1}^N (c_{j\infty}^* - c_j) \nabla h_j \end{aligned} \quad (3.20)$$

получим окончательно

$$\rho \frac{dH}{dt} + D_{eff} = \frac{\partial p}{\partial t} + \text{div} \left\{ \frac{\mu}{\sigma_{eff}} \left[ \nabla H + \frac{\sigma_{eff}}{\mu} \tau \mathbf{v} - \nabla \left( \frac{\mathbf{v}^2}{2} \right) \right] + B(v, mQ) \nabla p + \right.$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{j=N_r+1}^N (c_j^* - c_{j\infty}^*) \nabla h_j + \sum_{j=N_r+1}^N [A_j(E_j, mQ') + R_A T \Sigma_j^T] \frac{\sigma_{eff}}{\mu} \mathbf{J}_j^{*'} + \\
 & + \sum_{j=N_r+1}^N B_j(v_j^*, mQ) \nabla c_j^* \}, \quad \sigma_{eff} = \frac{\mu c_p^{eff}}{\lambda_{eff}} \quad (3.21)
 \end{aligned}$$

где  $\sigma_{eff}$  — эффективное число Прандтля, построенное обычным образом по эффективной теплоемкости и эффективному коэффициенту теплопроводности. Необходимая для замыкания системы уравнений связь между  $\nabla c_j^*$  и  $\mathbf{J}_j^*$  ( $j = N_r + 1, \dots, N$ ) получится из соотношений (1.18), если в них исключить диффузионные потоки  $\mathbf{J}_i$  ( $i = 1, \dots, N_r$ ), определенные из системы (3.10)

$$\begin{aligned}
 \nabla c_j^* = & - \mathbf{J}_j^* m^{-1} \sum_{k=1}^N x_k \Delta_{jk} + A_j(d_j, mQ') \nabla T + \sum_{l=N_r+1}^N [b_{jl} + A_{jl}(d_j, E_l)] \mathbf{J}_l^{*'} - \\
 & - K_{Tj}^{*(c)} \nabla \ln T - K_{pj}^{*(c)} \nabla \ln p. \quad (3.22)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 A_{mn}(d_m, E_n) = & - K^{(3)}, \quad A_m(d_m, mQ') = - K^{(4)} / R_A T^2 \quad (m=N_r+1, \dots, N) \quad (3.23) \\
 \pi_{0l}^{(3)} = & \pi_{0l}^{(4)} = d_{ml}, \quad \pi_{i0}^{(3)} = E_{in}, \quad \pi_{i0}^{(4)} = m_i Q_i' \quad (l = 1, \dots, N_r)
 \end{aligned}$$

Таким образом, в случае химически равновесного течения многокомпонентной смеси газов с разными диффузионными свойствами компонент при наличии ионизации приходим к основной системе  $N + 2 N_e + 6$  уравнений (1.1), (1.7), (1.14) (1.16), (3.1), (3.22), (3.2) и (3.21) или (3.17) для  $N$  концентраций,  $N_e$  диффузионных потоков элементов,  $N_e$  концентраций элементов, плотности, трех компонент скорости, давления, функции  $H$  или температуры. Диффузионные потоки компонент исключаются из непосредственного решения задачи. Они могут быть вычислены из системы (1.17) и (3.10) после решения задачи.

После решения задачи могут быть также найдены источники масс за счет равновесных реакций  $w_i$  ( $i = 1, \dots, N_r$ ) из уравнений диффузии компонент.

Из приведенной выше замкнутой системы уравнений Навье — Стокса при больших числа Рейнольдса обычным способом можно получить систему уравнений пограничного слоя. Приведем из этой системы здесь только уравнение энергии для плоского случая

$$\begin{aligned}
 \rho \frac{dH}{dt} + D_{eff} = & \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \frac{\mu}{\sigma_{eff}} \left[ \frac{\partial H}{\partial y} + (\sigma_{eff} - 1) \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{u^2}{2} \right) + \sum_{j=N_r+1}^N (c_j^* - c_{j\infty}^*) \frac{\partial h_j}{\partial y} \right] + \right. \\
 & \left. + \sum_{j=N_r+1}^N [A_j(E_j, mQ') + R_A T \Sigma_j^T] J_{jy}^{*'} + \frac{\mu}{\sigma_{eff}} \sum_{j=N_r+1}^N B_j(v_j^*, mQ) \frac{\partial c_j^*}{\partial y} \right\} \quad (3.24) \\
 D_{eff} = & \sum_{j=N_r+1}^N \left\{ \rho \frac{d}{dt} [(c_j^* - c_{je}^*) h_j] + \frac{\partial}{\partial y} (h_j J_{jy}^*) \right\} = \sum_{j=N_r+1}^N \left[ (c_j^* - c_{je}^*) \rho \frac{dh_j}{dy} + \frac{\partial h_j}{\partial y} J_{jy}^* \right]
 \end{aligned}$$

где  $y$  — координатная ось, направленная по нормали к поверхности тела,  $J_{jy}^{*'} = (J_j^{*'} \cdot \mathbf{y}^0)$ . Индексом  $e$  обозначены величины на внешней границе пограничного слоя. В соотношениях (3.22) все вектора следует заменить их проекциями на ось  $y$  и опустить член с бародиффузией, если  $K_{pj}^{*(c)} \sim 1$ .

4. Граничные условия для химически равновесных течений с равновесными условиями на непроницаемой стенке остаются в виде (2.1) и (2.2),

за исключением условий

$$(J_{in})_w = r_i \quad (i=1, \dots, N_r)$$

которые должны быть заменены условиями равновесия (3.1).

После решения задачи с такими граничными условиями напряжение трения найдется по обычной формуле, а тепловой поток к стенке будет определяться из выражения

$$\begin{aligned} - (J_{qn})_w &= \left( \lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial n} \right)_w = \left\{ \frac{\lambda_{eff}}{c_p^{*eff}} \left[ \frac{\partial H}{\partial n} + B(v, mQ) \frac{\partial p}{\partial n} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_{j=N_r+1}^N B_j(v_j^*, mQ) \frac{\partial c_j^*}{\partial n} \right] \right\}_w \quad c_p^{*eff} = c_p^* + c_{pr} \end{aligned} \quad (4.1)$$

Из соотношений (3.22) на стенке получаем

$$\frac{\partial c_j^*}{\partial n} = \left[ A_j(d_j, mQ') - \frac{K_{Tj}^{*(c)}}{T} \right] \frac{\partial T}{\partial n} - \frac{K_{Pj}^{*(c)}}{P} \frac{\partial p}{\partial n} \quad (4.2)$$

Тогда выражению (4.1) можно придать еще следующий вид:

$$\begin{aligned} (-J_{qn})_w &= \left\{ \frac{\lambda_{eff}}{(c_p^{**})_{eff}} \left[ \frac{\partial H}{\partial n} + (B(v, mQ) - \frac{1}{P}) \times \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \times \sum_{j=N_r+1}^N B_j(v_j^*, mQ) K_{Pj}^{*(c)} \frac{\partial p}{\partial n} \right] \right\}_w \end{aligned} \quad (4.3)$$

где

$$(c_p^{**})_{eff} = c_p^{*eff} - \sum_{j=N_r+1}^N B_j(v_j^*, mQ) \left[ A_j(d_j, mQ') - \frac{K_{Tj}^{*(c)}}{T} \right] \quad (4.4)$$

Важно отметить, что при разных коэффициентах диффузии компонент, несмотря на то что диффузионные потоки элементов на стенке равны нулю (см. (2.2)), градиенты концентраций элементов по нормали к поверхности на ней отличны от нуля и пропорциональны градиенту температуры (см. (4.2)). При одинаковых коэффициентах диффузии все величины (см. п. 5)

$$A_j(d_j, mQ) = 0 \quad (j = N_r + 1, \dots, N)$$

В приближении пограничного слоя будем иметь

$$- (J_q)_w = \left( \frac{\lambda_{eff}}{(c_p^{**})_{eff}} \frac{\partial H}{\partial n} \right)_w \quad (4.5)$$

В случае термохимически разрушающейся стенки при наличии химического равновесия уравнения сохранения продуктов реакций на стенке следует заменить на соотношения (3.1). Уравнение баланса энергии примет вид

$$\left( \lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial n} \right)_w = (\rho v)_w \Delta \quad (4.6)$$

или с учетом (3.20), (3.22)

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\lambda_{eff}}{(c_p^{**})_{eff}} \right]_w \left[ \frac{\partial H}{\partial n} + B(v, mQ) \frac{\partial p}{\partial n} - \sum_{j=N_r+1}^N J_{jy}^{*'} \left\{ \frac{m_j}{m} B_j(v, mQ) - \right. \right. \\ \left. \left. - \sum_{l=N_r+1}^N B_l(v^*, mQ) [b_{lj} + A_{lj}(d_l, E_j)] \right\} \right]_w = (\rho v)_w \Delta \end{aligned}$$

ИЛИ

$$\left[ \frac{\lambda_{eff}}{(c_p^{**})_{eff}} \right]_w \left[ \frac{\partial H}{\partial n} + B(v, mQ) \frac{\partial p}{\partial n} \right]_w = (\rho v)_w \Delta - \left[ \frac{\lambda_{eff}}{(c_p^{**})_{eff}} \right]_w \sum_{j=N_r+1}^N \times$$

$$\times \frac{c_{jw}^* - c_j^{*(1)}}{m_j} \left\{ \frac{m_j}{m} B_j(v, mQ) - \sum_{l=N_r+1}^N B_l(v, mQ) [b_{lj} + A_{lj}(d_l, E_j)] \right\}_w \quad (4.7)$$

В приближении пограничного слоя в (4.7) следует опустить член с производной по давлению.

5. Рассмотрим в качестве примера тройную смесь, состоящую из атомов (A), ионов (I) и электронов (E), в которой происходит одна равновесная реакция ионизации

$$I = A - E$$

Для этого случая из соответствующих формул предыдущих пунктов находим ( $x = x(I)$ )

$$c^*(E) = 0, \quad c^*(A) = 1, \quad J^*(E) = J^*(A) = 0$$

$$x(A) = 1 - 2x, \quad x(E) = x(I) = x, \quad c(A) = (1 - 2x)(1 - x)^{-1}$$

$$e(I) = e, \quad e(E) = \bar{e} - e, \quad e(A) = 0, \quad m = m(A)(1 - x)$$

$$e^{**}(E) = -\frac{1}{2e} \left( \frac{1}{x} + \frac{m(I) - m(E)}{m} \right), \quad e^{**}(I) = \frac{1}{2e} \left( \frac{1}{x} + \frac{m(E) - m(I)}{m} \right)$$

$$e^{**}(A) = \frac{m(E) - m(I)}{2me}, \quad K_p^{(c)}(A) = -\frac{1}{2} \frac{x(1 - 2x)}{(1 - x)^3}$$

$$K_p^{(c)}(I) = \frac{m(I)x(1 - 2x)}{2m(A)(1 - x)^3}, \quad K_p^{(c)}(E) = \frac{m(E)x(1 - 2x)}{m(A)(1 - x)^3}$$

$$K_p^{*(c)}(A) = K_p^{*(c)}(E) = 0, \quad K_T^{(c)}(A) = \frac{x}{2(1 - x)^2} (\Sigma^T(I) + \Sigma^T(E))$$

$$K_T^{(c)}(I) = -\frac{c(I)}{2(1 - 2x)} (\Sigma^T(I) + \Sigma^T(E)) + \frac{c(I)}{c(A)} K_T^{(c)}(A)$$

$$K_T^{(c)}(E) = -\frac{c(E)}{2(1 - 2x)} (\Sigma^T(I) + \Sigma^T(A)) + \frac{c(E)}{c(A)} K_T^{(c)}(A)$$

$$K_T^{*(c)}(A) = K_T^{*(c)}(E) = 0, \quad \Delta^{(c)}(A, A) = \Delta(A, A) = \frac{x(\Delta(I, A) + \Delta(E, A))}{2(1 - x)}$$

$$\Delta^{(c)}(E, E) = \Delta(E, E) + \Delta(I, E) + \frac{(1 - 2x)^2 \Delta(A, E)}{2x(1 - x)}$$

$$\Delta^{(c)}(I, I) = \Delta(I, I) + \Delta(E, I) + \frac{(1 - 2x)^2 \Delta(A, I)}{2x(1 - x)}$$

$$\Delta^{(c)}(A, I) = \frac{\Delta(A, I)}{2(1 - x)}, \quad \Delta^{(c)}(A, E) = \frac{\Delta(A, E)}{2(1 - x)}, \quad \Delta^{(c)}(I, A) = \frac{\Delta(I, A) + \Delta(E, A)}{2(1 - x)}$$

$$\Delta^{(c)}(I, E) = \frac{\Delta(A, E)}{2x(x - 1)}, \quad \Delta^{(c)}(E, I) = \frac{\Delta(A, I)}{2x(x - 1)}$$

$$\Delta^{(c)}(E, A) = \frac{\Delta(E, A) + \Delta(I, A)}{2(1 - x)}, \quad \Delta^{*(c)}(A, I) = \Delta^{(c)}(A, I) - \Delta^{(c)}(A, A) + \Delta^{(c)}(A, E)$$

$$\Delta^{*(c)}(I, I) = \Delta^{(c)}(I, I) - \Delta^{(c)}(I, A) + \Delta^{(c)}(I, E), \quad \Delta^{*(c)}(E, I) =$$

$$= \Delta^{(c)}(E, I) - \Delta^{(c)}(E, A) + \Delta^{(c)}(E, E), \quad d(A, I) = d(E, I) = 0$$

$$b(A, A) = \frac{(1 - 2x)\Delta(A, A) + x(\Delta(I, A) + \Delta(E, A))}{1 - x}, \quad b(E, A) = b(A, E) = 0$$

$$b(E, E) = \frac{m(E)}{m} [x(\Delta(E, E) + \Delta(I, E)) + (1 - 2x)\Delta(A, E)]$$

$$B(I, I) = \frac{2(1 - x)^2}{x(1 - 2x)}, \quad c_{pr} = \frac{x(1 - 2x)[m(I)Q]^2}{(1 - x)^3 2m(A)R_A T^2}$$

$$Q = Q(I), \quad B(v, mQ) = \frac{x(2x - 1)m(I)Q}{(1 - x)^3 2pm(A)}$$

$$\begin{aligned}
B(A, \nu^*(A), mQ) &= \frac{xm(I)Q}{(1-x)m(A)}, \quad B(E, \nu^*(E), mQ) = \frac{x(2x-1)m(I)Q}{2(1-x)m(E)} \\
A(I, I) &= \frac{(1-x)^2(\Delta(A, E) + \Delta(I, A))}{x(1-2x)}, \quad A_{jl} = 0 \quad (j, l = A, E) \\
E(I, A) &= \frac{1-x}{1-2x}[\Delta(A, I) + \Delta(A, E)], \quad E(I, E) = \frac{(x-1)\Delta(E, A)}{x} \\
A(A, E(A), mQ') &= \frac{xm(I)Q'}{1-x}, \quad A(E, E(E), mQ') = \frac{(2x-1)\Delta(E, A)m(I)Q'}{(1-x)[\Delta(A, E) + \Delta(I, A)]} \\
Q' &= Q'(I), \quad A(A, d(A), mQ') = A(E, d(E), mQ') = 0 \\
\lambda_r &= \frac{x(1-2x)[m(I)Q']^2}{(1-x)^2 R_A T^2 [\Delta(A, E) + \Delta(I, A)]}
\end{aligned}$$

Как видно, диффузионные свойства в такой смеси можно описать одним эффективным амбиполярным коэффициентом диффузии (см. также [7])

$$\begin{aligned}
D^{(a)}(A) = D^{(a)}(I) = D^{(a)}(E) = D^{(a)} &= \frac{2}{n(\Delta(A, E) + \Delta(A, I))} = \frac{2D(A, E)D(A, I)}{D(A, I) + D(A, E)} \approx \\
&\approx 2D(A, I)
\end{aligned}$$

Число Прандтля,  $\sigma_r$ , построенное по  $C_{pr}$  и  $\lambda_r$ , будет

$$\sigma_r = \frac{\mu c_{pr}}{\lambda_r} = \left( \frac{Q}{Q'} \right)^2 S^{(a)} \approx S^{(a)}, \quad S^{(a)} = \frac{\mu}{\rho D^{(a)}}, \quad L^{(a)} = \frac{\sigma_r}{S^{(a)}}$$

Таким образом, число Льюиса — Семенова  $L^{(a)}$  при максимальном развитии реакции ионизации близко к единице.

Рассмотренный случай является единственным, когда диффузионные свойства всех компонент описываются одним коэффициентом диффузии [7]. Для ионизованных смесей, состоящих из четырех и более компонент, (если  $N_e > 2$ ), концентрации элементов уже не будут постоянными в потоке, а будут искомыми функциями.

#### Замечания.

1. Известно, что для смесей ионизованных газов иногда необходимо использовать высшие приближения<sup>1</sup> при вычислении коэффициентов переноса по теории Чепмена — Энскога [13].

Многокомпонентные коэффициенты диффузии во втором приближении могут отличаться от своих значений в первом приближении до 20%, и это второе приближение вполне удовлетворительно описывает диффузию для произвольной степени ионизации [13]. Коэффициенты же термодиффузии необходимо вычислять в четвертом приближении. Для приближений выше первого коэффициенты сопротивления  $a_{ij}$  уже не могут быть заменены на  $D_{ij}^{-1}(1)$ , а должны вычисляться известным, но сложным образом через многокомпонентные коэффициенты диффузии  $D_{ij}$  [8]. В этом случае коэффициенты уже не будут обладать свойством  $a_{ij} = a_{ji}$  ( $i, j = 1, \dots, N$ ), хотя структурная форма уравнений (1.3), (1.5) и остается неизменной<sup>2</sup>. В этом случае приведенные выше рассуждения можно повторить, но при этом нельзя будет пользоваться условием симметрии для коэффициентов  $a_{ij}$ . Окончательные результаты станут сложнее. Однако ввиду некоторой неопределенности в сечениях столкновений (например, ион-атомное взаимодействие) и сравнительно неплохой точности первого приближения в некоторых случаях можно полагать для простоты<sup>3</sup>  $a_{ij} = D_{ij}^{-3}(1)$ . Интересно, конечно, оценить

<sup>1</sup> Т. е. учитывать большее число членов в рядах разложения по полиномам Сонина возмущенной части функции распределения.

<sup>2</sup> Доказательство неизменности структуры соотношений (1.3) и (1.5) можно получить и с помощью методов термодинамики необратимых процессов, если пренебречь влиянием вязкого переноса импульса, малым при достаточно больших числах Рейнольдса.

<sup>3</sup> Для смеси нейтральных компонент первое приближение для  $D_{ij}$  является вполне удовлетворительным.



влияние этого допущения на характеристики пограничного слоя. Такая оценка будет связана с большой вычислительной работой даже для простейших задач теории пограничного слоя. Учет высших приближений для коэффициента теплопроводности не меняет структурной формулы для полного потока тепла  $J_q$ , но меняет коэффициенты в члене, связанном с диффузионным термоэффектом. Однако так как этот эффект мал даже для ионизованных смесей [13], то учет высших приближений отразится только непосредственно на самом коэффициенте теплопроводности, который для ионизованных смесей иногда нужно вычислять до четвертого приближения включительно [13].

Второе приближение для коэффициента вязкости вполне удовлетворительно описывает вязкость для смесей ионизованных газов [13].

2. В недавно опубликованных работах [14, 15] рассматривалась постановка задачи о химически равновесном течении многокомпонентного ионизованного воздуха с учетом разных коэффициентов диффузии компонент в рамках уравнений пограничного слоя. При этом в исходных соотношениях Стефана-Максвелла (уравнениях переноса) был упущен член, пропорциональный напряженности электрического поля, возникающего за счет разделения заряженных компонент (электронов и ионов). Поэтому уравнения переноса в этих работах не совпадают с уравнениями (1.3) данной работы. Неучет этого поля приводит к свободной (не амбиполярной) диффузии электронов к холодной стенке и к накоплению в потоке значительных объемных зарядов, т. е. к нарушению условия квазинейтральности.

При вычислении тепловых и диффузионных потоков авторы не замечают, что равновесный состав в пограничном слое будет зависеть не только от  $p$  и  $T$ , но и от концентраций химических элементов, как новых независимых переменных, меняющихся в потоке. Поэтому формулы для  $c_p^{eff}$  и  $\lambda_{eff}$ , используемые в работах [14, 15], другие.

Уравнение энергии, которым авторы [14, 15] пользуются в рассматриваемых ими случаях, не совпадает с уравнением (3.24), так как в работах [14, 15] не было учтено явление диффузии химических элементов.

Поступила 29 VII 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С е д о в Л. И. Об общем виде уравнений кинетики химических реакций в газах. Докл. АН СССР, 1948, т. 60, № 1.
2. Щ е н н и к о в В. В. Расчет ламинарного пограничного слоя у сублимирующей поверхности. Ж. вычислит. матем. и матем. физ., 1961, т. 1, № 5.
3. H o s h i z a k i H. Heat transfer in planetary atmospheres at super-satellite speeds. A R S Journal, 1962, vol. 32, No. 10.
4. P a l l o n e A. V a n T a s s e l l W. Stagnation point heat transfer for air in the ionization regime. A R S Journal, 1962, vol. 32, No. 3.
5. F a u J. A., K e m p N. H. Theory of stagnation-point heat transfer in a partially ionized diatomic gas. A I A A Journal, 1963, vol. 1, № 12. (Рус. перев.: Теория теплоотдачи в точке торможения в частично ионизованном двухатомном газе. Механика. Период. сб. перев. иностр. статей, 1964, № 1.)
6. Т и р с к и й Г. А. Метод последовательных приближений для интегрирования уравнений ламинарного многокомпонентного пограничного слоя с химическими реакциями, включая реакции ионизации. Отчет НИИМ МГУ, 1969, № 1016.
7. С у с л о в О. Н., Т и р с к и й Г. А. Определение, свойства и вычисление эффективных амбиполярных коэффициентов диффузии в ламинарном ионизованном многокомпонентном пограничном слое. ПМТФ, 1970, № 4.
8. Г и р ш ф е л ь д е р Дж., К е р т и с с Ч., Б е р д Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
9. Ж д а н о в В. М. Явления переноса в частично ионизованном газе. ПММ, 1962, т. 26, вып. 2.
10. П р и г о ж и н И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
11. Т и р с к и й Г. А. Условия на поверхностях сильного разрыва в многокомпонентных смесях. ПММ, 1961, т. 25, вып. 2.
12. О в с я н н и к о в В. М., Т и р с к и й Г. А. Разрушение осесимметричного тела вращения из материала сложного химического состава в потоке частично ионизованного воздуха. Изв. АН СССР, МЖГ, 1968, № 5.
13. D e v o t o R. S. Transport properties of ionized monotonic gases. Phys. Fluids, 1966, vol. 9, No. 6.
14. А в д у е в с к и й В. С., Г л е б о в Г. А. Теплообмен в передней критической точке неразрушаемого тела, омываемого потоком частично ионизованного воздуха. Инж.-физ. ж., 1970, т. 18, № 2.
15. А в д у е в с к и й В. С., Г л е б о в Г. А. Теплообмен в окрестности критической точки на проницаемой поверхности. Инж.-физ. ж., 1970, т. 18, № 5.