Б. В. АЛЕКСЕЕВ, А. М. ГРИШИН

Физическая газодинамика реагирующих сред

ГРЕЧЕСКИЕ БУКВЫ

n,τ – проекции на нормаль и касательную к поверхности соответственно

e – внешняя граница пограничного слоя.

$*$ – характерное значение параметров.

s – за ударной волной; условия в твердом теле.

∞ – условия на бесконечно удаленной границе или в невозмущенном потоке.

w – условия на теле.

α – соответствует молекулам сорта α смеси.

ν – параметры излучения с частотой ν.

0 – начальные значения или условия торможения.

x,y,z – проекции на оси координат.

λ – теплопроводность; длина волны.

γ – показатель адиабаты.

ω – линейная скорость разрушения.

ξ,η – переменные Дородницына.

α – коэффициент теплообмена; коэффициент ионизации; коэффициент наклона касательной к телу по отношению к оси симметрии.

ν – частота колебаний; стехиометрические коэффициенты.

μ – химический потенциал.

η – динамическая вязкость; глубина превращения.

τ_{ij} – компоненты тензора напряжения.

β_ν – спектральный коэффициент рассеяния.

σ – постоянная Стефана–Больцмана; угол наклона касательной к ударной волне по отношению к оси симметрии.

Ω – направление распространения излучения; параметр вихревого взаимодействия.

$\vartheta=T/T_*$ – безразмерная температура.

χ – параметр гиперзвукового взаимодействия.

β – коэффициент массоотдачи.

ρ – плотность.

τ – время релаксации; характерное время.

δ_* – толщина вытеснения.

ψ – функция тока; переменная Лагранжа.

δ – толщина пограничного слоя; критерий Франк-Каменецкого

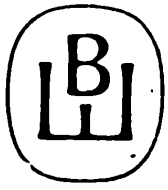
ИНДЕКСЫ НИЖНИЕ

Б. В. АЛЕКСЕЕВ, А. М. ГРИШИН

Шапиро 14.06.85

Физическая газодинамика реагирующих сред

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для студентов механико-математических и физических специальностей высших учебных заведений



Москва «Высшая школа» 1985

ББК 22.365
А 47
УДК 533.6

Рецензенты:

кафедра физической кинетики Новосибирского государственного университета им. Ленинского комсомола; проф. Ю. И. Яламов (Московский ордена Трудового Красного Знамени областной педагогический институт им. Н. К. Крупской).

Алексеев Б. В., Гришин А. М.

А 47 Физическая газодинамика реагирующих сред: Учеб. пособие для студентов механико-математических и физических специальностей вузов. — М.: Высш. шк., 1985. — 464 с., ил.

В пер.: 1 р. 10 к.

В пособии системно излагаются основы механики реагирующих газов (аэротермохимии). Наряду с вопросами теории молекулярных процессов переноса в газовой и конденсированной фазах рассматриваются сопряженные задачи механики реагирующих газов и приводятся примеры использования этих фундаментальных понятий в теории горения, физической газовой динамике, теории многокомпонентного пограничного слоя и в теории вязкого ударного слоя.

А $\frac{1703040000-130}{001(01)-85}$ 69—85

ББК 22.365
533

© Издательство «Высшая школа», 1985

ПРЕДИСЛОВИЕ

В документах декабрьского (1983 г.) Пленума ЦК КПСС отмечалось: «Многое будет зависеть от того, как мы мобилизуем на ускорение научно-технического прогресса коллективы предприятий, научно-исследовательских и конструкторских организаций, инженерно-технические и научные кадры. Это задача первостепенной важности».

Для внедрения в технику новых технологических процессов и разработки новых аппаратов необходимо уметь прогнозировать поведение материалов и веществ в условиях повышенных температур, давлений и скоростей. В связи с этим за последние годы на стыке наук, таких, как, например, кинетическая теория газов, химическая кинетика, газовая динамика, сложилась новая наука — механика реагирующих газов (другое употребляющееся название — аэротермохимия), занимающаяся изучением течений газов в условиях повышенных температур, при которых оказывается необходимым учет физико-химических процессов, приводящих к изменению состава газа и внутреннего состояния его атомов и молекул.

Развитие аэротермохимии стимулировали проблемы, возникающие в современной технике, в частности проблема тепловой защиты аппаратов, работающих при весьма высоких температурах. Действительно, при входе летательных аппаратов в атмосферу температура за ударной волной на внешней границе пограничного слоя достигает 10 000 К и более. В этом случае эффективная тепловая защита может быть осуществлена только при условии частичного разрушения материала поверхности. Процесс абляции вещества теплозащитного покрытия оказывается весьма сложным. Этот процесс может быть связан с оплавлением и с испарением жидкой пленки, сублимацией, поверхностным горением, механической и тепловой эрозией обтекаемой поверхности. Строгая математическая постановка упомянутых задач приводит к необходимости решать нелинейные уравнения гиперзвукового пограничного слоя или вязкого ударного слоя с краевыми условиями на подвижных поверхностях, которых, вообще говоря, может быть несколько.

При высоких температурах в газе происходят такие процессы, как возбуждение вращательных и колебательных степеней свободы молекул, химические реакции, возбужде-

ние электронных уровней атомов, ионизация, излучение и поглощение лучистой энергии.

Таким образом, исследователь, работающий в области аэротермохимии, должен быть специалистом не только в газовой динамике, но и ориентироваться в смежных областях знаний, например, химической кинетике, кинетической теории газов, теории излучения и т. д.

В предлагаемой книге изложены те разделы физики, которые входят необходимой составной частью в механику реагирующих газов.

Как и в механике сплошных сред, в аэротермохимии существуют два пути вывода основных уравнений аэротермохимии: феноменологический и кинетический. Мы будем в основном использовать кинетический подход, так как при использовании первого пути неизбежно приходится привлекать сведения из кинетической теории газов, т. е. последовательно первый подход никогда не удается реализовать.

Материал книги условно можно разбить на две части. В первой из них (гл. 1—4) изложены основы процессов молекулярного переноса и излучения в газах, а во второй (гл. 5—7) даны основные уравнения аэротермохимии, сведения из теории процессов переноса в реагирующем пористом твердом теле и приложения этих фундаментальных понятий к теории горения, физической газовой динамики, теории многокомпонентного пограничного слоя и вязкого ударного слоя.

В настоящее время в аэротермохимии, как и в любой другой научной дисциплине, наблюдаются две тенденции развития. Первая из них связана с использованием относительно простых по структуре уравнений и граничных условий (математических моделей процесса) и наиболее полном учете пространственных эффектов явления. В рамках второго направления рассматриваются достаточно сложные математические модели, которые наиболее полно описывают физические процессы исследуемого явления, и в то же время используются допущения об одномерности или двумерности этого явления. Одновременный учет трехмерности и реальных физических процессов явлений аэротермохимии затруднителен из-за ограниченности возможностей современных электронно-вычислительных машин.

В данном учебном пособии основное внимание уделено физической полноте и корректности используемых в аэротермохимии математических моделей. С этой целью в книге дано понятие о сопряженных задачах механики реагирую-

щих газов и приведены некоторые конкретные постановки сопряженных задач, что позволяет наиболее полно учесть взаимное влияние реагирующего потока и обтекаемого тела друг на друга.

Библиография никоим образом не претендует на полноту. Ссылки даны только на книги и наиболее важные работы, опубликованные в периодической печати, хотя в тексте книги и упоминаются фамилии авторов тех или иных постановок задач и результаты их анализа. Сколько-нибудь подробный обзор литературы по каждому из разделов намного бы увеличил объем книги.

Авторы благодарят сотрудников кафедры физической механики Томского университета доц. А. Н. Субботина и ст. науч. сотр. В. Д. Гольдина, а также рецензентов книги акад. Н. Н. Яненко, д-ра физ.-мат. наук В. М. Фомина и проф. Ю. И. Яламова за обсуждение работы и ценные замечания.

Авторы

Глава 1. КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

§ 1.1. Фазовая точка, фазовая траектория, фазовое пространство. Понятие о функции распределения

Механика жидкости и газа, изучающая течения жидкостей и газов, основана на понятии *сплошной среды*. Это означает, что физическое пространство здесь считают непрерывным образом заполненным частицами жидкости (газа), а тот факт, что любое вещество состоит из молекул, а последние — из атомов, игнорируют.

В кинетической теории газов, напротив, считают, что газ представляет собой совокупность частиц (молекул, атомов, ионов).

В этой теории часто используют допущение, что газ является одноатомным, и, таким образом, не учитывают внутренней структуры молекул. В рамках такого допущения молекулу заменяют эквивалентным по массе шаром, который, как известно из классической механики, может иметь три поступательные степени свободы. Если газ двухатомный, то его молекулу можно схематически представить в виде «гантели». В этом случае молекула имеет пять степеней свободы (три поступательные и две вращательные — за счет вращения относительно двух взаимно ортогональных осей, проходящих через центр масс).

Рассмотрим динамическое поведение системы одноатомных молекул. Допустим, что силы, действующие на систему молекул, консервативны, а связи отсутствуют. Тогда, как известно из классической механики, движение системы, имеющей n степеней свободы, определяется совокупностью уравнений Лагранжа

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\nu}-\frac{\partial L}{\partial q_\nu}=0,\ \nu=1, 2, \ldots, n, \qquad (1.1.1)$$

с соответствующими начальными условиями. Здесь $L = T - U$ — функция Лагранжа, T — кинетическая, U — потенциальная энергии системы, q_ν — обобщенная координата, $\dot{q}_\nu$ — обобщенная скорость.

Вместо n уравнений второго порядка (1.1.1) для описания динамического поведения системы молекул можно использовать $2n$ канонических уравнений Гамильтона (E — полная энергия рассматриваемой системы)

$$\frac{dp_\nu}{dt} = -\frac{\partial E}{\partial q_\nu}; \frac{dq_\nu}{dt} = \frac{\partial E}{\partial p_\nu}, \nu = 1, 2, \ldots, n, \quad (1.1.2)$$

с начальными условиями

$$p_\nu|_{t=0} = p_{\nu_0}, \; q_\nu|_{t=0} = q_{\nu_0}. \quad (1.1.3)$$

Таким образом, динамическое поведение системы материальных точек определено полностью, если будет решена задача Коши (1.1.2), (1.1.3).

Оценим величину n. В нормальных условиях (давление 101 325 Па, температура $T = 273{,}15$ К) в 1 см^3 воздуха содержится $N = 2{,}687 \cdot 10^{19}$ молекул. В этом случае данная система имеет $n = 3N = 3 \cdot 2{,}687 \cdot 10^{19}$ степеней свободы и придется решать $6N$ уравнений (1.1.2), что невозможно и сейчас, и в будущем, даже при использовании самой совершенной вычислительной техники.

Таким образом, с помощью методов классической механики динамическое поведение рассматриваемой системы описать невозможно.

Не следует, однако, думать, что методы, основанные на исследовании динамического описания физических систем с помощью описания эволюции отдельных частиц, входящих в упомянутые системы, являются бесплодными. Более того, методы молекулярной динамики и методы Монте-Карло являются одним из наиболее мощных инструментов теоретического описания физических систем. Однако число наблюдаемых в системе частиц относительно невелико и редко превышает 10^3 частиц.

Динамическое состояние системы проще определить, если ввести понятие *фазового пространства*.

Очевидно, что задание величин $(q_1, \ldots, q_{3N}; p_1, \ldots, p_{3N})$ определяет динамическое состояние системы в момент t. Точку $6N$-мерного пространства $(q_1, \ldots, q_{3N}; p_1, \ldots, p_{3N})$* называют *фазовой точкой*, а само пространство — *фазовым*.

Легко видеть, что обыкновенное пространство конфигураций (геометрическое пространство) и пространство импульсов являются частными случаями общего фазового пространства. Фазовое пространство — совокупность геометрического пространства и пространства импульсов.

---

* Более кратко фазовую точку обозначают (p, q).

Фазовой траекторией называют кривую, описываемую фазовой точкой. Таким образом, изучая поведение фазовой точки, мы получаем полную информацию о динамическом состоянии системы. Следует иметь в виду, что через каждую точку фазового пространства проходит только одна фазовая траектория, так как уравнение Гамильтона однозначно определяет динамическое состояние системы. Фазовая траектория, очевидно, не может пересечь себя, поскольку в противном случае имела бы место двузначность в точке пересечения.

Рассмотрим теперь не одну систему, а весьма большое число тождественных с нею систем, которые отличаются друг от друга только начальными условиями (p_0, q_0). В этом случае мы, очевидно, имеем не одну, а совокупность точек в фазовом пространстве, изображающих набор всевозможных состояний систем. Такую совокупность фазовых точек называют *ансамблем*. Поведение ансамбля точек фазового пространства исследуют методами статистической механики.

Одним из основных в статистической механике и кинетической теории газов является понятие о *функции распределения*. Здесь и всюду ниже будем рассматривать газ, состоящий из μ компонентов. Каждому компоненту отвечает свой набор так называемых *ортонормированных собственных волновых функций*. В кинетической теории нереагирующего газа, состоящего из бесструктурных частиц, достаточно считать, что компоненты различаются по массам.

Функцией распределения *для α-компонента будем называть функцию f_α аргументов $\mathbf{r}$, $\mathbf{v}_\alpha$, t, удовлетворяющую равенству

$$\mathrm{d}n_\alpha = f_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{v}_\alpha, t)\,\mathrm{d}\mathbf{r}\mathrm{d}\mathbf{v}_\alpha, \quad \alpha = 1, \ldots, \mu. \qquad (1.1.4)$$

Здесь $\mathrm{d}\tau = \mathrm{d}\mathbf{r}\mathrm{d}\mathbf{v}_\alpha$ — объемный элемент фазового пространства, $\mathrm{d}\mathbf{r} = \mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\mathrm{d}x_3$ — объемный элемент геометрического пространства, $\mathrm{d}\mathbf{v}_\alpha = \mathrm{d}v_{\alpha_1}\mathrm{d}v_{\alpha_2}\mathrm{d}v_{\alpha_3}$ — объемный элемент пространства скоростей, $\mathbf{v}_\alpha$ — скорость молекулы α-компонента. Величина $\mathrm{d}n_\alpha$ в равенстве (1.1.4) представляет собой для момента времени t математическое ожидание числа молекул компонента α, имеющих координаты ξ_i и проекции скорости $\lambda_{i\alpha}$, удовлетворяющие неравенствам

$$x_i \leqslant \xi_i \leqslant x_i + \mathrm{d}x_i, \; v_{i\alpha} \leqslant \lambda_{i\alpha} \leqslant v_{i\alpha} + \mathrm{d}v_{i\alpha}. \qquad (1.1.5)$$

---

* Здесь и всюду ниже используется понятие *одночастичной функции распределения*.

Иначе говоря, dn_α — число молекул в окрестности точки, определяемой первым неравенством (1.1.5), проекции скоростей которых к моменту времени t удовлетворяют второму неравенству (1.1.5).

Очевидно, набор одночастичных функций f_α достаточен для описания динамического состояния многокомпонентного газа, свойства которого не зависят от взаимного положения двух частиц или более.

§ 1.2. Уравнение Больцмана для функции распределения

Предположим, что выполняются следующие допущения:

1) газ достаточно разрежен и диаметр молекул $d_\alpha \ll l$ — средней длины свободного пробега;

2) время соударения молекул мало́ по сравнению с временем движения молекул между столкновениями;

3) вклад тройных столкновений мал и не влияет на вид функций распределения;

4) массовая сила $m_\alpha F_\alpha$ (m_α — масса молекулы, F_α — сила, приходящаяся на единичную массу молекулы сорта α) мала по сравнению с силами, возникающими при столкновении двух молекул.

Считаем также, что из-за молекулярного хаоса характеристики сталкивающихся молекул до столкновения статистически не связаны.

Имея в виду сделанные выше допущения, получим уравнение для функции распределения.

Рассмотрим многокомпонентную смесь газов. По определению функции распределения в момент времени t в элементе объема $\mathrm{d}\mathbf{r}$ около точки $\mathbf{r}$, если скорости молекул находятся в интервале* $\mathbf{v}_\alpha, \mathbf{v}_\alpha + \mathrm{d}\mathbf{v}_\alpha$, имеется $f_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{v}_\alpha, t) \times \times \mathrm{d}\mathbf{r}\mathrm{d}\mathbf{v}_\alpha$ молекул. Если бы соударения отсутствовали, то в момент времени $t + \mathrm{d}t$ эта же группа молекул оказалась бы в объеме $\mathrm{d}\mathbf{r}$ около точки $\mathbf{r} + \mathbf{v}_\alpha \mathrm{d}t$ со скоростями в диапазоне $\mathbf{v}_\alpha + \mathbf{F}_\alpha \mathrm{d}t, \mathrm{d}\mathbf{v}_\alpha$. Однако из-за столкновений часть молекул первой группы не попадает во вторую, с другой стороны, во вторую группу может попасть часть молекул, не находившихся в момент времени t в первой группе.

В многокомпонентном газе могут происходить химические реакции, изменяющие исходный состав смеси. В связи с

---

* Часто используют краткую запись $\mathbf{v}_\alpha$, $\mathrm{d}\mathbf{v}_\alpha$.

этим все столкновения молекул целесообразно разбить на *упругие* и *неупругие*.

При упругих соударениях обмена энергий между внутренними и поступательными степенями свободы не происходит, т. е. в этом случае изменяется не сорт молекулы, а только ее скорость.

При неупругих столкновениях происходит обмен энергией между внутренними и поступательными степенями свободы; в этом случае могут измениться не только скорости, но и сорт сталкивающихся молекул.

Следовательно, прирост молекул во второй группе

$$\{f(\mathbf{v}_\alpha + \mathbf{F}_\alpha\,dt, \mathbf{r} + \mathbf{v}_\alpha\,dt, t + dt) - f(\mathbf{v}_\alpha, \mathbf{r}, t)\}\,d\mathbf{v}_\alpha\,d\mathbf{r} =$$

$$= \left(\frac{\partial_e f_\alpha}{\partial t}\right)_{el} d\mathbf{r}d\mathbf{v}_\alpha\,dt + \left(\frac{\partial_e f_\alpha}{\partial t}\right)_r d\mathbf{v}_\alpha\,d\mathbf{r}\,dt,\ \alpha = 1, \ldots, \mu. \tag{1.2.1}$$

Здесь $(\partial_e f_\alpha/\partial t)_{el}$ — скорость, с которой функция распределения изменяется вследствие упругих, а $(\partial_e f_\alpha/\partial t)_r$ — скорость, с которой эта же функция изменяется вследствие неупругих соударений.

Разлагая левую часть уравнения (1.2.1) в ряд Тейлора, мы получаем для f_α уравнение Больцмана

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3} v_{\alpha i}\frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} + \sum_{i=1}^{3} F_{\alpha i}\frac{\partial f_\alpha}{\partial v_{\alpha i}} =$$

$$= \left(\frac{\partial_e f_\alpha}{\partial t}\right)_{el} + \left(\frac{\partial_e f_\alpha}{\partial t}\right)_r,\ \alpha = 1, \ldots, \mu. \tag{1.2.2}$$

Используя оператор ($\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$, $\mathbf{k}$ — единичные орты)

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = \mathbf{i}\frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial}{\partial z},$$

уравнение (1.2.2) можно записать в виде

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + \mathbf{v}_\alpha \cdot \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}_\alpha \cdot \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mathbf{v}_\alpha} = \left(\frac{\partial_e f_\alpha}{\partial t}\right)_{el} + \left(\frac{\partial_e f_\alpha}{\partial t}\right)_r,\ \alpha =$$

$$= 1, \ldots, \mu. \tag{1.2.3}$$

Уравнение свободномолекулярного течения записывают в виде

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + \mathbf{v}_\alpha \cdot \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}_\alpha \cdot \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mathbf{v}_\alpha} = 0. \qquad (1.2.4)$$

§ 1.3. Молекулярные столкновения. Межмолекулярные силы и потенциалы межмолекулярного взаимодействия

Для того чтобы получить выражения для правых частей (1.2.2) и (1.2.3), которые называют *столкновительными членами*, необходимо знать механизм столкновения молекул.

Теоретическое описание столкновений многоатомных молекул встречает большие затруднения. Поэтому обычно вводят законы взаимодействия частиц как допущения, после чего пригодность закона может быть установлена сравнением результатов, выведенных из него, и экспериментальных.

Межмолекулярные силы разделяют на два типа: *короткодействующие* (или *валентные*) и *дальнодействующие*.

Короткодействующие силы называют также *химическими*, они возникают тогда, когда молекулы сближаются настолько, что их электронные оболочки переплетаются. Эти силы проявляются при неупругих соударениях и обладают двойственной природой. До образования молекул нового сорта короткодействующие силы являются силами отталкивания. Однако после образования молекул нового сорта они представляют собой силы химической связи, которые, очевидно, являются силами притяжения.

Дальнодействующие силы разделяют на *электростатические*, *индуцированные*, *дисперсионные*. Дальнодействующие силы обычно характеризуют потенциалом, зависящим степенным образом от межмолекулярного расстояния r.

Электростатическая сила обусловлена кулоновским взаимодействием заряженных частиц. Индуцированная составляющая появляется при взаимодействии заряженной частицы с нейтральной, которая превращается вследствие поляризации в *диполь*. Диполь характеризуют *дипольным моментом* — произведением заряда на расстояние между центрами зарядов диполя. Существуют молекулы, называемые полярными; они обладают постоянным дипольным моментом в отсутствие внешнего поля. Дисперсионные

силы возникают при взаимодействии неполярных молекул вследствие притяжения взаимно поляризованных молекул.

Источником информации о межмолекулярных силах служат эксперимент и квантово-механические расчеты. Существует возможность косвенного определения потенциалов сил межмолекулярного взаимодействия путем сопоставления коэффициентов переноса (вязкости, теплопроводности, диффузии), рассчитанных при различных потенциалах взаимодействия, с величинами, найденными экспериментально.

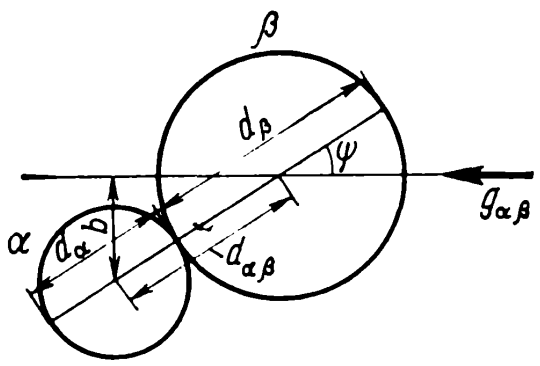


Рис. 1.3.1. Столкновение молекул (модель абсолютно твердых сфер):
d_α и d_β — диаметры сфер α и β; ψ — угол между направлением линии центров и вектором относительной скорости; b — прицельное расстояние

Приведем потенциалы, зависящие только от межмолекулярных расстояний. Они справедливы для неполярных частиц, так как в этом случае силы взаимодействия молекул не зависят от ориентации частиц.

Если молекулы α и β моделировать абсолютно твердыми сферами (рис. 1.3.1), то

$$U_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} \infty, & r < d_{\alpha\beta}, \\ 0, & r > d_{\alpha\beta}, \end{cases} \qquad (1.3.1)$$

где постоянная $d_{\alpha\beta} = (d_\alpha + d_\beta)/2$.

В **модели Сюзерленда** молекулы считают абсолютно твердыми шарами, притягивающимися друг к другу с силой, обратно пропорциональной некоторой степени расстояния r между молекулами:

$$U_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} \infty, & r < d_{\alpha\beta}, \\ -cr^{-\gamma}, & r > d_{\alpha\beta}. \end{cases} \qquad (1.3.2)$$

Здесь c и γ — положительные постоянные.

Широкое распространение получил потенциал Леннарда — Джонса

$$U_{\alpha\beta}(r) = 4\varepsilon_{\alpha\beta}\left[\left(\frac{d_{\alpha\beta}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{d_{\alpha\beta}}{r}\right)^{6}\right]. \qquad (1.3.3)$$

Первый член (1.3.3) соответствует силам отталкивания, а второй — силам притяжения. Легко видеть, что, согласно

(1.3.3), на больших расстояниях доминируют силы притяжения (второй член), или силы Ван-дер-Ваальса, а на малых — силы отталкивания (первый член). Величина $\varepsilon_{\alpha\beta}$ — максимальное значение функции $U_{\alpha\beta}$, достигаемое при $r = \sqrt{2} \times d_{\alpha\beta}$.

Функция (1.3.3) дает достаточно простое и реальное представление о взаимодействии сферических неполярных молекул.

Для описания взаимодействия заряженных частиц или частиц несферической формы употребляют потенциалы, зависящие от угловых координат, в частности **потенциал Штокмайера**. Наглядное и доступное изложение теории сил взаимодействия содержится в учебном пособии [5].

§ 1.4. Законы сохранения массы, импульса, энергии, момента импульса в случае парных столкновений и следствия из этих законов

Условимся здесь и в дальнейшем величины, характеризующие состояние молекул после столкновения, помечать штрихами.

При нерелятивистском взаимодействии (ядерные реакции не рассматриваем) молекул сумма их масс остается неизменной и для соударений типа $A_\alpha + A_\beta \to A_\gamma + A_\delta$ имеем

$$m_\alpha + m_\beta = m_\gamma + m_\delta, \qquad (1.4.1)$$

где $m_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}$ — соответственно массы молекул α, β, γ, δ.

Если столкновение упругое, то, очевидно, масса любой из взаимодействующих молекул сохраняется, т.е.

$$m_\alpha = m'_\alpha, \; m_\beta = m'_\beta. \qquad (1.4.2)$$

Если ввести суммарную массу $m_\gamma + m_\delta = m_0$, то соотношение (1.4.1) можно переписать в безразмерном виде:

$$M_\alpha + M_\beta = 1, \; M_\alpha = \frac{m_\alpha}{m_0}, \; M_\beta = \frac{m_\beta}{m_0}. \qquad (1.4.3)$$

Так как силы взаимодействия пары молекул для данной механической системы являются внутренними, то имеет место закон сохранения импульса:

$$m_\alpha \mathbf{v}_\alpha + m_\beta \mathbf{v}_\beta = m_\gamma \mathbf{v}'_\gamma + m_\delta \mathbf{v}'_\delta. \qquad (1.4.4)$$

Рассмотрим упругое столкновение двух молекул, массы которых m_α и m_β. Пусть $\mathbf{v}_\alpha$, $\mathbf{v}_\beta$ — скорости частиц перед столкновением, когда еще нет заметного влияния их друг на друга: $\mathbf{v}'_\alpha$, $\mathbf{v}'_\beta$ — скорости после столкновения. Выпишем уравнение сохранения импульсов:

$$m_\alpha \mathbf{v}_\alpha + m_\beta \mathbf{v}_\beta = m_\alpha \mathbf{v}'_\alpha + m_\beta \mathbf{v}'_\beta. \qquad (1.4.5)$$

Здесь использовано условие сохранения массы частиц $m_\alpha = m'_\alpha$, $m_\beta = m'_\beta$, так как рассматривается часть столкновений, не приводящая к химическим реакциям. Из уравнения (1.4.5) следует, что во время столкновения центр масс движется с постоянной скоростью

$$\mathbf{G} = M_\alpha \mathbf{v}_\alpha + M_\beta \mathbf{v}_\beta. \qquad (1.4.6)$$

Скорости движения частиц α и β могут быть выражены через скорость движения центра масс и относительные скорости $\mathbf{g}_{\alpha\beta}$:

$$\mathbf{v}_\alpha = \mathbf{G} + M_\beta \mathbf{g}_{\alpha\beta}, \quad \mathbf{v}_\beta = \mathbf{G} + M_\alpha \mathbf{g}_{\beta\alpha}, \qquad (1.4.7)$$

$$\mathbf{v}'_\alpha = \mathbf{G} + M_\beta \mathbf{g}'_{\alpha\beta}, \quad \mathbf{v}'_\beta = \mathbf{G} + M_\alpha \mathbf{g}'_{\beta\alpha}. \qquad (1.4.8)$$

Используя соотношения (1.4.6) — (1.4.8), получим

$$\begin{aligned} m_\alpha v_\alpha^2 + m_\beta v_\beta^2 &= m_0 (G^2 + M_\beta M_\alpha g_{\alpha\beta}^2), \\ m_\alpha v_\alpha'^2 + m_\beta v_\beta'^2 &= m_0 (G^2 + M_\beta M_\alpha g_{\alpha\beta}^2). \end{aligned} \qquad (1.4.9)$$

Так как сила взаимодействия между молекулами является внутренней для данной пары молекул, то кинетическая энергия в результате упругого столкновения не изменяется, т. е.

$$m_\alpha v_\alpha^2 + m_\beta v_\beta^2 = m_\alpha v_\alpha'^2 + m_\beta v_\beta'^2. \qquad (1.4.10)$$

Из (1.4.9), (1.4.10) следует, что при упругом столкновении модуль относительной скорости не изменяется:

$$g'_{\beta\alpha} = g_{\beta\alpha}. \qquad (1.4.11)$$

Таким образом, динамический эффект упругого столкновения известен, если определено изменение направления $\mathbf{g}_{\beta\alpha}$.

Выберем в качестве начала отсчета центр молекулы α. В результате упругого столкновения молекула β описывает кривую в плоскости, проходящей через начало отсчета и

молекулу β. Эта плоскость перпендикулярна вектору момента импульса молекул.

Так как сила взаимодействия для пары молекул является внутренней, то по теореме об изменении момента импульса получим

$$m_\beta \frac{d}{dt} (\mathbf{r}_\beta \times \mathbf{g}_{\beta\alpha}) = 0, \qquad (1.4.12)$$

где $\mathbf{r}_\beta$ — радиус-вектор молекулы β. Из (1.4.12) получаем

$$\mathbf{r}_\beta \times \mathbf{g}_{\beta\alpha} = \mathbf{r}'_\beta \times \mathbf{g}'_{\beta\alpha}. \qquad (1.4.13)$$

Следовательно, движение молекулы β происходит в плоскости, проходящей через начало отсчета и перпендикулярной $\mathbf{r}_\beta \times \mathbf{g}_{\beta\alpha}$.

При неупругом столкновении частиц возможно изменение кинетической энергии взаимодействующих частиц и их внутреннего состояния. Для реакции $A_\alpha + A_\beta \to A_\gamma + A_\delta$ сохранение импульса приводит к соотношению (1.4.4). Если $\mathbf{G}$ — скорость центра инерции, а $\mathbf{g}_{\alpha\beta}$, $\mathbf{g}_{\gamma\delta}$ — относительные скорости частиц до и после столкновения, то $\mathbf{v}_\alpha$ и $\mathbf{v}_\beta$ можно определить по формулам (1.4.7), а

$$\mathbf{v}'_\gamma = \mathbf{G} + M_\delta \mathbf{g}'_{\gamma\delta}; \quad \mathbf{v}'_\delta = \mathbf{G} + M_\gamma \mathbf{g}'_{\delta\gamma}.$$

Если ε_α, ε_β, ε_γ, ε_δ — внутренние энергии частиц, не связанные с поступательными степенями свободы, то в системе центра инерции уравнение энергии имеет вид

$$\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta + {}^1/_2\, m_\alpha M_\beta^2 g_{\alpha\beta}^2 + {}^1/_2\, m_\beta M_\alpha^2 g_{\alpha\beta}^2 =$$
$$= \varepsilon_\gamma + \varepsilon_\delta + {}^1/_2\, m_\gamma M_\delta^2 g_{\gamma\delta}'^2 + {}^1/_2\, m_\delta M_\gamma^2 g_{\gamma\delta}'^2.$$

Отсюда

$$\mu_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}^2/2 = \mu_{\gamma\delta} g_{\gamma\delta}'^2/2 + \varepsilon_{\alpha\beta}^{\gamma\delta},$$

где $\varepsilon_{\alpha\beta}^{\gamma\delta} = \varepsilon_\gamma + \varepsilon_\delta - \varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta$, а $\mu_{\alpha\beta} = m_\alpha m_\beta/(m_\alpha + m_\beta)$ и $\mu_{\gamma\delta} = m_\gamma m_\delta/(m_\gamma + m_\delta)$ — приведенные массы.

Сохранение момента импульса для бесструктурных реагирующих частиц приводит к соотношению

$$\mu_{\alpha\beta} (\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta) \times \mathbf{g}_{\alpha\beta} = \mu_{\gamma\delta} (\mathbf{r}'_\gamma - \mathbf{r}'_\delta) \times \mathbf{g}'_{\gamma\delta},$$

из которого следует, что при парном столкновении бесструктурных реагирующих частиц столкновение также протекает в одной плоскости.

§ 1.5. Столкновительные члены в уравнении Больцмана

Получим выражения для столкновительных членов в уравнении Больцмана при условии молекулярного хаоса, когда взаимные положения и скорости двух молекул до столкновения не связаны статистической зависимостью и такая зависимость возникает только после столкновения.

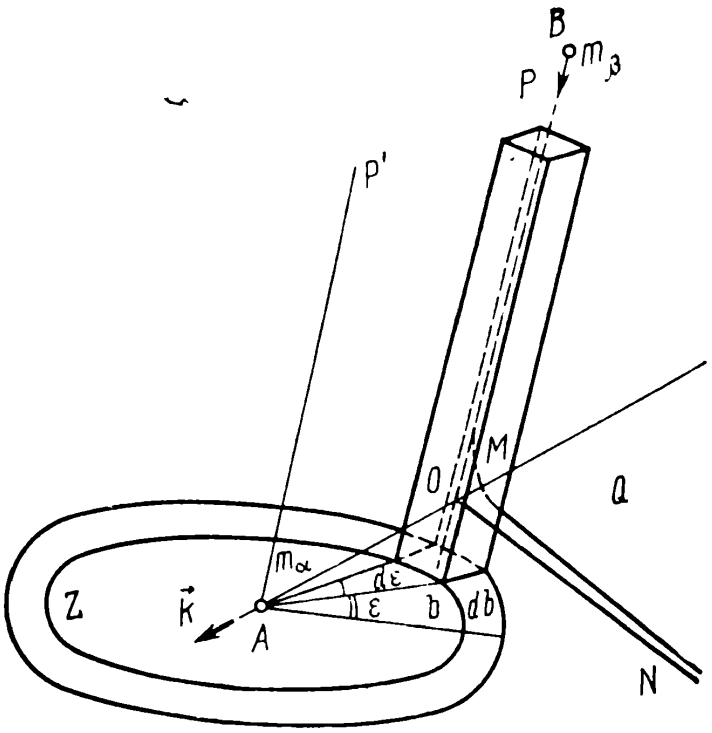


Рис. 1.5.1. Пространственная картина столкновения молекул

Рассмотрим движение центра B молекулы m_β относительно центра A молекулы m_α (**рис. 1.5.1**). В системе координат, движущейся вместе с m_α, частица m_β, описывает кривую PON, лежащую в плоскости Q. Через точку A проводят плоскость Z (перпендикулярную линии OP) и линию $AP' \parallel OP$. Поскольку силовое поле молекулы m_α считается сферически-симметричным, линии AP', OP, ON лежат в одной плоскости Q. Можно видеть, что столкновение полностью определено, если помимо относительной скорости $\mathbf{g}_{\beta\alpha}$ заданы два геометрических параметра — прицельное расстояние b и угол ε между линией пересечения плоскостей Z и Q произвольным направлением в плоскости Z. Введем единичный вектор $\mathbf{k}$, направленный, как показано на **рис. 1.5.1**, вдоль OA. Заметим, что линия центров OA (соединяющая центры молекул в момент наибольшего сближения) является биссектрисой угла PON. Тогда модуль и направление $\mathbf{g}'_{\beta\alpha}$ определяются векторами $\mathbf{k}$ и $\mathbf{g}_{\beta\alpha}$:

$$\mathbf{g}'_{\beta\alpha} - \mathbf{g}_{\beta\alpha} = 2\,(\mathbf{g}_{\beta\alpha}\,\mathbf{k})\,\mathbf{k}. \qquad (1.5.1)$$

Используя (1.4.7)—(1.4.8), получим

$$\mathbf{v}'_\alpha - \mathbf{v}_\alpha = 2M_\beta\,(\mathbf{g}_{\beta\alpha}\,\mathbf{k})\,\mathbf{k} = -2M_\beta\,(\mathbf{g}'_{\beta\alpha}\,\mathbf{k})\,\mathbf{k}, \qquad (1.5.2)$$

$$\mathbf{v}'_\beta - \mathbf{v}_\beta = -2M_\alpha\,(\mathbf{g}_{\beta\alpha}\,\mathbf{k})\,\mathbf{k} = 2M_\alpha\,(\mathbf{g}'_{\beta\alpha}\,\mathbf{k})\,\mathbf{k}. \qquad (1.5.3)$$

Найдем число частиц, выбывающих за время dt в результате столкновений с молекулами сорта β из группы молекул α, находящихся в элементе объема $(\mathbf{r}, d\mathbf{r})$ со скоростями в диапазоне $(\mathbf{v}_\alpha, d\mathbf{v}_\alpha)$. Рассмотрим движение центра B молекулы сорта β относительно центра A молекулы сорта α. Пусть скорость молекулы B принадлежит диапазону $(\mathbf{v}_\beta, d\mathbf{v}_\beta)$, а геометрические параметры столкновения находятся в интервале $(\varepsilon, d\varepsilon)$; (b, db). Тогда, для того чтобы за время dt произошло столкновение рассматриваемого типа, молекула B должна находиться в элементарном цилиндре с площадью основания $b db d\varepsilon$ и высотой $g_{\beta\alpha} dt$. Очевидно, что каждой молекуле α первой группы соответствует такой цилиндр, и если db, $d\varepsilon$, $d\mathbf{v}_\alpha$ достаточно малы, то можно считать, что объемы этих цилиндров не перекрываются. Итак, полный объем всех цилиндров составляет

$$dc = f_\alpha g_{\beta\alpha} b db d\varepsilon d\mathbf{v}_\alpha d\mathbf{r} dt.$$

Общее число рассматриваемых молекул β в этом объеме

$$f_\beta d\mathbf{v}_\beta dc = g_{\beta\alpha} f_\alpha f_\beta b db d\varepsilon d\mathbf{r} dt d\mathbf{v}_\alpha d\mathbf{v}_\beta.$$

Пусть $P^{\alpha\beta}_{\alpha\beta}$ — плотность вероятности упругого столкновения молекул сорта α и β, тогда число упругих столкновений молекул α и β есть $f_\beta P^{\alpha\beta}_{\alpha\beta} d\mathbf{v}_\alpha dc$. Полное число столкновений, а вместе с ним и общее число $(\partial_e f_\alpha^{(-)}/\partial t)_{el} d\mathbf{v}_\alpha d\mathbf{r} dt$ молекул сорта α, покидающих первую группу в результате упругих соударений, находится интегрированием по всем возможным значениям b, ε, $\mathbf{v}_\beta$ и суммированием по всем видам молекул:

$$\left(\frac{\partial_e f_\alpha^{(-)}}{\partial t}\right)_{el} d\mathbf{v}_\alpha d\mathbf{r} dt = d\mathbf{v}_\alpha d\mathbf{r} dt \times$$
$$\times \sum_j \int f_\alpha f_\beta g_{\beta\alpha} P^{\alpha\beta}_{\alpha\beta} b db d\varepsilon d\mathbf{v}_\beta.$$

Найдем количество молекул сорта α, которые в результате столкновений в элементе объема $\mathbf{r}$, $d\mathbf{r}$ получают скорости $(\mathbf{v}_\alpha, d\mathbf{v}_\alpha)$. Такие столкновения называют *обратными*. Повторяя вышеприведенные рассуждения, можно показать, что

$$\left(\frac{\partial_e f_\alpha^{(+)}}{\partial t}\right)_{el} d\mathbf{v}_\alpha d\mathbf{r} dt = d\mathbf{v}'_\alpha d\mathbf{r} dt \sum_j \int f'_\alpha f'_\beta g'_{\beta\alpha} \times$$
$$\times P^{\alpha\beta}_{\alpha\beta} b' db' d\varepsilon d\mathbf{v}'_\beta,$$

где $f'_\alpha = f'_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{v}^{обр}_\alpha, t)$, $f'_\beta = f'_\beta(\mathbf{r}, \mathbf{v}^{обр}_\alpha, t)$.

При расчете объема цилиндров и числа частиц в них не учитывается возможность ухода частиц из рассматриваемого объема в процессе столкновения, поэтому кинетическое уравнение не описывает явления переноса на времени порядка времени столкновения.

Можно показать, что скорости $\mathbf{v}_\alpha^{\text{обр}}$, $\mathbf{v}_\beta^{\text{обр}}$, представляющие собой начальные скорости молекул при обратных столкновениях, равны конечным скоростям молекул при прямых столкновениях. Действительно, по аналогии с (1.5.2), (1.5.3) можно написать

$$\mathbf{v}_\alpha'^{\text{обр}} - \mathbf{v}_\alpha^{\text{обр}} = -2M_\beta \left(\mathbf{g}_{\beta\alpha}'^{\text{обр}} \cdot \mathbf{k}^{\text{обр}}\right) \mathbf{k}^{\text{обр}},$$

$$\mathbf{v}_\beta'^{\text{обр}} - \mathbf{v}_\beta^{\text{обр}} = 2M_\alpha \left(\mathbf{g}_{\beta\alpha}'^{\text{обр}} \cdot \mathbf{k}^{\text{обр}}\right) \mathbf{k}^{\text{обр}}.$$

Но, как легко видеть, $\mathbf{k}^{\text{обр}} = -\mathbf{k}$, а $\mathbf{g}'^{\text{обр}}_{\beta\alpha} = \mathbf{g}_{\beta\alpha}$, $\mathbf{v}'^{\text{обр}}_\alpha = \mathbf{v}_\alpha$, $\mathbf{v}_\beta'^{\text{обр}} = \mathbf{v}_\beta$ по условию. Тогда имеем

$$\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}_\alpha^{\text{обр}} = -2M_\beta \left(\mathbf{g}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}\right) \mathbf{k},$$

$$\mathbf{v}_\beta - \mathbf{v}_\beta^{\text{обр}} = 2M_\alpha \left(\mathbf{g}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}\right) \mathbf{k}.$$

Отсюда и следуют равенства $\mathbf{v}_\alpha^{\text{обр}} = \mathbf{v}_\alpha'$, $\mathbf{v}_\beta^{\text{обр}} = \mathbf{v}_\beta'$.

Покажем далее справедливость соотношения

$$d\mathbf{v}_\alpha \, d\mathbf{v}_\beta = d\mathbf{v}_\alpha' \, d\mathbf{v}_\beta', \tag{1.5.4}$$

Действительно, из теории якобианов известно, что $II' = 1$,

$$d\mathbf{v}_\alpha' \, d\mathbf{v}_\beta' = |I| \, d\mathbf{v}_\alpha \, d\mathbf{v}_\alpha, \quad d\mathbf{v}_\alpha' \, d\mathbf{v}_\beta' \, |I'| = d\mathbf{v}_\alpha \, d\mathbf{v}_\beta,$$

где

$$I = \frac{\partial(\mathbf{v}_\alpha', \mathbf{v}_\beta')}{\partial(\mathbf{v}_\alpha, \mathbf{v}_\beta)}.$$

Но $\mathbf{v}_\alpha'$, $\mathbf{v}_\beta'$ линейно выражаются через $\mathbf{v}_\alpha$, $\mathbf{v}_\beta$. Произведя соответствующие дифференцирования при вычислении якобианов и учитывая, что при вычислении частных производных $\mathbf{k}$ считается постоянным, легко убедиться, что $I = I'$, откуда и следует соотношение (1.5.4). Учитывая еще, что $g'_{\beta\alpha} = g_{\beta\alpha}$ и $b' = b$, получаем окончательно

$$\left(\frac{\partial_e f_\alpha}{\partial t}\right)_{el} = \sum \int (f_\alpha' f_\beta' - f_\alpha f_\beta) \, P_{\alpha\beta}^{\alpha\beta} \, g_{\alpha\beta} \, b \, db \, d\varepsilon \, d\mathbf{v}_\beta.$$

Таким образом, уравнение Больцмана, учитывающее химические реакции в μ-компонентной смеси газов, запишем в виде

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + \mathbf{v}_\alpha \cdot \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}_\alpha \cdot \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mathbf{v}_\alpha} = \sum_\beta \int (f_\alpha' f_\beta' -$$

$$-f_\alpha f_\beta) P^{\alpha\beta}_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta} b\, db\, d\varepsilon\, dv_\beta + \left(\frac{\partial_e f_\alpha}{\partial t}\right)_r, \alpha = 1, \ldots, \mu. \tag{1.5.5}$$

Запись скорости образования молекул $(\partial_e f_\alpha/\partial t)_r$ через функции распределения молекул компонентов газовой смеси рассмотрена в [1].

Приведенный вывод интегродифференциального уравнения Больцмана дает наглядную физическую интерпретацию членов уравнения.

§ 1.6. Перенос молекулярных характеристик

При движении молекул происходит перенос механических величин, характеризующих эти молекулы (массы, импульса, энергии и т.д.).

Скалярную или векторную функцию $\psi_\alpha = \psi_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{v}_\alpha, t)$, характеризующую свойства молекул α, будем называть *молекулярным признаком. Средним значением функции* ψ_α называют

$$\langle\psi_\alpha\rangle = \frac{1}{n_\alpha}\int \psi_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{v}_\alpha, t) f_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{v}_\alpha, t)\, d\mathbf{v}_\alpha. \tag{1.6.1}$$

Пусть $\psi_\alpha = \mathbf{v}_\alpha$, где $\mathbf{v}_\alpha$ — скорость α-молекулы. Применяя формулу (1.6.1), получим выражение для *средней скорости молекулы* α:

$$\langle\mathbf{v}_\alpha\rangle = \frac{1}{n_\alpha}\int \mathbf{v}_\alpha f_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{v}_\alpha, t)\, d\mathbf{v}_\alpha. \tag{1.6.2}$$

Здесь, так же как и в (1.6.1), n_α — число молекул α в единичном объеме (плотность числа молекул). Если $\psi_\alpha = 1$, то из (1.6.1), по определению f_α, получим

$$n_\alpha = \int f_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{v}_\alpha, t)\, d\mathbf{v}_\alpha. \tag{1.6.3}$$

Среднемассовой называют такую скорость $\mathbf{v}_0$, двигаясь с которой газ данной массы и данного объема имел бы импульс, равный импульсу такого же объема смеси:

$$\mathbf{v}_0 = \frac{1}{\rho}\sum_{\alpha=1}^{\mu} m_\alpha n_\alpha \langle\mathbf{v}_\alpha\rangle. \tag{1.6.4}$$

Тепловой скоростью $\mathbf{V}_\alpha$ называют скорость движения молекулы α относительно системы координат, движущейся со среднемассовой скоростью:

$$\mathbf{V}_\alpha = \mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}_0. \tag{1.6.5}$$

Среднюю тепловую скорость называют *диффузионной скоростью*:

$$\langle \mathbf{V}_\alpha \rangle = \langle \mathbf{v}_\alpha \rangle - \mathbf{v}_0. \tag{1.6.6}$$

Плотностью диффузионного потока или удельным диффузионным потоком α-компонента назовем вектор

$$\mathbf{j}_\alpha = m_\alpha n_\alpha \langle \mathbf{V}_\alpha \rangle. \tag{1.6.7}$$

Следует отметить, что полная плотность диффузионного потока равна нулю:

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} \mathbf{j}_\alpha = \sum_{\alpha} m_\alpha n_\alpha (\langle \mathbf{v}_\alpha \rangle - \mathbf{v}_0) = \sum_{\alpha=1}^{\mu} m_\alpha n_\alpha \langle \mathbf{v}_\alpha \rangle - \rho \mathbf{v}_0 \equiv 0. \tag{1.6.8}$$

Рассмотрим площадку площадью ds с нормалью $\mathbf{n}$; на площадку натянута некоторая цилиндрическая поверхность. Пусть эта площадка движется со среднемассовой скоростью $\mathbf{v}_0$. Тогда относительно площадки ds молекулы α-компонента движутся со скоростью $\langle \mathbf{V}_\alpha \rangle$. За промежуток времени dt вследствие движения площадки молекулы, первоначально находившиеся в объеме

$$d\mathbf{r}_\alpha = \mathbf{V}_{\alpha n} ds dt = \pm \mathbf{V}_\alpha ds dt \cos\theta, \tag{1.6.9}$$

покинут этот объем, а другие молекулы, наоборот, попадут в него. В результате через площадку ds осуществляется перенос массы, импульса и энергии, т.е. перенос молекулярного признака (θ — угол между нормалью к площадке ds и направлением скорости $\mathbf{V}_\alpha$).

Знак «+» или «—» в (1.6.9) выбирают из условия положительности объема $d\mathbf{r}_\alpha$ в зависимости от знака $\cos\theta$.

Определим поток скалярного молекулярного признака для молекул, у которых $V_{\alpha n} > 0$ (молекулы пересекают ds, двигаясь с отрицательной стороны ds к положительной). Для этого просуммируем поток молекулярного признака по всем скоростным группам с $V_{\alpha n} > 0$:

$$\Gamma_{n+}^{\psi_\alpha} = ds\, dt \int_{V_{\alpha n} > 0} \psi_\alpha f_\alpha V_{\alpha n}\, d\mathbf{V}_\alpha. \tag{1.6.10}$$

Аналогично, поток в отрицательном направлении определяется формулой

$$\Gamma_{n^-}^{\psi_\alpha} = -\mathrm{d}s\,\mathrm{d}t \int\limits_{V_{\alpha n}<0} \psi_\alpha f_\alpha V_{\alpha n}\,\mathrm{d}\mathbf{V}_\alpha. \qquad (1.6.11)$$

В положительном направлении $\mathbf{n}$ полный поток

$$\Gamma_n^{\psi_\alpha} = \Gamma_{n+}^{\psi_\alpha} - \Gamma_{n-}^{\psi_\alpha} = \mathrm{d}s\,\mathrm{d}t \int \psi_\alpha f_\alpha V_{\alpha n}\mathrm{d}\mathbf{V}_\alpha, \qquad (1.6.12)$$

где интегрирование осуществляется по всем значениям $\mathbf{V}_\alpha$. По определению $\mathbf{V}_\alpha$ имеем $\mathrm{d}\mathbf{V}_\alpha = \mathrm{d}v_\alpha$.

Удельным потоком молекулярного признака называют величину

$$Y_n^{\psi_\alpha} = \frac{\Gamma_n^{\psi_\alpha}}{\mathrm{d}s\,\mathrm{d}t} = \int \psi_\alpha f_\alpha V_{\alpha n}\,\mathrm{d}\mathbf{V}_\alpha = n_\alpha \langle \psi_\alpha V_{\alpha n}\rangle. \qquad (1.6.13)$$

Размерность удельного потока зависит от размерности молекулярного признака. В частности, при $\psi_\alpha = m_\alpha$ получаем

$$Y_n^{m_\alpha} = m_\alpha n_\alpha \langle V_{\alpha n}\rangle. \qquad (1.6.14)$$

Таким образом, формула (1.6.14) определяет проекцию вектора плотности диффузионного потока на нормаль $\mathbf{n}$.

В случае векторного молекулярного признака ψ_α удобно рассматривать удельный поток признака для каждого компонента α.

Импульс α-молекулы $\psi_\alpha = m_\alpha \mathbf{V}_\alpha$. Тогда, согласно (1.6.13), удельный поток импульса

$$\mathbf{Y}_n^{m_\alpha \mathbf{V}_\alpha} = m_\alpha \int f_\alpha\, \mathbf{V}_\alpha V_{\alpha n}\,\mathrm{d}\mathbf{V}_\alpha = m_\alpha n_\alpha \langle \mathbf{V}_\alpha, V_{\alpha n}\rangle. \qquad (1.6.15)$$

Для единичных площадок, ортогональных ортам $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$, $\mathbf{k}$, имеем:

$$\mathbf{Y}_1^{m_\alpha \mathbf{V}_\alpha} = m_\alpha n_\alpha \langle \mathbf{V}_\alpha V_{\alpha 1}\rangle, \qquad (1.6.16)$$

$$\mathbf{Y}_2^{m_\alpha \mathbf{V}_\alpha} = m_\alpha n_\alpha \langle \mathbf{V}_\alpha V_{\alpha 2}\rangle, \qquad (1.6.17)$$

$$\mathbf{Y}_3^{m_\alpha \mathbf{V}_\alpha} = m_\alpha n_\alpha \langle \mathbf{V}_\alpha V_{\alpha 3}\rangle. \qquad (1.6.18)$$

Здесь векторы $\mathbf{Y}_i^{m_\alpha \mathbf{V}_\alpha}$ $(i = 1, 2, 3)$ характеризуют удельный поток импульса для трех взаимно ортогональных площадок.

Легко видеть, что три вектора $\mathbf{Y}_i^{m_i \mathbf{v}_\alpha}$ полностью определяются, если задан тензор

$$P_\alpha = m_\alpha n_\alpha \begin{pmatrix} \langle V_{\alpha 1} V_{\alpha 1}\rangle & \langle V_{\alpha 2} V_{\alpha 1}\rangle & \langle V_{\alpha 3} V_{\alpha 1}\rangle \\ \langle V_{\alpha 1} V_{\alpha 2}\rangle & \langle V_{\alpha 2} V_{\alpha 2}\rangle & \langle V_{\alpha 3} V_{\alpha 2}\rangle \\ \langle V_{\alpha 1} V_{\alpha 3}\rangle & \langle V_{\alpha 2} V_{\alpha 3}\rangle & \langle V_{\alpha 3} V_{\alpha 3}\rangle \end{pmatrix}; \quad (1.6.19)$$

Возьмем теперь в качестве ds элемент непроницаемой твердой поверхности. Молекулы, движущиеся в направлении внутренней нормали $\mathbf{n}$, отражаются от поверхности, причем для молекул до удара $V_{\alpha n} > 0$, а для отраженных молекул $V_{\breve{\alpha} n} < 0$. Отражаясь при ударе о поверхность, каждая молекула передает стенке импульс, равный разности между импульсами молекулы до и после удара. В результате таких ударов возникает непрерывно действующая на ds сила, равная по модулю и направлению вектору скорости передачи импульса стенке за счет ударов. Поверхность, в свою очередь, действует на газ с равной по модулю и противоположной по направлению силой.

Вектором парциального давления α-компонента $p_{n\alpha}$ называют отношение силы, возникающей при передаче поверхности импульсов молекул сорта α, к площади этой поверхности.

Следует отметить, что вектор давления $\mathbf{p}_n$ не обязательно совпадает по направлению с внутренней нормалью к поверхности в рассматриваемой точке.

По направлению $\mathbf{p}_{n\alpha}$, импульс, сообщаемый элементу ds за время dt, равен $\mathbf{p}_{n\alpha} ds dt$. С другой стороны, он равен

$$ds dt m_\alpha \int f_\alpha \langle \mathbf{V}_\alpha V_{\alpha n}\rangle d\mathbf{V}_\alpha = m_\alpha n_\alpha ds dt \langle \mathbf{V}_\alpha V_{\alpha n}\rangle = \\ = ds dt \mathbf{Y}_n. \quad (1.6.20)$$

Сравнивая эти выражения для импульсов, находим

$$\mathbf{p}_{n\alpha} = \mathbf{Y}_n^{m_\alpha \mathbf{v}_\alpha}. \quad (1.6.21)$$

Таким образом, вектор давления α-компонента на поверхность с внутренней нормалью $\mathbf{n}$ однозначно выражается через удельный поток импульса. Тензор $\mathbf{P}_\alpha$ называют *тензором парциальных давлений*.

Легко видеть, что вектор парциального давления α-компонента

$$\mathbf{p}_{n\alpha} = \rho_\alpha \langle \mathbf{V}_\alpha' V_{\alpha n}\rangle = \rho_\alpha \langle \mathbf{V}_\alpha (\mathbf{V}_\alpha \cdot n)\rangle = \\ = \mathbf{n} \cdot \rho_\alpha \langle (\mathbf{V}_\alpha \mathbf{V}_\alpha)\rangle = \mathbf{n} \cdot \mathbf{P}_\alpha. \quad (1.6.22)$$

Таким образом, давление на поверхность с нормалью $\mathbf{n}$ однозначно выражается через тензор P_α.

Сумму тензоров парциальных давлений называют *тензором давлений многокомпонентной смеси* (тензор давлений отличается от тензора напряжений, используемого в механике сплошных сред, только знаком):

$$\mathrm{P} = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \mathrm{P}_\alpha. \qquad (1.6.23)$$

Очевидно, что вектор давления в случае многокомпонентной смеси определяется формулой

$$\mathbf{p}_n = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \mathbf{p}_{n\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \mathrm{Y}_{n_j}^{m_\alpha \mathbf{v}_\alpha}. \qquad (1.6.24)$$

Нормальная компонента вектора давления (*нормальное давление*) существенно положительна:

$$\mathbf{p}_n \cdot \mathbf{n} = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \rho_\alpha (\mathbf{V}_\alpha \cdot \mathbf{V}_{\alpha n}) \cdot \mathbf{n} = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \rho_\alpha V_{\alpha n}^2 > 0. \qquad (1.6.25)$$

Среднее арифметическое значение нормальных давлений α-компонента на три взаимно ортогональные площадки называют *гидростатическим парциальным давлением* или просто *парциальным давлением*

$$p_\alpha = {}^1/_3 \rho_\alpha \sum_{i=1}^{3} V_{\alpha i}^2 = {}^1/_3 p_\alpha : \mathrm{U}, \qquad (1.6.26)$$

где U — единичный тензор, а двоеточие означает двойное тензорное произведение*. *Полное гидростатическое давление равно сумме парциальных гидростатических давлений.* Сформулированное утверждение носит название **закона Дальтона:**

$$p = \sum_{\alpha=1}^{\mu} p_\alpha = {}^1/_3 \sum_{\alpha=1}^{\mu} \sum_{i=1}^{3} \rho_\alpha \langle V_{\alpha i}^2 \rangle = {}^1/_3 \mathrm{P} : \mathrm{U} \qquad (1.6.27)$$

Определим плотность кинетической энергии молекул смеси в момент времени t:

$$e_{\text{кин}} = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \int {}^1/_2 m_\alpha \mathbf{v}_\alpha^2 f_\alpha \, d\mathbf{v}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{\mu} {}^1/_2 m_\alpha n_\alpha \langle \mathbf{v}_\alpha^2 \rangle. \qquad (1.6.28)$$

---

* Сжатое изложение необходимых сведений из тензорного исчисления содержится в [3], см. также Приложение.

Так как $\mathbf{v}_\alpha = \mathbf{v}_0 + \mathbf{V}_\alpha$, то из (1.6.28) получаем

$$e_{\text{кин}} = \sum_{\alpha=1}^{\mu} {}^1/_2 m_\alpha n_\alpha <(v_0^2 + 2\mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{V}_\alpha + V_\alpha^2)> =$$

$$= \rho v_0^2/2 + \sum_{\alpha=1}^{\mu} \rho_\alpha <V_\alpha^2>/2. \qquad (1.6.29)$$

Таким образом, плотность кинетической энергии многокомпонентной смеси представляет собой сумму кинетической энергии видимого массового движения ($u_{\text{макр}} = \rho v_0^2/2$) и кинетической энергии хаотического движения молекул ($u_{\text{микр}} = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \rho_\alpha <V_\alpha^2>/2$), причем

$$u_{\text{микр}}/u_{\text{макр}} \sim <V_\alpha^2>/v_0^2. \qquad (1.6.30)$$

Это отношение велико, если скорость видимого движения v_0 сравнительно мала. Так, для азота при нормальных условиях и $v_0 = 1$ см/с это отношение равно $2{,}43 \cdot 10^5$, т. е. практически вся энергия равна энергии $u_{\text{микр}}$. Если скорость v_0 увеличивается, то $u_{\text{макр}}$ — энергия видимого движения — может превышать $u_{\text{микр}}$.

Для дальнейшего анализа необходимо ввести понятие *температуры*.

Кинетической температурой α-компонента в молекулярной теории газов называют функцию, характеризующую значение средней кинетической энергии теплового движения молекулы и определяемую равенством

$${}^1/_2 m_\alpha <V_\alpha^2> = {}^3/_2 kT_\alpha, \qquad (1.6.31)$$

где $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — *постоянная Больцмана*. Кинетическая температура смеси компонентов определяется формулой [1]

$$T = \sum_{\alpha=1}^{\mu} n_\alpha T_\alpha / n, \qquad (1.6.32)$$

где n — общее число молекул в единичном объеме.

Кинетическое определение температуры является более общим, чем термодинамическое, так как оно справедливо независимо от того, находится ли газ в состоянии термодинамического равновесия или нет.

§ 1.7. Гидродинамические уравнения в кинетической теории

Суммарными или *аддитивными инвариантами* парных столкновений называют величины, для которых выполняется равенство

$$\psi'_\alpha + \psi'_\beta = \psi_\alpha + \psi_\beta. \qquad (1.7.1)$$

Таким образом, если молекулярный признак ψ_α — аддитивный инвариант столкновений, то *сумма молекулярных признаков для взаимодействующих молекул инвариантна при столкновении.*

В частности, если молекулы обладают только энергией поступательного движения, то аддитивные инварианты можно выбрать в виде

$$\psi_1 = m_\alpha, \ \psi_2 = m_\alpha \mathbf{v}_\alpha, \ \psi_3 = {}^1/_2 m_\alpha \mathbf{v}_\alpha^2. \qquad (1.7.2)$$

Эти величины, очевидно, удовлетворяют законам сохранения массы, импульса и энергии

$$m_\alpha + m_\beta = m'_\alpha + m'_\beta; \ m_\alpha \mathbf{v}_\alpha + m_\beta \mathbf{v}_\beta = m_\alpha \mathbf{v}'_\alpha + m_\beta \mathbf{v}'_\beta; \qquad (1.7.3)$$

$${}^1/_2 m_\alpha \mathbf{v}_\alpha^2 + {}^1/_2 m_\beta \mathbf{v}_\beta^2 = {}^1/_2 m_\alpha \mathbf{v}_\alpha'^2 + {}^1/_2 m_\alpha \mathbf{v}_\beta'^2 \qquad (1.7.4)$$

и по определению являются аддитивными инвариантами Следует отметить, что *линейная комбинация аддитивных инвариантов также является аддитивным инвариантом.*

Для неупругих бимолекулярных столкновений

$$\psi_\alpha + \psi_\beta = \psi'_\gamma + \psi'_\delta$$

и в качестве инвариантов столкновений могут быть использованы величины

$$\psi_1 = m_\alpha; \ \psi_2 = m_\alpha \mathbf{v}_\alpha; \ \psi_3 = {}^1/_2 m_\alpha v_\alpha^2 + \varepsilon_\alpha, \qquad (1.7.5)$$

где ε_α — внутренняя энергия молекулы сорта α.

Если имеется совокупность суммарных инвариантов, каждый из которых не может быть выражен с помощью линейной комбинации других инвариантов, то данные суммарные инварианты называют *независимыми*. Если суммарный инвариант может быть представлен в виде линейной комбинации независимых инвариантов, то его называют *зависимым*. Число независимых инвариантов столкновения совпадает с числом соотношений, выражающих математическую формулировку законов сохранения для взаимодействующих частиц.

Выведем уравнение, которому должна удовлетворять функция ψ_α. С этой целью обе части уравнения Больцмана умножим на $\psi_\alpha d\mathbf{v}_\alpha$ и проинтегрируем по всем скоростям $\mathbf{v}_\alpha$ [1]:

$$\frac{dn_\alpha \langle\psi_\alpha\rangle}{dt} + n_\alpha \langle\psi_\alpha\rangle \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v}_0 + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \langle\psi_\alpha \mathbf{V}_\alpha n_\alpha\rangle -$$

$$- n_\alpha \left\{ \frac{d\langle\psi_\alpha\rangle}{dt} + \mathbf{V}_\alpha \cdot \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial \mathbf{r}} + \left(\mathbf{F}_\alpha - \frac{d\mathbf{v}_0}{dt}\right) \cdot \frac{\partial \langle\psi_\alpha\rangle}{\partial \mathbf{V}_\alpha} - \right.$$

$$\left. - \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial \mathbf{V}_\alpha} \mathbf{V}_\alpha : \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{v}_0 \right\} = \int \left(\frac{\partial_e f_\alpha}{\partial t}\right)_r \psi_\alpha d\mathbf{V}_\alpha +$$

$$+ \int \left(\frac{\partial_e f_\alpha}{\partial t}\right)_{el} \psi_\alpha d\mathbf{V}_\alpha. \qquad (1.7.6)$$

Это соотношение называют **уравнением Энскога.**

Если функцию распределения f_α выразить через переменные $\mathbf{V}_\alpha$, $\mathbf{r}$, t, то получим уравнение Больцмана для системы координат, движущейся со среднемассовой скоростью:

$$\frac{df_\alpha}{dt} + \mathbf{V}_\alpha \cdot \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mathbf{r}} + \left(\mathbf{F}_\alpha - \frac{d\mathbf{v}_0}{dt}\right) \cdot \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mathbf{V}_\alpha} - \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mathbf{V}_\alpha} : \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{v}_0 =$$

$$= \sum_{\beta=1}^{\mu} \int (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta) g_{\alpha\beta} P^{\alpha\beta}_{\alpha\beta} \, bdb\varepsilon d\mathbf{V}_\beta + \left(\frac{\partial_e f_\alpha}{\partial t}\right)_r. \qquad (1.7.7)$$

Подставим в уравнение (1.7.6) m_α вместо ψ_α. В результате получим **уравнение сохранения α-компонента:**

$$\frac{\partial m_\alpha n_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (m_\alpha n_\alpha \langle\mathbf{v}_\alpha\rangle) = R_\alpha, \; \alpha = 1, \ldots, \mu. \qquad (1.7.8)$$

Здесь

$$R_\alpha = \int m_\alpha \left(\frac{\partial_e f_\alpha}{\partial t}\right)_r d\mathbf{V}_\alpha \qquad (1.7.9)$$

— массовая скорость образования компонента α в результате химических реакций. При этом

$$\sum_\alpha R_\alpha = 0. \qquad (1.7.10)$$

Имея в виду, что $m_\alpha n_\alpha = \rho_\alpha$ — плотность α-компонента, используя формулы (1.6.6) и (1.6.7), получим уравнение сохранения α-компонента в виде

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot [\rho_\alpha (\mathbf{v}_0 + \mathbf{j}_\alpha)] = R_\alpha, \quad \alpha = 1, \ldots, \mu. \quad (1.7.11)$$

Если просуммировать уравнения (1.7.11) по α от 1 до μ, то с учетом $\rho = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \rho_\alpha$, (1.6.8) и (1.7.10) получаем уравнение **неразрывности для всей смеси:**

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho \mathbf{v}_0) = 0. \quad (1.7.12)$$

Напомним, что здесь $\mathbf{v}_0$ — среднемассовая, или гидродинамическая, скорость, а ρ — плотность многокомпонентной смеси.

Вместо μ уравнений вида (1.7.11) можно использовать уравнение (1.7.12) и $\mu - 1$ уравнений (1.7.11). Для использования уравнений вида (1.7.11) необходимо знать R_α.

Подставим в уравнение (1.7.6) вместо величины ψ_α импульс α-молекулы $m_\alpha \mathbf{V}_\alpha$ в системе отсчета, движущейся со среднемассовой скоростью, и просуммируем результат подстановки по α от 1 до μ. Используя закон сохранения импульса при упругих и неупругих столкновениях, получим уравнение движения многокомпонентной смеси в виде

$$\rho \frac{d\mathbf{v}_0}{dt} = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \sum_{\alpha=1}^{\mu} \rho_\alpha \langle \mathbf{V}_\alpha \mathbf{V}_\alpha \rangle. \quad (1.7.13)$$

Введем силу $\mathbf{F}$, действующую на единичную массу:

$$\rho \mathbf{F} = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha, \quad (1.7.14)$$

и используем определение тензора давлений $\mathbf{P}$. В результате получим **уравнение движения многокомпонентной смеси:**

$$\frac{d\mathbf{v}_0}{dt} = \mathbf{F} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{P}. \quad (1.7.15)$$

Полной внутренней энергией молекулы сорта α называют сумму

$$\varepsilon_{\alpha\text{п}} = \varepsilon_\alpha + {}^1/_2 m_\alpha V_\alpha^2, \quad (1.7.16)$$

где $^1/_2 m_\alpha V_\alpha^2$ — внутренняя энергия одной молекулы сорта α, отвечающая поступательным степеням свободы, а ε_α представляет собой сумму внутренней энергии, соответствующей непоступательным степеням свободы, и потенциальной (химической) энергии молекулы, связанной с определенным расположением атомов в молекуле сорта α.

Из определения ε_α следует, что

$$\frac{\partial \varepsilon_\alpha}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial \varepsilon_\alpha}{\partial \mathbf{r}} = 0, \quad \frac{\partial \varepsilon_\alpha}{\partial \mathbf{V}_\alpha} = 0.$$

Введем *термодинамическую внутреннюю энергию* $\widehat{u}$, *приходящуюся на единичную массу*,

$$\widehat{u} = \frac{1}{\rho} \sum_\alpha \int \varepsilon_{\alpha п} f_\alpha \, d\mathbf{v}_\alpha = \frac{1}{\rho} \sum_\alpha n_\alpha \langle \varepsilon_{\alpha п} \rangle =$$

$$= \frac{1}{\rho} \left[\sum_\alpha \frac{\rho_\alpha \langle V_\alpha^2 \rangle}{2} + \sum_\alpha n_\alpha \varepsilon_\alpha \right], \qquad (1.7.17)$$

и тепловой поток

$$\mathbf{q} = \sum_\alpha {}^1/_2 \, m_\alpha n_\alpha \langle V_\alpha^2 \mathbf{V}_\alpha \rangle + \sum_\alpha n_\alpha \varepsilon_\alpha \langle \mathbf{V}_\alpha \rangle. \qquad (1.7.18)$$

Подставляя в уравнение Энскога (1.7.6) вместо ψ_α полную внутреннюю энергию $\varepsilon_{\alpha п}$ одной молекулы сорта α и суммируя результат подстановки по α от 1 до μ, получаем уравнение сохранения энергии многокомпонентной смеси:

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} \left[\frac{dn_\alpha \langle \varepsilon_{\alpha п} \rangle}{dt} + n_\alpha \langle \varepsilon_{\alpha п} \rangle \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v}_0 + \right.$$

$$+ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot n_\alpha \langle \varepsilon_{\alpha п} \mathbf{V}_\alpha \rangle - n_\alpha \left\{ \left(\mathbf{F}_\alpha - \frac{d\mathbf{v}_0}{dt} \right) \cdot m_\alpha \mathbf{V}_\alpha - \right.$$

$$\left. \left. - m_\alpha \langle \mathbf{V}_\alpha \mathbf{V}_\alpha \rangle : \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{v}_0 \right\} \right] = 0.$$

Следует отметить, что при выводе этого уравнения первые два члена в фигурной скобке, расположенной в левой части уравнения Энскога (1.7.6), обратились в нуль, поскольку $\mathbf{V}_\alpha$, $\mathbf{r}$, t — независимые переменные, а столкновительные члены обратились в нуль вследствие того, что должны быть выполнены законы сохранения энергии для упругих и неупругих столкновений.

Используя определение тензора давлений и то, что полная плотность диффузионного потока равна нулю, получаем из предыдущего уравнения

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu}\left(\frac{\mathrm{d}n_\alpha\langle\varepsilon_{\alpha\text{п}}\rangle}{\mathrm{d}t}+n_\alpha\langle\varepsilon_{\alpha\text{п}}\rangle\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\cdot\mathbf{v}_0+\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\cdot n_\alpha\langle\varepsilon_{\alpha\text{п}}\mathbf{V}_\alpha\rangle\right)=$$

$$=\sum_{\alpha=1}^{\mu}n_\alpha\mathbf{F}_\alpha\cdot m_\alpha\mathbf{V}_\alpha\rangle-\mathrm{P}:\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\mathbf{v}_0. \qquad (1.7.19)$$

Плотностью полного потока энергии будем называть вектор

$$\mathbf{q}_\text{п}=\sum_{\alpha=1}^{\mu}n_\alpha\langle\varepsilon_{\alpha\text{п}}\mathbf{V}_\alpha\rangle=\sum_{\alpha=1}^{\mu}\frac{1}{2}m_\alpha n_\alpha\langle V_\alpha^2\mathbf{V}_\alpha\rangle+$$

$$+\sum_{\alpha=1}^{\mu}n_\alpha\langle\mathbf{V}_\alpha\rangle\varepsilon_\alpha. \qquad (1.7.20)$$

Вводя вектор $\mathbf{q}_\text{п}$ в уравнение (1.7.19), запишем его в окончательном виде:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\sum_{\alpha=1}^{\mu}n_\alpha\langle\varepsilon_{\alpha\text{п}}\rangle+\left(\sum_{\alpha=1}^{\mu}n_\alpha\langle\varepsilon_{\alpha\text{п}}\rangle\right)\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\cdot\mathbf{v}_0+$$

$$+\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\cdot\mathbf{q}_\text{п}=\sum_{\alpha=1}^{\mu}m_\alpha n_\alpha\mathbf{F}_\alpha\cdot\langle\mathbf{V}_\alpha\rangle-\mathrm{P}:\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\mathbf{v}_0. \qquad (1.7.21)$$

В полученные **гидродинамические уравнения** неразрывности для компонентов, движения и энергии входят усредненные величины, которые еще необходимо выразить через параметры, характеризующие макросостояние вещества. К таким величинам относятся, например, средняя полная внутренняя энергия компонентов, массовая скорость образования компонентов за счет всех химических реакций. Установление упомянутых связей требует привлечения сведений из термодинамики и химической кинетики, к их изложению мы сейчас и переходим.

Глава 2. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ И ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

§ 2.1. Основные понятия и определения равновесной термодинамики

Предметом исследования в классической термодинамике являются закономерности превращения энергии в равновесных системах и при переходе макроскопических систем в состояние равновесия.

В термодинамике стационарных необратимых процессов соотношения, полученные классической термодинамикой, обобщаются на неравновесные системы. Термодинамика необратимых процессов начала интенсивно развиваться начиная с 30-х годов, после известных работ Онзагера, и в настоящее время неравновесную термодинамику можно рассматривать как вполне сложившуюся физическую теорию. Однако неравновесной термодинамике свойственны те же недостатки, что и всякой феноменологической теории, в которой не рассматриваются конкретные модели взаимодействия частиц — соотношения термодинамики необратимых процессов содержат некоторые величины (кинетические коэффициенты), нахождение которых связано с использованием либо кинетических уравнений, либо эксперимента. Поэтому далее мы кратко изложим лишь основы классической термодинамики. Более подробно термодинамика изложена, например, в книге [6].

Как уже упоминалось, термодинамика является наукой феноменологической. Основу термодинамического метода составляют постулаты и три закона (или начала) термодинамики. Оказывается возможным, исходя из небольшого числа общих законов, получить в термодинамике весьма глубокие результаты. В этом смысле изложение термодинамики можно построить таким же образом, как это делается, скажем, в евклидовой геометрии. Перейдем к изложению основных понятий и определений термодинамики.

Термодинамической системой называют любую совокупность материальных тел (состоящих из большого числа частиц), заключенную внутри заданных границ.

Систему называют *изолированной*, если она не обменивается энергией и веществом с другими системами, в противном случае систему называют *неизолированной*. Если система не может обмениваться теплотой с окружающей средой, ее считают *адиабатной* (или теплоизолированной).

Говорят, что термодинамическая система заключена в *адиабатную оболочку*, если некая идеальная теплоизолирующая поверхность полностью исключает теплообмен с окружающей средой.

Очевидно, система изолирована, если она заключена в адиабатную и абсолютно жесткую оболочку, которая делает невозможным ни тепловое, ни механическое взаимодействие с окружающей средой.

Систему, имеющую во всех своих частях одинаковые свойства, называют *однородной*.

Если система состоит из нескольких однородных, но различных частей, отделенных друг от друга поверхностями раздела, то такую систему называют *гетерогенной*, а различные части, их которых она состоит, называют *фазами*. В соответствии с тремя возможными видами агрегатного состояния вещества существуют *жидкая, твердая и газообразная фазы*. Систему, состоящую из одной фазы, называют *гомогенной*.

Макроскопические величины, характеризующие состояние системы, называют *термодинамическими параметрами*. Параметры разделяют на *внешние* (определяемые положением не входящих в систему внешних тел) и *внутренние* (определяемые положением и совокупным движением входящих в систему частиц). Например, объем системы V является внешним параметром, а внутренняя энергия U — внутренним. Очевидно, значение внутренних параметров зависит от значения внешних параметров системы.

Иногда говорят об *экстенсивных и интенсивных параметрах*. Экстенсивными называют параметры системы, пропорциональные массе или числу частиц в системе; в противоположном случае параметры считаются интенсивными. Например, давление p является интенсивным параметром, а удельный объем v, энтропия S, энергия системы E — параметры экстенсивные.

Состояние системы называют *стационарным*, если параметры системы с течением времени не изменяются.

Если при постоянных внешних условиях неизменны не только параметры системы, но и отсутствуют какие-либо стационарные потоки вещества и энергии, так что макроскопические свойства системы, сравниваемые в два различных момента времени, одинаковы, то говорят, что система находится в состоянии *термодинамического равновесия*.

Сформулируем теперь **первый постулат термодинамики.** *любая система, находящаяся при фиксированных внешних па.*

раметрах, со временем приходит в состояние термодинамического равновесия и самопроизвольно выйти из него не может.

Из первого постулата следует:

а) малыми отклонениями от состояния равновесия (флуктуациями) в термодинамике пренебрегают;

б) понятие термодинамического равновесия применимо лишь к термодинамическим системам (состоящим из весьма большого, но конечного числа молекул) и неприменимо к нетермодинамическим системам (Вселенная). Поэтому неправомерен вывод из первого постулата термодинамики о возможности термодинамического равновесия во Вселенной и ее «тепловой смерти».

Если привести в тепловой контакт две системы, порознь находящиеся в состоянии термодинамического равновесия, то возможно нарушение равновесия в объединенной системе даже при равенстве внешних параметров систем. Из приведенного опытного факта следует:

а) существует еще один термодинамический параметр, называемый температурой, который не является функцией внешних параметров, а определяется внутренним состоянием системы;

б) температура определена только для состояния термодинамического равновесия или состояний, близких к нему;

в) для состояний, далеких от состояния термодинамического равновесия, понятие температуры, вообще говоря, лишено смысла.

> *Любой равновесный внутренний параметр системы является функцией ее внешних параметров и температуры.*

Указанное утверждение носит название **второго постулата термодинамики.**

Нас в этой главе будут интересовать такие процессы, в которых изменение внутренних термодинамических параметров происходит не спонтанным образом, а полностью контролируется изменением внешних термодинамических параметров и температуры. Как следует из второго постулата термодинамики, для этого достаточно, чтобы во время эволюции системы она в каждый момент времени находилась в состоянии термодинамического равновесия.

Термодинамический процесс называют *равновесным или квазистатическим*, если все параметры системы меняются столь медленно, что система при ее эволюции все время находится в термодинамически равновесных состояниях,

Если изолированная система выведена из состояния равновесия, то через некоторое время τ, называемое *временем релаксации*, она вернется к равновесному состоянию. Сам процесс перехода системы к равновесному состоянию называют *релаксацией*. Если за время процесса некоторый параметр системы a_i меняется на Δa_i, то скорость изменения этого параметра во время равновесного процесса должна, очевидно, удовлетворять неравенству

$$\frac{da_i}{dt} \ll \frac{\Delta a_i}{\tau}. \qquad (2.1.1)$$

Из опыта известно, что любой реальный самопроизвольный процесс является *необратимым*. Однако можно представить себе гипотетический, но тем не менее полезный для анализа многих явлений процесс, допускающий возможность возвращения системы в первоначальное состояние без того, чтобы в окружающей среде остались какие-либо изменения. Процесс, который можно провести в обратном направлении так, чтобы система и окружающая среда пришли в первоначальное состояние через те же промежуточные состояния, что и в прямом процессе, называют *обратимым*.

§ 2.2. Первый закон термодинамики и уравнение состояния

Первый закон термодинамики представляет собой приложение закона сохранения и превращения энергии к тепловым явлениям. В классической термодинамике принято считать работу W системы положительной ($W > 0$), если работа производится системой над внешними телами. Количество теплоты $Q > 0$, если теплота передается системе*.

Термодинамические параметры, не зависящие от эволюции системы и полностью определяемые состоянием системы в данный момент времени, называют *функциями состояния*.

Очевидно, для квазистатических процессов любая функция состояния системы зависит лишь от температуры и набора независимых внешних параметров, соответствующих данному моменту времени.

---

* В химической термодинамике, наоборот, количество теплоты часто считается положительным, если теплота передается от термодинамической системы окружающим телам.

Пусть термодинамическая система обладает n внешними параметрами. Тогда элементарная работа системы может быть представлена в виде

$$\delta W = \sum_{i=1}^{n} A_i \, \mathrm{d}a_i. \qquad (2.2.1)$$

Здесь A_i — обобщенная сила, соответствующая внешнему параметру a_i (обобщенной координате), $i = 1, \ldots, n$. В квазистатических процессах $A_i = A_i(a_i, \ldots, a_n, T)$.

Термодинамическую систему называют *простой*, если она обладает лишь одним независимым внешним параметром.

Для простой термодинамической системы

$$\delta W = A \mathrm{d}a. \qquad (2.2.2)$$

Если таким внешним параметром является объем V системы, то

$$\delta W = p \mathrm{d}V \qquad (2.2.3)$$

и, следовательно, давление p является обобщенной силой, сопряженной обобщенной координате V. При термодинамическом исследовании явлений, связанных с поверхностным натяжением в жидкости, работа сил поверхностного натяжения при изменении площади поверхности на $\mathrm{d}\Sigma$ записывается так:

$$\delta W = -\alpha \mathrm{d}\Sigma, \qquad (2.2.4)$$

где α — поверхностное натяжение. Знак минус в формуле (2.2.4) появляется в соответствии с приведенным выше правилом знаков для элементарной работы.

Обратим внимание на разницу в употреблении знаков d и δ — элементарных приращений переменных величин. Знак δ употребляют в том случае, если соответствующее выражение не является полным дифференциалом. Величина δW не представляет собой полного дифференциала, поскольку работа W не является функцией состояния. Это утверждение следует также из того факта, что в общее выражение (2.2.1) для элементарной работы дифференциал температуры не входит.

По аналогии с соотношением (2.2.2) элементарное количество теплоты, полученное системой, можно представить в форме

$$\delta Q = T \mathrm{d}S, \qquad (2.2.5)$$

сопоставив обобщенной силе T некоторую обобщенную координату S — энтропию. Естественно, такое введение энтропии не может считаться строгим.

Отнесем к внутренней энергии U системы энергию, не связанную с движением системы как целого и не являющуюся потенциальной энергией системы в поле внешних сил. Тогда закон сохранения энергии (первое начало термодинамики) имеет вид

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \delta W. \tag{2.2.6}$$

Из первого начала термодинамики следует, что внутренняя энергия U системы является функцией состояния. Действительно, в противном случае при круговом процессе оказалось бы возможным получить работу от некоторого устройства (вечного двигателя первого рода), не заимствуя энергии извне. Итак, возможны две формулировки первого начала термодинамики:

1) *внутренняя энергия системы есть функция состояния*;
2) *невозможен вечный двигатель первого рода, совершающий работу в круговом процессе, не заимствуя энергии извне.*

Используя соотношение (2.2.1), получим следующую запись первого закона термодинамики:

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \sum_{i=1}^{n} A_i \, \mathrm{d}a_i. \tag{2.2.7}$$

В соответствии со вторым постулатом термодинамики для равновесных процессов можно записать:

$$A_i = A_i(a_1, \ldots, a_n, T), \; i = 1, \ldots, n, \tag{2.2.8}$$

$$U = U(a_1, \ldots, a_n, T). \tag{2.2.9}$$

Уравнения вида (2.2.8) называют *термическими уравнениями состояния.*

Уравнения вида (2.2.9) называют *калорическими уравнениями состояния.*

Для простой термодинамической системы, для которой $A = p$, $a = V$, термическое уравнение состояния имеет вид

$$p = RT/V. \tag{2.2.10}$$

Уравнение (2.2.10) может быть получено также из соображений размерности. В самом деле, размерность давления можно выразить через размерности температуры, плотности и молярной теплоемкости $c_м$. Тогда $p/(c_м \rho T) = l$, где l — неко-

торая безразмерная постоянная. В результате имеем уравнение (2.2.10), причем $c_м l = R$. Впрочем, впервые уравнение (2.2.10), так же как и калорическое уравнение состояния

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \qquad (2.2.11)$$

было получено экспериментальным путем (Клапейрон, Джоуль). Газ, подчиняющийся уравнениям (2.2.10), (2.2.11), называют *идеальным*.

§ 2.3. Основные термодинамические процессы

Во всякой термодинамической системе (простой или сложной) всегда возможны процессы:

1) *изотермический* ($T = \text{const}$);
2) *адиабатный* ($\delta Q = 0$);
3) *политропный* (теплоемкость $C = \delta Q/\mathrm{d}T = \text{const}$);
4) $a_i = \text{const}$, $i = 1, \ldots, n$;
5) $A_i = \text{const}$, $i = 1, \ldots, n$.

Для простой термодинамической системы ($a = V$, $A = p$) четвертый процесс носит название *изохорного*, пятый — *изобарного*.

Воспользуемся первым законом термодинамики для простой термодинамической системы — реального газа

$$\delta Q = \mathrm{d}U + A\mathrm{d}a, \quad U = U(a, T), \quad \delta Q = C\mathrm{d}T \qquad (2.3.1)$$

и определением теплоемкости C в форме (2.3.1). Получим

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right]\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}T}. \qquad (2.3.2)$$

Отсюда

$$C_A = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right]\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A, \qquad (2.3.3)$$

$$C_a = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a, \qquad (2.3.4)$$

$$C_A - C_a = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right]\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A. \qquad (2.3.5)$$

Уравнение (2.3.5) носит название **обобщенного соотношения Майера.**

Для простой термодинамической системы идеального газа в силу соотношений (2.2.10), (2.2.11) имеем

$$c_{pм} - c_{Vм} = R. \qquad (2.3.6)$$

Из формул (2.3.2)—(2.3.4) следует

$$(C-C_A)\,\mathrm{d}T=\frac{C_A-C_a}{(\partial a/\partial T)_A}\,\mathrm{d}a, \qquad (2.3.7)$$

и если $C \neq C_a$, то

$$\mathrm{d}T+\frac{C_A-C_a}{C_a-C}\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A \mathrm{d}a=0. \qquad (2.3.8)$$

Соотношение (2.3.8) есть **дифференциальное уравнение политропы в переменных** T, a. Подставим величину

$$dT=\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a \mathrm{d}A+\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A \mathrm{d}a$$

в уравнение (2.3.8). Найдем, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a \mathrm{d}A+\frac{C_A-C}{C_a-C}\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A \mathrm{d}a=0. \qquad (2.3.9)$$

Соотношение (2.3.9) есть **дифференциальное уравнение политропы в переменных** A, a. Для идеального газа уравнение (2.3.9) приводится к виду

$$V\mathrm{d}p+\frac{C_p-C}{C_V-C}\,p\mathrm{d}V=0, \qquad (2.3.10)$$

где $n=(C_p-C)/(C_V-C)$ — *показатель политропы*, а $\gamma=C_p/C_V$ — *показатель адиабаты*.

Интегрируя соотношение (2.3.10), получим **уравнение политропы:**

$$pV^n=\mathrm{const}. \qquad (2.3.11)$$

Если процесс адиабатный, то $C=0$; следовательно,

$$pV^\gamma=\mathrm{const}, \qquad (2.3.12)$$

что представляет собой **уравнение адиабаты Пуассона.**

Функциональная связь, возникающая между термодинамическими параметрами в том или ином процессе, носит название **уравнения процесса.**

Найдем работу, совершаемую газом в политропном процессе, при переходе системы из состояния *1* в состояние *2*:

$$W_{12}=\int_1^2 p\mathrm{d}V=p_1V_1^n\int_1^2\frac{\mathrm{d}V}{V^n}=C_V\frac{\gamma-1}{n-1}(T_1-T_2). \qquad (2.3.13)$$

Но $\delta Q = C\,dT$ и, следовательно,

$$Q_{12} = C(T_2 - T_1) = C_V \frac{n-\gamma}{n-1}(T_2 - T_1). \qquad (2.3.14)$$

Из уравнений (2.3.13), (2.3.14) следует, что

$$\frac{Q_{12}}{W_{12}} = \frac{\gamma - n}{\gamma - 1}. \qquad (2.3.15)$$

Пусть газ, первоначально находившийся в состоянии *1*, перешел в иное состояние в результате изотермического, политропного, изохорного, изобарного процессов. Тогда вся плоскость $p - V$-диаграммы **(рис. 2.3.1)** будет разбита на области *1* (где $n < 1$), *2* (где $1 < n < \gamma$) и *3* (где $n > \gamma$).

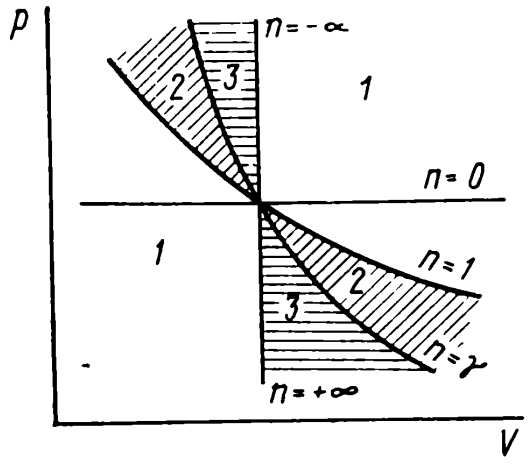


Рис. 2.3.1. P—V-диаграммы для изотермического, изохорного и изобарного процессов

Нетрудно найти характер изменения основных термодинамических величин в каждой из отмеченных областей. Для этого достаточно воспользоваться уравнением первого закона термодинамики (2.2.6) и соотношением (2.3.15). В качестве примера рассмотрим эволюцию основных термодинамических величин для области *1* в случае расширения газа. Имеем $\delta W > 0$, поскольку $dV > 0$. Из формулы (2.3.15) следует, что $Q_{12} > 0$ ($n < 1$); $Q_{12}/W_{12} > 1$. Наконец, из первого закона термодинамики заключаем, что $dU = \delta Q - \delta W > 0$. Построим теперь схему распределения энергии **(рис. 2.3.2).**

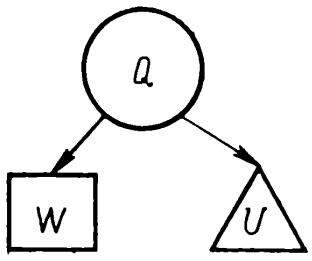


Рис. 2.3.2. Схема распределения энергии в термодинамическом процессе

Исследование в остальных областях проводится совершенно аналогично. В качестве полезного упражнения рекомендуется построить схемы распределения энергии для остальных областей и убедиться в том, что в каждой из областей переход от случая расширения газа к случаю сжатия (и наоборот) равносилен изменению направления стрелок на схеме распределения теплоты на обратное.

Результаты исследования сведены в табл. 2.3.1. Значения соответствующих величин, большие нуля, здесь обозначены знаком «+», меньшие нуля — знаком «—». Из таблицы видно, что:

Таблица 2.3.1

Область p—V-диаграммы	n	Расширение газа			Сжатие газа		
		ΔU_{12}	ΔQ_{12}	C W_{12}	ΔU_{12}	ΔQ_{12}	C W_{12}
1	$n<1$	+	+	+ +	—	—	+ —
2	$1<n<\gamma$	—	+	— +	+	—	— —
3	$n>\gamma$	—	—	+ +	+	+	+ —

1) если политропа проходит выше (ниже) изотермы, то для этого процесса $\Delta U > 0$ ($\Delta U < 0$);

2) если политропа проходит выше (ниже) адиабаты, то для этого процесса $\Delta Q > 0$ ($\Delta Q < 0$).

§ 2.4. Второй закон термодинамики. Принцип адиабатной недостижимости. Энтропия

Второй закон термодинамики:

невозможно создать циклически действующее устройство, производящее механическую работу на основе теплообмена только с одним источником теплоты.

Такое гипотетическое циклически действующее устройство, способное производить работу на основе теплообмена с одним источником теплоты, назовем *вечным двигателем второго рода*. Итак, возможна еще одна формулировка второго начала термодинамики:

невозможен вечный двигатель второго рода.

В результате действие всякого циклически работающего двигателя связано с отдачей части теплоты рабочим телом окружающим телам (холодильнику). Передача части теплоты рабочим телом холодильнику в круговом процессе превращения теплоты в работу носит название *компенсации*.

Таким образом, если к термодинамической системе при круговом процессе была подведена теплота Q, в результате чего системой была совершена работа W, то всегда

$$Q > W. \qquad (2.4.1)$$

Если же работа W термодинамической системы превращается в теплоту, то возможно равенство

$$W = Q. \qquad (2.4.2)$$

Соотношения (2.4.1), (2.4.2) устанавливают качественную неэквивалентность теплоты и работы.

Можно убедиться в том, что из второго закона термодинамики следует необходимость существования еще одной функции состояния, называемой энтропией. Заметим, что существует возможность введения термодинамических функций состояния путем использования некоторых принципов недостижимости. Например, из утверждения, что вблизи каждого состояния равновесной системы существуют состояния, недостижимые изобарным путем, следует существование у каждой равновесной системы давления p.

Систему, все части которой имеют одинаковую температуру, называют *термически однородной*.

Вблизи каждого состояния термически однородной системы существуют состояния, недостижимые адиабатным путем. Это утверждение носит название **принципа адиабатной недостижимости Каратеодори**.

Действительно, пусть термодинамическая система перешла из состояния *1* в состояние *2* в результате некоторого равновесного процесса

$$Q = U_2 - U_1 + W_1 \qquad (2.4.3)$$

и вернулась затем в первоначальное состояние в результате адиабатного процесса, совершив работу W_2:

$$0 = U_1 - U_2 + W_2. \qquad (2.4.4)$$

Тогда, суммируя равенства (2.5.3), (2.5.4), получим

$$Q = W_1 + W_2. \qquad (2.4.5)$$

Уравнение (2.4.5) противоречит второму закону термодинамики [см. уравнение (2.4.1)], поскольку оказалось возможным превратить теплоту в работу без компенсации. Полученное противоречие доказывает сформулированное в принципе утверждение.

Из принципа адиабатной недостижимости следует, что

$$\delta Q = k\mathrm{d}S, \qquad (2.4.6)$$

где k — коэффициент пропорциональности, значение которого еще должно быть установлено, S — новая функция состояния, называемая энтропией.

Напомним некоторые сведения из теории *пфаффовых форм*. Пфаффову форму

$$\delta\Pi = \sum_{i=1}^{m} X_i \mathrm{d}x_i$$

называют *голономной*, если она имеет интегрирующий множитель, в противном случае ее считают *неголономной*.

Пфаффова форма от двух независимых переменных всегда имеет интегрирующий множитель. Отсюда следует, что для простой термодинамической системы — идеального газа, состояние которого описывается с помощью обобщенной координаты V и температуры T, всегда возможна запись (2.4.6).

Рассмотрим теперь пфаффову форму

$$\delta\Pi = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + X_3 dx_3. \qquad (2.4.7)$$

Если $\delta\Pi$ голономна, то

$$\mu\delta\Pi = \sum_{i=1}^{3} \frac{\partial\Phi}{\partial x_i} dx_i = d\Phi, \qquad (2.4.8)$$

т.е. является полным дифференциалом некоторой функции Φ. Отсюда

$$\frac{\partial\Phi}{\partial x_i} = \mu X_i, \; i = 1, 2, 3. \qquad (2.4.9)$$

Но смешанные производные по любым двум парам переменных должны быть равны ($\partial^2\Phi/(\partial x_i \partial x_j) = \partial^2\Phi/(\partial x_j \partial x_i)$), поэтому

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_2}(\mu X_1) &= \frac{\partial}{\partial x_1}(\mu X_2), \\ \frac{\partial}{\partial x_3}(\mu X_2) &= \frac{\partial}{\partial x_2}(\mu X_3), \\ \frac{\partial}{\partial x_1}(\mu X_3) &= \frac{\partial}{\partial x_3}(\mu X_1). \end{aligned} \qquad (2.4.10)$$

Исключим μ из системы уравнений (2.4.10), для чего первое уравнение умножим на X_3, второе — на X_1, третье — на X_2 и сложим. В результате получим необходимое и достаточное условие голономности пфаффовой формы при $m = 3$:

$$X_1\left(\frac{\partial X_3}{\partial x_2} - \frac{\partial X_2}{\partial x_3}\right) + X_2\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_3} - \frac{\partial X_3}{\partial x_1}\right) + X_3\left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1} - \frac{\partial X_1}{\partial x_2}\right) = 0. \qquad (2.4.11)$$

Заметим, что предположение о термической однородности системы являлось принципиальным при доказатель-

стве принципа Каратеодори. Действительно, рассмотрим следующую термическую неоднородную систему (пример Афанасьевой-Эренфест), состоящую из двух идеальных газов (теплоемкости которых C_{V_1} и C_{V_2}), находящихся в замкнутой оболочке, разделенной поршнем, не пропускающим теплоту.

Для целой системы

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 = C_{V_1}\,\mathrm{d}T_1 + p\mathrm{d}V_1 + C_{V_2}\,\mathrm{d}T_2 + p\mathrm{d}V_2 =$$

$$= C_{p_1}\,\mathrm{d}T_1 + C_{p_2}\,\mathrm{d}T_2 - \frac{R}{p}\,(T_1 + T_2)\,\mathrm{d}p,$$

а независимыми параметрами являются температуры T_1 и T_2 и общее давление p. Нетрудно видеть, что левая часть (2.4.11) в этом случае равна $(C_{V_2} - C_{V_1})R/p$ и обращается в нуль только при $C_{V_1} = C_{V_2}$.

Таким образом, для термически неоднородной системы понятие энтропии требует особого определения.

Пусть система состоит из термически однородных подсистем, номер которых $i = 1, \ldots, n$. Тогда *под энтропией системы S понимают сумму энтропий подсистем*:

$$S = \sum_{i=1}^{n} S_i.$$

Необходимо еще определить величину k. С этой целью в термодинамике используют два пути: а) либо исследуют интегрирующие множители для пфаффовых форм, возникающих в термодинамике (Каратеодори); б) либо устанавливают значение k с помощью некоторых идеальных циклов (Клаузиус).

Следуя первому методу, докажем **теорему:**

среди интегрирующих делителей элемента теплоты δQ имеется такой, который зависит только от температуры и одинаков для произвольных систем, находящихся в тепловом равновесии.

Действительно, пусть имеется система, состояние которой определяется некоторой эмпирической температурой t и набором внешних параметров $a_1, \ldots, a_m, a_{m+1}, \ldots, a_n$. Система состоит из двух подсистем, находящихся в тепловом равновесии; $a_1, \ldots, a_m$—внешние параметры первой, $a_{m+1}\ldots,$ $\ldots, a_n$ — второй системы. К подсистемам подводится теплота δQ_1 и δQ_2, ко всей системе — теплота $\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2$. Используя (2.4.6), получим

$$\delta Q_1 = k_1 \mathrm{d}S_1,\ \delta Q_2 = k_2 \mathrm{d}S_2,\ \delta Q = k\mathrm{d}S, \qquad (2.4.12)$$

где $k_1 = k_2(t, a_1, \ldots, a_m)$; $k_2 = k_2(t, a_{m+1}, \ldots, a_n)$; $k = k(t, a_1, \ldots, a_n)$.

Энтропии S_1, S_2 возьмем в качестве новых независимых переменных, исключив с их помощью независимые переменные a_1, a_{m+1}. В результате имеем

$$k_1 = k_1(t, S_1, a_2, \ldots, a_m),$$

$$k_2 = k_2(t, S_2, a_{m+2}, \ldots, a_n),$$

$$k = k(t, S_1, S_2, a_2, \ldots, a_m, a_{m+2}, \ldots, a_n),$$

$$dS = \frac{\partial S}{\partial t} dt + \frac{\partial S}{\partial S_1} dS_1 + \frac{\partial S}{\partial S_2} dS_2 + \sum_{\substack{i=2 \\ i \neq m+1}}^{n} \frac{\partial S}{\partial a_i} da_i. \qquad (2.4.13)$$

Но из (2.4.12) следует, что

$$dS = \frac{k_1}{k} dS_1 + \frac{k_2}{k} dS_2. \qquad (2.4.14)$$

Сравнивая (2.4.13) и (2.4.14), находим

$$\frac{\partial S}{\partial S_1} = \frac{k_1}{k}, \quad \frac{\partial S}{\partial S_2} = \frac{k_2}{k}, \quad \frac{\partial S}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial a_i} = 0,$$

$$i = 2, \ldots, n, \ i \neq m+1. \qquad (2.4.15)$$

Из соотношений (2.4.15) видим, что

$$\frac{\partial}{\partial S_1} \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial S}{\partial S_1} = \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{k_1}{k}\right) = 0.$$

Аналогично,

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{k_2}{k}\right) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial a_i}\left(\frac{k_1}{k}\right) = \frac{\partial}{\partial a_i}\left(\frac{k_2}{k}\right) = 0, \qquad (2.4.16)$$

$$i = 2, \ldots, n, \ i \neq m+1.$$

Следовательно, в общем виде

$$k_1 = \varphi(t) f_1(S_1, a_2, \ldots, a_m),$$

$$k_2 = \varphi(t) f_2(S_2, a_{m+2}, \ldots, a_n),$$

$$k = \varphi(t) f_3(S_1, S_2, a_2, \ldots, a_m, a_{m+2}, \ldots, a_n).$$

Но k_1 не зависит от $a_{m+2}, \ldots, a_n$; k_2 не зависит от $a_1, \ldots, a_m$, поэтому из соотношения (2.4.16) заключаем что k не зависит

от $a_2, \ldots, a_m, a_{m+2}, \ldots, a_n$; следовательно, и k_1 не зависит от $a_2, \ldots, a_m$, а k_2 не зависит от $a_{m+2}, \ldots, a_n$, т. е.

$$k_1 = \varphi(t)f_1(S_1),\ k_2 = \varphi(t)f_2(S_2),\ k = \varphi(t)f(S_1, S_2). \tag{2.4.17}$$

Пфаффовы формы $\delta Q_1 = k_1 \mathrm{d}S_1$, $\delta Q_2 = k_2 \mathrm{d}S_2$, имеющие интегрирующие делители $\varphi(t)f_1(S_1)$, $\varphi(t)f_2(S_2)$, имеют их бесконечное множество. Нетрудно видеть, что и $k_1 = \varphi(t)$, $k_2 = \varphi(t)$ также являются интегрирующими делителями. Действительно, например, $\delta Q_1 = \varphi(t)\, f_1(S_1)\mathrm{d}S_1 = \varphi(t)\mathrm{d}S$, где $S = \int f_1(S_1)\mathrm{d}S_1$. Если $k_1 = \varphi(t)$, $k_2 = \varphi(t)$, то $k = \varphi(t)$. Чтобы убедиться в этом, достаточно представить себе три системы, находящиеся в тепловом равновесии. Для каждой пары выполняются соотношения $k_1 = k_2 = \varphi(t)$, $k_1 = k = \varphi(t)$, где k относится к системе $1 + 2$. Итак,

$$\delta Q_1 = \varphi(t)\mathrm{d}S_1,\ \delta Q_2 = \varphi(t)\mathrm{d}S_2,\ \delta Q = \varphi(t)\mathrm{d}S.$$

Выберем в качестве термодинамической температуры $T = \varphi(t)$.

Тогда

$$\delta Q_1 = T\mathrm{d}S_1,\ \delta Q_2 = T\mathrm{d}S_2,\ \delta Q = T\mathrm{d}S. \tag{2.4.18}$$

Из соотношений (2.4.18) следует, что энтропия системы равна сумме энтропий ее термически равновесных подсистем (ср.с примером Афанасьевой-Эренфест). Теорема доказана.

Нетрудно видеть, что для некоторого цикла, состоящего из равновесных процессов,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0, \tag{2.4.19}$$

поскольку энтропия есть функция состояния. Соотношение (2.4.19) носит название **интеграла Клаузиуса.**

Для необратимых процессов термодинамика позволяет получить систему неравенств, показывающих направление неравновесных процессов. Например, можно убедиться, что для цикла, содержащего неравновесные процессы, интеграл Клаузиуса меньше нуля.

Действительно, пусть система переходит из состояния *1* в состояние *2* с помощью неравновесного процесса *1* и статического процесса *2*. Тогда в первом процессе $\delta Q_н = \mathrm{d}U + \delta W_н$, а во втором процессе $\delta Q_с = \mathrm{d}U + \delta W_с$, откуда

$$\delta Q_н - \delta Q_с = \delta W_н - \delta W_с. \tag{2.4.20}$$

Но разность $\delta Q_н - \delta Q_с$ может быть только отрицательной, в противном случае равенство (2.4.20) вступает в противоречие со вторым законом термодинамики. Итак, $\delta Q_с > \delta Q_н$, $\delta W_с > \delta W_н$ и, следовательно,

$$T\mathrm{d}S > \delta Q_н, \quad \oint \frac{\delta Q_н}{T} < 0. \tag{2.4.21}$$

Из неравенства (2.4.21) следует, что в изолированной системе, в которой протекают неравновесные процессы, энтропия возрастает.

§ 2.5. *H*-функция и *H*-теорема Больцмана

Рассмотрим некоторую совокупность молекул, заключенных в определенной части пространства; газ считается нереагирующим.

Допустим, что в рамках изучаемой термодинамической системы реализуется однородное состояние, при котором функции распределения не зависят от положения молекул. Считаем также, что массовые силы отсутствуют.

В связи со сделанными допущениями уравнение Больцмана значительно упрощается и принимает вид

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} = \int (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta)\, g_{\alpha\beta}\, b\mathrm{d}b\mathrm{d}\varepsilon\mathrm{d}\mathbf{v}_\beta. \tag{2.5.1}$$

Введем *H-функцию Больцмана*:

$$H = \sum_\alpha \int f_\alpha \ln f_\alpha \,\mathrm{d}\mathbf{v}_\alpha.$$

Вычислим величину $\partial H/\partial t$. В силу независимости переменных t и $\mathbf{v}_\alpha$ получим

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \sum_\alpha \int (1 + \ln f_\alpha)\, \frac{\partial f_\alpha}{\partial t}\, \mathrm{d}\mathbf{v}_\alpha. \tag{2.5.2}$$

Подставляя в (2.5.2) выражение для $\partial f_\alpha/\partial t$, имеем

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \sum_\alpha \int (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta)(1 + \ln f_\alpha)\, g_{\alpha\beta} \times$$

$$\times\, b\mathrm{d}b\mathrm{d}\varepsilon\mathrm{d}\mathbf{v}_\alpha\, \mathrm{d}\mathbf{v}_\beta. \tag{2.5.3}$$

Если воспользоваться приемом симметризации, описанным в [1], то выражение для $\partial H/\partial t$ можно переписать в виде

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{1}{4} \sum_{\alpha} \int (1 + \ln f_\alpha + 1 + \ln f_\beta - 1 - \ln f'_\alpha - 1 - \ln f'_\beta) \times$$

$$\times (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta) g_{\alpha\beta} b db d\varepsilon d\mathbf{v}_\alpha d\mathbf{v}_\beta =$$

$$= \frac{1}{4} \sum_{\alpha} \int \ln \frac{f_\alpha f_\beta}{f'_\alpha f'_\beta} (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta) g_{\alpha\beta} b db d\varepsilon d\mathbf{v}_\alpha d\mathbf{v}_\beta. \qquad (2.5.4)$$

Рассмотрим два случая: 1) $f'_\alpha f'_\beta > f_\alpha f_\beta$; 2) $f'_\alpha f'_\beta < f_\alpha f_\beta$.

В первом случае первый сомножитель подынтегрального выражения отрицателен, а второй — положителен. В целом подынтегральное выражение всегда отрицательно и, следовательно, $\partial H/\partial t < 0$.

Во втором случае первый сомножитель подынтегрального выражения положителен, а второй — отрицателен. В целом подынтегральное выражение также отрицательно и, следовательно, $\partial H/\partial t < 0$.

Таким образом, производная от H-функции Больцмана отрицательна и, следовательно, H-функция с ростом времени убывает.

Покажем, что, убывая, H-функция, однако, остается ограниченной по модулю. Иначе говоря, необходимо показать, что интеграл $\int f_\alpha \ln f_\alpha d\mathbf{v}_\alpha$ не стремится к $-\infty$, т. е. сходится.

Рассмотрим наряду с H-функцией интеграл

$$\int f_\alpha \, {}^1/_2 m_\alpha v_\alpha^2 \, d\mathbf{v}_\alpha = {}^1/_2 m_\alpha n_\alpha \langle v_\alpha^2 \rangle, \qquad (2.5.5)$$

который представляет собой значение кинетической энергии единичного объема и поэтому конечен.

Допустим, что функция f_α убывает при $v_\alpha \to \infty$ быстрее, чем $\exp[-m_\alpha v_\alpha^2/(2kT)]$, т. е.

$$f_\alpha < e^{-m_\alpha v_\alpha^2/(2kT)}, \quad \ln f_\alpha < -m_\alpha v_\alpha^2/(2kT).$$

Тогда

$$-\int f_\alpha \ln f_\alpha \, d\mathbf{v}_\alpha < \infty.$$

Если же f_α убывает при $v_\alpha \to \infty$ медленнее, чем $\exp[-m_\alpha \times \times v_\alpha/(2kT)]$, т.е.

$$-\ln f_\alpha < m_\alpha v_\alpha^2/(2kT),$$

то конечность интеграла устанавливается с помощью соотношения (2.5.5). Действительно, в этом случае

$$-f_\alpha \ln f_\alpha < \frac{1}{2kT} m_\alpha v_\alpha^2 f_\alpha \qquad (2.5.6)$$

и интеграл от этой величины должен быть конечен в силу (2.5.5), поскольку конечной должна быть полная кинетическая энергия системы. Таким образом, H-функция ограничена при $\mathbf{v}_\alpha \to \infty$, что и требовалось доказать.

Ограниченность H при $t \to \infty$ означает, что H-функция имеет минимум при $t \to \infty$. Необходимое условие экстремума $\partial H/\partial t = 0$, тогда из выражения для $\partial H/\partial t$ заключаем, что

$$f'_\alpha f'_\beta = f_\alpha f_\beta. \qquad (2.5.7)$$

Из уравнения Больцмана (2.5.1) и (2.5.7) следует, что $\partial f_\alpha/\partial t = 0$.

Таким образом, видим, что минимум H-функции достигается в том случае, если реализуется стационарное однородное состояние нашей термодинамической системы, и наоборот.

Запишем число молекул, которые в результате столкновений в объеме $\mathrm{d}r$ за время $\mathrm{d}t$ теряют скорость из диапазона $(\mathbf{v}_\alpha,\ \mathrm{d}\mathbf{v}_\alpha)$:

$$\frac{\partial_e f_\alpha^{(-)}}{\partial t}\,\mathrm{d}\mathbf{r}\mathrm{d}\mathbf{v}_\alpha\,\mathrm{d}t = \mathrm{d}\mathbf{r}\mathrm{d}\mathbf{v}_\alpha\,\mathrm{d}t \int f_\alpha f_\beta\, g_{\alpha\beta}\, b\mathrm{d}b\mathrm{d}\varepsilon\mathrm{d}\mathbf{v}_\beta. \qquad (2.5.8)$$

Число молекул, которые в объеме $\mathrm{d}\mathbf{r}$ за время $\mathrm{d}t$ приобретают скорость из диапазона $\mathbf{v}_\alpha, \mathrm{d}\mathbf{v}_\alpha$, определяется формулой

$$\frac{\partial_e f_\alpha^{(+)}}{\partial t}\,\mathrm{d}\mathbf{r}\mathrm{d}\mathbf{v}_\alpha\,\mathrm{d}t = \mathrm{d}\mathbf{r}\mathrm{d}\mathbf{v}_\alpha\,\mathrm{d}t \int f'_\alpha f'_\beta\, g'_{\alpha\beta}\, b'\,\mathrm{d}b'\,\mathrm{d}\varepsilon'\,\mathrm{d}\mathbf{v}'_\beta. \qquad (2.5.9)$$

Ранее было показано, что $g'_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta}$, $b' = b$, $\mathrm{d}\mathbf{v}'_\alpha\mathrm{d}\mathbf{v}'_\beta = \mathrm{d}\mathbf{v}_\alpha\mathrm{d}\mathbf{v}_\beta$, $\varepsilon' = \varepsilon$, а $f'_\alpha f'_\beta = f_\alpha f_\beta$, поскольку реализуется стационарное однородное состояние.

Таким образом, правые части равенств (2.5.8) и (2.5.9) равны, а значит равны и левые. Это означает, что число молекул, теряющих в объеме $\mathrm{d}\mathbf{r}$ за время $\mathrm{d}t$ скорость из диапазона $(\mathbf{v}_\alpha,\ \mathrm{d}\mathbf{v}_\alpha)$, в соответствии с принципом детального баланса компенсируется числом молекул, приобретающих скорость из этого же диапазона.

Полученные результаты составляют содержание H-теоремы Больцмана*:

с ростом времени H-функция убывает и при $t \to \infty$ достигает своего минимального значения, причем одновременно в изучаемой термодинамической системе реализуется стационарное однородное состояние, при котором выполняется принцип детального равновесия.

§ 2.6. Свойства максвелловского состояния газа

Получим функцию распределения в случае *максвелловского состояния* газа, т. е. его стационарного однородного состояния. Для такого состояния выполняется равенство (2.5.7), которое можно переписать в виде

$$\ln f_\alpha + \ln f_\beta = \ln f'_\alpha + \ln f'_\beta. \qquad (2.6.1)$$

Таким образом, $\ln f_\alpha$ представляет собой аддитивный инвариант столкновений. Тогда $\ln f_\alpha$ можно представить в виде линейной комбинации независимых инвариантов:

$$\ln f_\alpha = \alpha_1 m_\alpha + \alpha_2 \cdot m_\alpha \mathbf{v}_\alpha - \alpha_3 \frac{m_\alpha \mathbf{v}_\alpha^2}{2}, \qquad (2.6.2)$$

где α_1, α_3 — неизвестные скалярные постоянные а α_2 — неизвестная векторная постоянная.

Используя выражения для числа частиц (1.6.3), средней скорости (1.6.2) и температуры через функцию распределения (1.6.31), можно определить постоянные и получить следующую формулу для функции распределения Максвелла в случае стационарного однородного состояния [1]:

$$f_\alpha^{(0)} = n_\alpha \left(\frac{m_\alpha}{2\pi k T_\alpha} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_\alpha V_\alpha^2}{2kT_\alpha} \right). \qquad (2.6.3)$$

Важность полученного выражения состоит в том, что оно представляет собой одно из немногих точных решений уравнения Больцмана.

Число молекул, которые в единичном объеме обладают скоростями из интервала $(\mathbf{v}_\alpha, d\mathbf{v}_\alpha)$, равно $f_\alpha d\mathbf{v}_\alpha$ или $f_\alpha dv_{\alpha x} \times \times dv_{\alpha y} \times dv_{\alpha z}$.

---

* Обобщение теоремы Больцмана для реагирующего газа содержится в [1].

Следовательно, число молекул в единичном объеме, у которых в максвелловском состоянии компоненты скоростей заключены между пределами $(v_{\alpha x},\ v_{\alpha x}+\mathrm{d}v_{\alpha x})$, $(v_{\alpha y},\ v_{\alpha y}+\mathrm{d}v_{\alpha y})$, $(v_{\alpha z},\ v_{\alpha z}+\mathrm{d}v_{\alpha z})$, соответственно составляет

$$\mathrm{d}n_{\alpha x}=n_\alpha^{1/3}\left(\frac{m_\alpha}{2\pi kT_\alpha}\right)^{1/3}\mathrm{e}^{-1/2\,m_\alpha(v_{\alpha x}-v_{0x})^2/(kT\alpha)}\,\mathrm{d}v_{\alpha x},\quad(2.6.4)$$

$$\mathrm{d}n_{\alpha y}=n_\alpha^{1/3}\left(\frac{m_\alpha}{2\pi kT_\alpha}\right)^{1/3}\mathrm{e}^{-1/2\,m_\alpha(v_{\alpha y}-v_{0y})^2/(kT\alpha)}\,\mathrm{d}v_{\alpha y},\quad(2.6.5)$$

$$\mathrm{d}n_{\alpha z}=n_\alpha^{1/3}\left(\frac{m_\alpha}{2\pi kT_\alpha}\right)^{1/3}\mathrm{e}^{-1/2\,m_\alpha(v_{\alpha z}-v_{0z})^2/(kT\alpha)}\,\mathrm{d}v_{\alpha z}.\quad(2.6.6)$$

Из выражений (2.6.4)—(2.6.6) следует, что распределение $v_{\alpha x}$ не зависит от компонент $v_{\alpha y}$, $v_{\alpha z}$.

Таким образом, вероятность того, что компонента $v_{\alpha x}$ заключена между заданными пределами, не зависит от значения компонент, перпендикулярных оси Ox.

Это свойство функций распределения отдельных компонент скорости априори было положено Максвеллом в основу вывода функции распределения для стационарного однородного состояния газа.

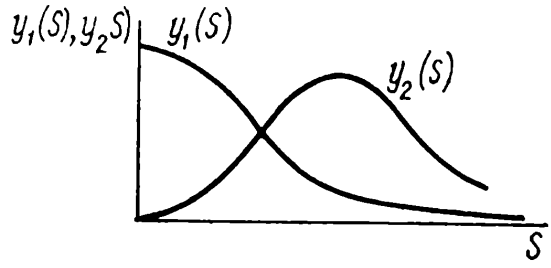


Рис. 2.6.1. Графики функций $y_1(s)$ и $y_2(s)$

Этот вывод априори не является очевидным. Вследствие этого Максвелл не был удовлетворен своим выводом функции распределения и поэтому дал другой вывод функции распределения f_α, который также был небезупречен.

Вывод функции f_α, приведенный здесь, принадлежит Лоренцу. Обозначим

$$S^2=\frac{1}{2}m_\alpha(v_{\alpha x}-v_{0x})^2,\quad y_1=\frac{\mathrm{d}n_{\alpha x}}{n_\alpha^{1/3}\sqrt{\dfrac{m_\alpha}{2\pi kT_\alpha}}\,\mathrm{d}v_{\alpha x}}.\quad(2.6.7)$$

График функции $y_1(S)$ приведен на **рис. 2.6.1.**

Определим число молекул, модуль тепловой скорости которых лежит в интервале $(V_\alpha,\ \mathrm{d}V_\alpha)$.

Полагая

$$\mathrm{d}\mathbf{V}_\alpha=V_\alpha^2\sin\theta\mathrm{d}V_\alpha\,\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$$

и интегрируя выражение $f_\alpha dv_\alpha$ по θ и φ, получим

$$dn_\alpha = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, n_\alpha \left(\frac{m_\alpha}{kT_\alpha}\right)^{3/2} V_\alpha^2 \exp\left(-\frac{m_\alpha V_\alpha^2}{kT_\alpha}\right) dV_\alpha. \quad (2.6.8)$$

Введем величины

$$s = \left(\frac{m_\alpha V_\alpha^2}{2kT_\alpha}\right) \text{ и } y_2 = \frac{dn_\alpha}{\sqrt{m_\alpha/(2\pi kT_\alpha)}\, n_\alpha\, dV_\alpha}.$$

Тогда

$$y_2(s) = s^2 e^{-s^2}. \quad (2.6.9)$$

График функции $y_2(s)$ дан на **рис. 2.6.1.**

Зная функцию распределения f_α, можно найти среднее значение

$$\langle\psi_\alpha\rangle = \left(\frac{m_\alpha}{2\pi kT_\alpha}\right)^{3/2} \int \psi_\alpha e^{-\frac{m_\alpha V_\alpha^2}{2kT_\alpha}} d\mathbf{V}_\alpha \quad (2.6.10)$$

любой функции ψ_α, характеризующей состояние газа.

Если ψ_α является нечетной функцией одной из компонент $v_{\alpha i}$, где $i = 1, 2, 3$, то, как следует из результатов предыдущего параграфа, $\langle\psi_\alpha\rangle = 0$.

В связи с этим недиагональные элементы тензора давлений равны нулю и он примет вид

$$\mathbf{P}_\alpha = kn_\alpha T\mathbf{U}, \quad (2.6.11)$$

где $kn_\alpha T$ — любой из диагональных элементов.

Среднее значение тепловой скорости

$$\langle V_\alpha\rangle = \left(\frac{m_\alpha}{2\pi kT_\alpha}\right)^{3/2} \int V_\alpha e^{-\frac{m_\alpha V_\alpha^2}{kT_\alpha}} d\mathbf{v}_\alpha =$$

$$= 4\pi \left(\frac{m_\alpha}{2\pi kT_\alpha}\right)^{3/2} \int_0^\infty V_\alpha^3 e^{-\frac{m_\alpha V_\alpha^2}{kT_\alpha}} dV_\alpha = \left(\frac{8kT_\alpha}{\pi m_\alpha}\right)^{1/2}. \quad (2.6.12)$$

Средний квадрат скорости

$$\langle V_\alpha^2\rangle = 4\pi \left(\frac{m_\alpha}{2\pi kT_\alpha}\right)^{3/2} \int_0^\infty V_\alpha^2 e^{-\frac{m_\alpha V_\alpha^2}{kT}} dV_\alpha = \frac{3kT_\alpha}{m_\alpha}.$$

(2.6.13)

Следует отметить, что

$$\sqrt{\langle V_\alpha^2\rangle} = \langle V_\alpha\rangle \sqrt{\frac{3\pi}{8}} = 1{,}086\langle v_\alpha\rangle. \quad (2.6.14)$$

В заключение отметим, что максвелловская форма для f_α имеет место также для стационарного состояния газа в замкнутом сосуде с гладкими стенками в случае отсутствия массовых сил.

§ 2.7. Связь между H-функцией и энтропией

Рассмотрим стационарное однородное состояние газа в замкнутом сосуде с гладкими стенками в отсутствие массовых сил.

Как следует из § 2.5, H-функция Больцмана имеет вид

$$H = \sum_\alpha \int f_\alpha \ln f_\alpha \, dv_\alpha = \sum_\alpha n_\alpha \langle \ln f_\alpha\rangle = \sum_\alpha n_\alpha H_\alpha, \quad (2.7.1)$$

где*

$$H_\alpha = \ln n_\alpha + \frac{3}{2}\ln\frac{m_\alpha}{2\pi kT} - \frac{m_\alpha}{2kT}\langle V_\alpha^2\rangle, \quad (2.7.2)$$

как следует из соотношения (2.6.3).

Используя выражеие (2.6.13) для среднего квадрата скорости, получим вместо (2.7.2)

$$H_\alpha = \ln n_\alpha + \frac{3}{2}\ln\frac{m_\alpha}{2\pi kT} - \frac{3}{2}, \quad (2.7.3)$$

или

$$H_\alpha = \ln n_\alpha/T^{3/2} + \text{const}. \quad (2.7.4)$$

Постоянная в правой части равенства (2.7.4) не зависит от состояния газа и может быть опущена.

Установим связь между функцией H_α и энтропией S_α. С этой целью запишем S_α для одноатомного газа, находящегося в том же сосуде с абсолютно гладкими стенками в отсутствие массовых сил, через величины, характеризующие состояние газа на молекулярном уровне.

---

* В стационарном однородном состоянии $T_\alpha = \text{idem} = T$, где T — термодинамическая температура.

Используя первый закон термодинамики и определение энтропии, получаем

$$dS_\alpha = \frac{dU_\alpha + p_\alpha\, dv_\alpha}{T} = \frac{c_{v_\alpha}\, dT + p_\alpha\, dv_\alpha}{T}, \qquad (2.7.5)$$

где v_α — удельный объем, приходящийся на частицу сорта α, а $c_{v_\alpha} = {}^3/_2\, k$. После простых преобразований получим

$$S_\alpha = k({}^3/_2 \ln T - \ln n_\alpha). \qquad (2.7.6)$$

Сравнивая выражения (2.7.4) и (2.7.6), заключаем, что с точностью до несущественного постоянного слагаемого выполняется равенство

$$S_\alpha = -kH_\alpha. \qquad (2.7.7)$$

Равенство (2.7.7) можно рассматривать как статистическое определение энтропии системы. Используя очевидные равенства

$$S = \sum_\alpha n_\alpha S_\alpha, \quad H = \sum_\alpha n_\alpha H_\alpha, \qquad (2.7.8)$$

находим, что

$$S = -kH. \qquad (2.7.9)$$

§ 2.8. Основные понятия и определения химической кинетики

Все явления аэротермохимии тесно связаны с химическим взаимодействием вещества. В некоторых случаях химическое взаимодействие определяет характер явления целиком. К таким явлениям, в частности, можно отнести самовоспламенение, которое является итогом прогрессирующего самоускорения реакции. В связи с этим возникает необходимость в использовании некоторых законов и понятий химической кинетики. До сих пор аналитические методы теоретической химии не позволяют рассчитывать константы скоростей химических реакций, поэтому в данном курсе будут излагаться лишь самые необходимые сведения из феноменологической химической кинетики. Более подробную информацию можно почерпнуть из [7—9].

Химической кинетикой называют науку, изучающую закономерности протекания химических реакций.

Одним из основных понятий химической кинетики является понятие *скорости химической реакции.*

Массовой скоростью гомогенной химической реакции называют скорость изменения количества вещества, участвующего в реакции в единичном объеме реагирующей смеси.

Величина, характеризующая относительное содержание данного компонента в смеси газов, носит название *концентрации*. В химии часто используют следующие определения концентраций в смеси газов. *Массовой концентрацией компонента* α ($\alpha = 1, \ldots, \mu$) называют величину

$$c_\alpha = \frac{\rho_\alpha}{\rho} = \frac{\rho_\alpha}{\sum\limits_{\alpha=1}^{\mu} \rho_\alpha} = \frac{m_\alpha n_\alpha}{\sum\limits_{\alpha=1}^{\mu} m_\alpha n_\alpha}. \qquad (2.8.1)$$

Молярно-объемной концентрацией называют величину, равную числу молей компонента α, приходящемуся на единичный объем:

$$W_\alpha = \rho_\alpha / M_\alpha. \qquad (2.8.2)$$

Следовательно,

$$W_\alpha = c_\alpha \rho / M_\alpha = \bar{c}_\alpha \rho, \qquad (2.8.3)$$

где $\bar{c}_\alpha = c_\alpha / M_\alpha$. Общее число молей всех компонентов в единичном объеме

$$W = \sum_{\alpha=1}^{\mu} W_\alpha = \rho \sum_{\alpha=1}^{\mu} \bar{c}_\alpha. \qquad (2.8.4)$$

Молекулярной массой смеси назовем величину

$$M = \rho / W = 1 \Big/ \sum_{\alpha=1}^{\mu} \bar{c}_\alpha. \qquad (2.8.5)$$

Молярной концентрацией или *молярной долей компонента* α (числом молей компонента α на моль смеси) назовем величину

$$x_\alpha = W_\alpha / W = \frac{\bar{c}_\alpha}{\sum\limits_{\alpha=1}^{\mu} \bar{c}_\alpha}. \qquad (2.8.6)$$

В дальнейшем мы в основном будем пользоваться концентрациями c_α. Очевидно, для c_α и x_α выполняются равенства

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} c_\alpha = 1, \quad \sum_{\alpha=1}^{\mu} x_\alpha = 1. \qquad (2.8.7)$$

Наконец, уравнение состояния в концентрациях c_α запишем так:

$$p_\alpha = n_\alpha kT = \rho RT\bar{c}_\alpha, \qquad (2.8.8)$$

$$p = \sum_{\alpha=1}^{\mu} p_\alpha = \rho RT \sum_{\alpha=1}^{\mu} \bar{c}_\alpha, \qquad (2.8.9)$$

где $R = kN = 8{,}31$ Дж · $К^{-1}$ · $моль^{-1}$ — молярная газовая постоянная.

Скорость химической реакции математически может быть записана через производную по времени от любых из указанных выше концентраций.

Наряду с *гомогенными химическими реакциями*, протекающими в объеме, в химической кинетике вводят понятия гетерогенных реакций. Гетерогенной называют химическую реакцию, протекающую на границе раздела различных фаз.

Массовой скоростью гетерогенной химической реакции называют скорость изменения количества вещества, участвующего в реакции, на единичной площади поверхности раздела фаз.

К гетерогенным относят также реакции, протекающие в узких по сравнению с объемом, занимаемым газом, зонах при горении, например неперемешанных газов, если скорость реакции значительно превышает скорость подвода реагентов к зоне реакции. В этом случае зону реакции можно рассматривать как математическую поверхность.

Все реакции делят на *простые* и *сложные*. Простыми называют химические реакции, скорости которых зависят только от концентрации исходных веществ и не зависят от концентрации продуктов реакции и промежуточных продуктов. Сложными называют реакции, скорости которых зависят как от концентрации исходных веществ, так и от концентрации образующихся конечных или промежуточных продуктов реакции.

Реакции бывают *обратимыми* и *необратимыми*. Необратимая реакция протекает только в одном направлении, обратимая — как в одном, так и в противоположном направлениях.

Следует сказать, что одно вещество соединяется с другим в строго определенных количествах. Эти количества регламентируются **стехиометрическим соотношением, которое**

для необратимой и обратимой реакций, протекающих в один этап, имеет соответственно вид

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu_{\alpha r} A_\alpha \rightarrow \sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu'_{\alpha r} A'_\alpha, \quad r = 1, \ldots, l, \qquad (2.8.10)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu_{\alpha r} A_\alpha \rightleftarrows \sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu'_{\alpha r} A'_\alpha. \qquad (2.8.11)$$

Здесь A_α — химические символы исходных реагирующих веществ, ν_α — *стехиометрические коэффициенты*, штрих относится к продуктам реакции, индекс r обозначает номер реакции, l — число реакций.

Если химический компонент, символ которого A_α, не является исходным продуктом (продуктом реакции), то

$$\nu_\alpha = 0 \ (\nu'_\alpha = 0).$$

Соотношения (2.8.10) и (2.8.11) позволяют провести дальнейшую классификацию реакций.

Реакцию, идущую слева направо в соответствии с соотношением (2.8.10), называют *прямой*, а реакцию, протекающую справа налево, — *обратной*.

Следует отметить, что наличие стехиометрического соотношения (2.8.10) позволяет однозначным образом ввести понятие скорости реакции, хотя реагирующих веществ, участвующих в реакции, может быть сколько угодно. В самом деле, так как справедливо соотношение (2.8.10), одновременно выполняются и соотношения

$$\frac{1}{\nu_{\alpha r} - \nu'_{\alpha r}} \left(\frac{dW_\alpha}{dt} \right)_r = \text{idem}, \quad \alpha = 1, \ldots, \mu; \ r = 1, \ldots, l. \qquad (2.8.12)$$

Химическая реакция имеет место вследствие неупругих соударений молекул. Число этих столкновений пропорционально концентрациям реагирующих веществ. В связи с этим молярно-объемную (молярную) скорость прямой реакции можно записать в виде

$$\overline{R}_{\alpha r} = (\nu'_{\alpha r} - \nu_{\alpha r}) k_{fr}(T) \prod_{\alpha=1}^{\mu} W_\alpha^{\nu_{\alpha r}}. \qquad (2.8.13)$$

а скорость обратной реакции — в виде

$$\overline{R}_{\alpha r} = -(\nu'_{\alpha r} - \nu_{\alpha r}) k_{br}(T) \prod_{\alpha=1}^{\mu} W_\alpha^{\nu'_{\alpha r}}. \qquad (2.8.14)$$

Здесь k_{fr}, k_{br} — константы скоростей прямой и обратной химических реакций, зависящие от температуры, индекс r характеризует номер реакции, скорость химической реакции выражают в молях на метр кубический на секунду, а черта обозначает, что величина отнесена к M_α.

Таким образом, молярно-объемная скорость образования α-компонента в r-й реакции

$$\bar{R}_{\alpha r} = (\nu_{\alpha r} - \nu'_{\alpha r}) \left[k_{fr} \prod_{\alpha=1}^{\mu} W_\alpha^{\nu_{\alpha r}} - k_{br} \prod_{\alpha=1}^{\mu} W_\alpha^{\nu'_{\alpha r}} \right]. \quad (2.8.15)$$

Поскольку скорости химических реакций выражают также через производную от концентраций, можно получить уравнения химической кинетики, одно из которых имеет вид

$$\frac{dW_\alpha}{dt} = \bar{R}_\alpha, \ \alpha = 1, \ \ldots, \ \mu, \ \bar{R}_\alpha = \sum_{r=1}^{l} \bar{R}_{\alpha r}. \quad (2.8.16)$$

Для дальнейшего анализа целесообразно ввести понятие *порядка реакции*. Порядком прямой реакции по компоненту α называют величину $\nu_{\alpha r}$, а обратной — $\nu'_{\alpha r}$ *Общим (суммарным) порядком* прямой r-й реакции называют величину $m_r = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu_{\alpha r}$, а обратной — $m_r = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu'_{\alpha r}$. Следует отметить, что для сложных реакций суммарный порядок ν может быть дробным.

В связи с тем, что порядок реакций различен, размерность констант скоростей химических реакций также изменяется.

Так как молярно-объемную скорость $\bar{R}_\alpha$ образования α-компонента выражают в моль/(см^3 · с), то, как следует из (2.8.13), размерность константы скорости прямой химической реакции

$$[k_{fr}] = N^{1-m} (L^3)^{m-1} T^{-1}. \quad (2.8.17)$$

В частности, для реакции первого порядка размерность k_{fr} есть частота, т. е. T^{-1}.

Влияние температуры на скорость химической реакции учитывают в формуле для скорости реакции множителем k, где k — скорость реакции, отнесенная к концентрации.

На основании экспериментальных данных Аррениус (1889) установил, что константу скорости реакции можно определить по формуле

$$k = k_0 \exp[-E/(RT)]. \quad (2.8.18)$$

Здесь R — универсальная газовая постоянная, T — термодинамическая температура, k_0 — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации. Размерность k_0 совпадает с размерностью константы скорости химической реакции.

Для *мономолекулярных* реакций* значения k_0 в большом числе случаев имеют порядок 10^{12}—10^{14} $с^{-1}$. Представление о том, насколько часто величина A имеет указанный порядок, можно получить из [8]. Согласно этим данным (**рис. 2.8.1**), порядок 10^{12}—10^{14} наблюдают в большинстве случаев (60 из 100).

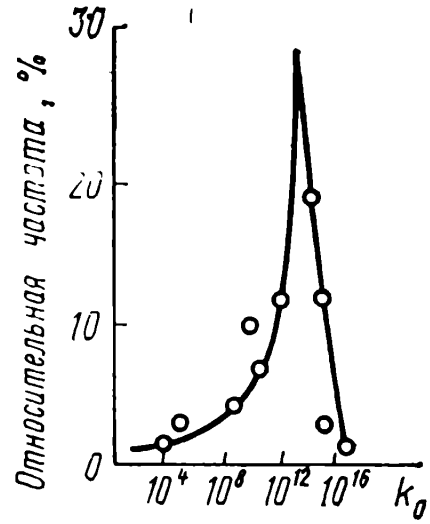


Рис. 2.8.1. Относительная частота того или иного значения K_0 для мономолекулярной реакции

Остановимся несколько подробнее на понятии *энергии активации*. Пусть в газе протекает реакция $AB + C \rightarrow A + BC$. На **рис. 2.8.2** представлено взаимное расположение молекулы AB и атома C.

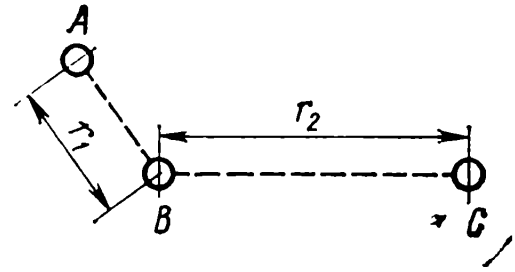


Рис. 2.8.2. Взаимное расположение молекулы AB и атома C

При больших расстояниях r_2 атом C не взаимодействует с молекулой AB и потенциальная энергия системы $AB + C$ равна потенциальной энергии молекулы AB. Кривая зависимости потенциальной энергии U_1 молекулы AB от расстояния r_1 между ее атомами имеет вид, изображенный на **рис. 2.8.3.** В начале координат находится атом A, ядро другого атома может находиться на любом расстоянии, лишь бы $r_1 \ll r_2$. Кривая потенциальной энергии, как обычно, име-

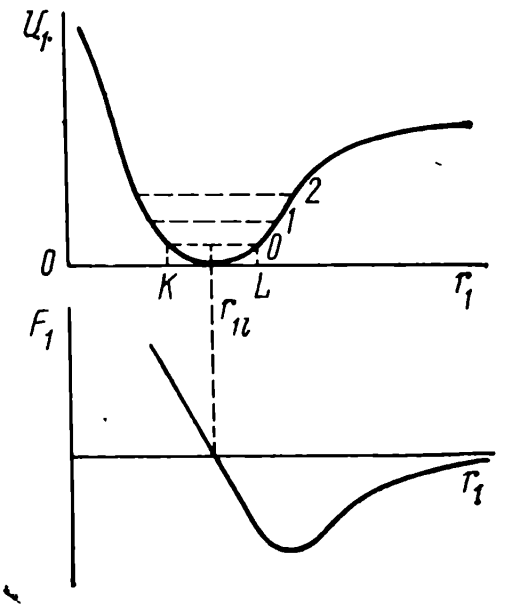


Рис. 2.8.3. Квантовые колебательные уровни для молекулы AB

* Мономолекулярными называют реакции типа $A \rightarrow B + C + D + \ldots$.

ет глубокий минимум, которому соответствует равновесное расстояние между атомами в AB. Примем этот минимум за нуль потенциальной энергии. С помощью потенциальной кривой по формуле $F_1 = -\mathrm{d}U_1/\mathrm{d}r_1$ легко построить кривую зависимости силы F_1 от расстояния между атомами (**рис. 2.8.3**). Вид кривой $F_1(r_1)$ отражает известный факт, что на больших расстояниях атомы притягиваются, а на близких — отталкиваются. Атомы в двухатомной молекуле могут совершать колебания с определенными частотами, значения которых определяют в квантовой механике.

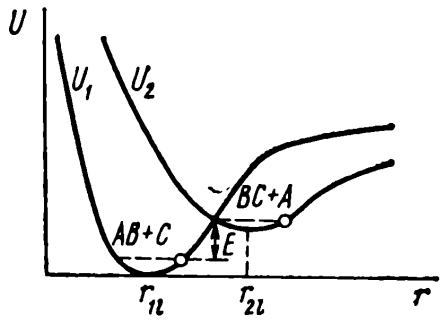


Рис. 2.8.4. Гипотетические кривые зависимостей потенциальных энергий

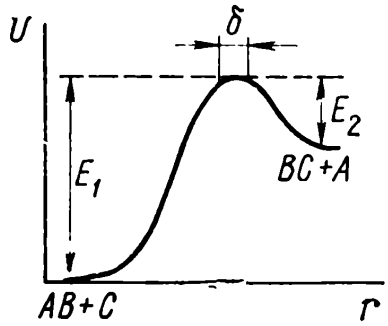


Рис. 2.8.5. Изменение потенциальной энергии U системы атомов A, B, C вдоль координаты реакции r

На **рис. 2.8.3** изображены квантовые колебательные уровни для молекулы AB начиная с нулевого колебательного уровня энергии, находящегося на расстоянии $^1/_2h\nu$ от минимального уровня потенциальной энергии. Для нулевого уровня, например, только при расстояниях $r_1 = OK$ и $r_1 = OL$ полная энергия системы является потенциальной, при других расстояниях она складывается из потенциальной и кинетической энергий системы (кроме расстояния r_{1l}, где вся энергия системы — кинетическая).

Пусть реакция прошла и атом A удалился от своего первоначального положения на расстояние $r_1 \gg r_2$. Тогда потенциальную энергию U_2 составляет потенциальная энергия молекулы BC. На **рис. 2.8.4** нанесены две гипотетические кривые зависимостей потенциальных энергий U_1 и U_2 от расстояния r между атомами. Пусть переход осуществляется с нулевого колебательного уровня одной кривой на нулевой уровень другой кривой. На **рис. 2.8.4** видно, что для осуществления перехода через потенциальный барьер атом C должен обладать энергией не ниже энергии активации E.

Реакции, сопровождающиеся выделением теплоты, называют *экзотермическими*, а реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты, — *эндотермическими*.

На **рис. 2.8.5** представлено изменение потенциальной энергии системы атомов A, B, C вдоль координаты реакции

r; область δ соответствует переходному состоянию. Видно, что переход от состояния $AB + C$ в состояние $BC + A$ возможен при энергии E_1, обратный переход — при энергии E_2. При осуществлении реакции в индивидуальном акте неупругого взаимодействия в прямом направлении выделяется энергия

$$q = \varepsilon_{BC_1A}^{AB_1C} = E_2 - E_1. \qquad (2.8.19)$$

В данном случае $\varepsilon_{BC_1A}^{AB_1C} < 0$, энергия поглощается и, следовательно, прямая реакция носит эндотермический характер.

В заключение заметим, что в технике большое значение имеют реакции *каталитического типа*. *Катализом* называют изменение скорости химической реакции под действием веществ (*катализаторов*), которые не появляются в конечных продуктах этой реакции.

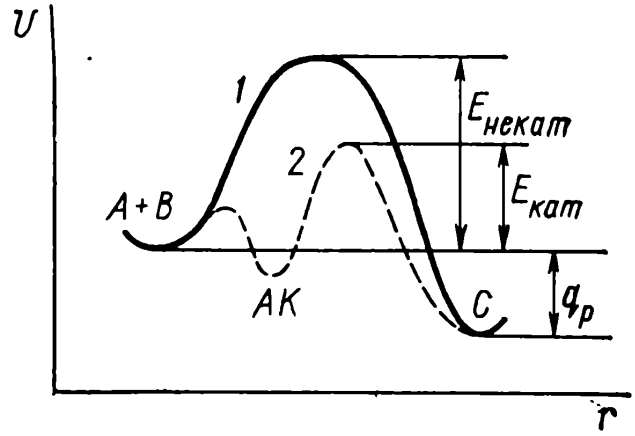


Рис. 2.8.6. Зависимость потенциальной энергии U системы от координаты реакции r

Отсюда следует, что гомогенная каталитическая реакция идет через несколько элементарных реакций, в которых катализатор вступает в реакцию и регенерируется. Если катализатор ускоряет реакцию, то это значит, что реакция в отсутствие катализатора требует большей энергии активации ($E_{некат}$ на **рис. 2.8.6**).

Пусть имеется *бимолекулярная* реакция, идущая в отсутствие катализатора по схеме

$$A + B \rightarrow C.$$

В присутствии ускоряющего катализатора K реакция идет через промежуточные этапы:

$$A + K \rightleftarrows AK,$$
$$AK \rightarrow C + K.$$

На **рис. 2.8.6** показана зависимость потенциальной энергии системы от координаты реакции в отсутствие катализатора (кривая *1*) и с катализатором (кривая *2*).

Таким образом, для получения правильных результатов при рассмотрении сложных реакций уравнение (2.8.16)

необходимо применять к каждому из элементарных этапов, через которые идет реакция в системе.

Отметим, что существует тесная связь между законом Максвелла распределения молекул по скоростям и законом Аррениуса. На молекулярном уровне энергия активации представляет собой не что иное, как некоторое пороговое значение кинетической энергии сталкивающихся молекул. Подробное изложение газокинетических теорий скоростей химических реакций дано в [1, 7].

§ 2.9. Кинетика некоторых гомогенных химических реакций

Наибольший интерес для аэродинамики представляет, естественно, кинетика реакций в воздухе. В диапазоне температур $(2 \div 10) \cdot 10^3$ К основной считается **схема Зельдовича** из пяти реакций:

$$(1)\ O_2 + M + 5{,}1\ \text{эВ} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} 2O + M$$

$$(2)\ N_2 + M + 9{,}8\ \text{эВ} \rightleftharpoons 2N + M$$

$$(3)\ NO + M + 6{,}5\ \text{эВ} \rightleftharpoons N + O + M$$

$$(4)\ N + O_2 - 1{,}4\ \text{эВ} \rightleftharpoons NO + O$$

$$(5)\ O + N_2 + 3{,}3\ \text{эВ} \rightleftharpoons NO + N$$

К ним добавляют еще реакцию

$$(6)\ N_2 + O_2 + 1{,}9\ \text{эВ} \rightleftharpoons 2NO$$

Схема содержит три реакции диссоциации (1), (2), (3) и две обменные реакции (4), (5). Влияние реакции (6) оказалось более существенным, чем считалось ранее. Вклад реакции (6) может быть значительным при расчете скорости образования NO за ударной волной. Кинетика реакций (1)—(6) продолжает оставаться предметом интенсивных исследований.

В табл. 2.9.1 приведены система реакций и константы скоростей реакций для воздуха. Система реакций дополнена реакциями ионизации. Помимо реакций между компонентами земной атмосферы представляют интерес и реакции газов, входящих в атмосферы Венеры и Марса, — это CO_2, N_2, O_2 (табл. 2.9.2).

Таблица 2.9.1

Реакция	Каталитическое тело M	Константа скорости k_f, $м^3 \cdot моль^{-1} с^{-1}$
$O_2+M \rightleftarrows 2O+M$	O_2	$3{,}6\cdot10^{15} T^{-3/2} e^{-59300/T}$
	O	$2{,}1\cdot10^{12} T^{-1/2} e^{-59300/T}$
	N_2, NO, N	$1{,}2\cdot10^{15} T^{-3/2} e^{-59300/T}$
	N_2	$3{,}0\cdot10^{15} T^{-3/2} e^{-113200/T}$
$N_2+M \rightleftarrows 2N+M$	N	$1{,}5\cdot10^{16} T^{-3/2} e^{-113200/T}$
$NO+M \rightleftarrows N+O+M$	O_2, O, NO	$9{,}9\cdot10^{14} T^{-3/2} e^{-113200/T}$
	N_2, O_2, O, N, NO, Ar	$5{,}2\cdot10^{15} T^{-3/2} e^{-75400/T}$
$N+O_2 \rightleftarrows NO+O$		$1{,}0\cdot10^{6} T^{1/2} e^{-3120/T}$
$N_2+O \rightleftarrows NO+N$		$5{,}0\cdot10^{7} e^{-38000/T}$
$N_2+O_2 \rightleftarrows 2NO$		$9{,}1\cdot10^{30} T^{-5/2} e^{-65000/T}$
$NO^+ + e \rightarrow N+O$		$1{,}8\cdot10^{15} T^{-3/2}$

В отличие от аэродинамики, где имеют место, как правило, эндотермические реакции, в явлениях горения реакции экзотермичны.

Ввиду того что с помощью методов теоретической химии кинетические постоянные определяются с большой погрешностью, их, как правило, определяют экспериментально. Для определения k_0 и E используют зависимость (2.8.18) константы скорости химической реакции от температуры. Для этого задаются определенной кинетической схемой изучаемого химического явления (задают набор реакций и их последовательность). Как правило, вначале предполагают существование одной реакции. Логарифмируя выражение (2.8.18), получаем

$$\ln k = \ln k_0 - E/(RT). \qquad (2.9.1)$$

Обозначим $y = \ln k$, а $1/T = x$, тогда в случае, если $\alpha = E/R$ не зависит от температуры, в системе координат x, y будем иметь прямую линию (кривая *1* на **рис. 2.9.1**) и для определения углового коэффициента этой прямой α достаточно знать два значения K, получаемых с помощью измерений.

Часто при обработке экспериментальных данных оказывается, что график зависимости $y(x)$ имеет вид ломаной, состоящей из двух (или более) прямых отрезков (кривая *2*

Таблица 2.9.2

Реакция	k_f [k_f], м³·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	k_b
$CO_2+M \rightleftarrows CO+O+N$	$1\cdot10^{-14}\ e^{-86400/T}$	$1\cdot10^{-36}$
$N_2+M \rightleftarrows N+N+M$	$5{,}17\cdot10^{-12}\ T^{-1/2}\ e^{-113000/T}$	$3{,}37\cdot10^{-31}\ T^{-1/2}$
$O+N_2 \rightleftarrows N+NO$	$1{,}17\cdot10^{-18}\ T^{1/2}\ e^{-38500/T}$	$2{,}22\cdot10^{-13}\ T^{1/2}$
$CO+M \rightleftarrows C+O+M$	$1\cdot10^{-14}\ e^{-125000/T}$	$1\cdot10^{-35}$
$H_2O+M \rightleftarrows H+OH+M$	$1\cdot10^{-17}\ e^{-50300/T}$	$1\cdot10^{31}$
$CO_2+H \rightleftarrows CO+OH$	$5\cdot10^{-18}\ e^{-16780/T}$	$3{,}83\cdot10^{-14}\ e^{-5190/T}$
$N_2+M \rightleftarrows N_2^+ + e + M$	$2\cdot10^{-26}\ T^{3/2}\left(1+2\cdot10^5\ \frac{n_e}{n}\right) e^{-18100\ /T}$	$5\cdot10^{-26}$
$N+M \rightleftarrows N^+ + e + M$	$2\cdot10^{-26}\ T^{3/2}\left(1+2\cdot10^5\ \frac{n_e}{n}\right) e^{-15800/T}$	$1\cdot10^{-27}$
$CO_2+M \rightleftarrows CO_2^+ + e + M$	$2\cdot10^{-25}\ T^{3/2}\left(1+2\cdot10^5\ \frac{n_e}{n}\right) e^{-160000/T}$	$5\cdot10^{-26}$

Реакция	k_f $[k_f]$, м³·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	k_b
$CO+M \rightleftarrows CO^+ + e + M$	$2\cdot10^{-26}\ T^{3/2}\left(1+2\cdot10^5\frac{n_e}{n}\right)e^{-169500/T}$	$5\cdot10^{-26}$
$O+M \rightleftarrows O^+ + e + M$	$2\cdot10^{-26}\ T^{3/2}\left(1+2\cdot10^5\frac{n_e}{n}\right)e^{-140000/T}$	$1\cdot10^{-27}$
$N+O \rightleftarrows NO^+ + e$	$1{,}2\cdot10^{-18}\ e^{-32000/T}$	$1\cdot10^{-8}$
$N+N \rightleftarrows N_2^+ + e$	$1{,}87\cdot10^{-20}\ T\ e^{-67700/T}$	$1\cdot10^{-5}\ T^{-1/2}$
$O+O \rightleftarrows O_2^+ + e$	$2{,}79\cdot10^{-11}\ T^{0,65}\ e^{-80800/T}$	$9\cdot10^{-5}\ T^{-1}$
$O+CO_2 \rightleftarrows CO+O_2$	$1\cdot10^{-18}\ e^{-29500/T}$	$1\cdot10^{-15}\ e^{-25000/T}$
$O_2+M \rightleftarrows O+O+M$	$9{,}18\cdot10^{-13}\ e^{-59800/T}$	$6{,}09\cdot10^{-32}\ T^{-1/2}$
$OH+M \rightleftarrows O+H+M$	$1\cdot10^{-14}\ e^{-50000/T}$	$1\cdot10^{-32}$
$CO+N \rightleftarrows CN+O$	$4\cdot10^{-18}\ T^{1/2}\ e^{-46000/T}$	$2\cdot10^{-13}\ T^{1/2}\ e^{-5300/T}$

на рис. 2 9.1). Это означает, что принятая кинетическая схема неверна, реакция сложна и состоит из двух (или более) простых реакций, имеющих разные энергии активации.

В первом случае, определив тангенс угла наклона прямой и расстояние $OM = \ln k_0$, мы находим энергию активации и предэкспоненциальный множитель. Эти величины иногда называют *эффективными значениями энергии активации и предэкспонента*, так как сложную химическую реакцию на рассматриваемом температурном интервале заменяют эквивалентной простой реакцией.

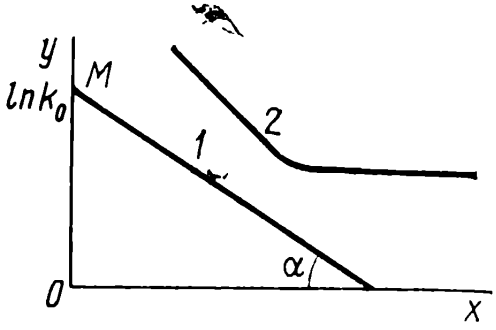


Рис. 2.9.1. «Спрямление» экспериментальных данных по химической кинетике в полулогарифмических координатах

Кинетические постоянные, полученные на определенном температурном интервале путем замены сложной химической реакции эквивалентной ей простой реакцией, называют *эффективными*.

Во втором случае необходимо учитывать кинетическую схему, взяв не одну простую реакцию, а совокупность простых реакций.

Следует отметить, что для определения эффективных значений k_0 и E вместо значений константы скорости химической реакции можно использовать значение любого параметра, характеризующего макросостояние реагирующей системы и однозначно связанного с величинами k_0 и E.

Порядок скоростей химических реакций ν_α по α-компоненту также может быть определен по любой известной из эксперимента величине, которая однозначно связана с ν_α.

Полученные таким образом порядки реакций, как правило, не являются целыми числами и носят название *эффективных значений порядка реакций*, так как кинетическая схема в этом случае задается априори.

Например, в присутствии паров H_2O [10] молярно-объемная скорость горения оксида углерода

$$\bar{R} = p_{k_0} x_{CO} x_{CO_2}^{1/4} T^{-2,25} \exp[-23000/(RT)], \quad (2.9.2)$$

где $p_{k_0} = 1{,}1—2{,}5 \cdot 10^9$ — предэкспоненциальный множитель, а индексы у молярных концентраций (молярных долей) соответствуют символам химических компонентов.

Недостатком эффективных кинетических постоянных является их неоднозначность: их значения зависят как от

априори принятой кинетической схемы, так и от вида макроскопической величины, положенной в основу их определения. Эти величины не всегда однозначным образом связаны с механизмом реакции.

Тем не менее ввиду простоты определения эффективных кинетических констант их часто употребляют в макрокинетике и особенно в теории горения и воспламенения.

Число работ, так или иначе связанных с определением констант скоростей реакций, насчитывает не одну тысячу наименований, и этот поток литературы все увеличивается. Аналогичное положение существует во многих областях науки, не только в химической кинетике. За последние годы под эгидой СОДАТА (Международного комитета по сбору и оценке числовых данных для науки и техники) и соответствующих Национальных комитетов ведется большая работа по сбору и, что особенно важно, оценке достоверности числовых данных. Подобная оценка проводится специалистами очень высокой квалификации. Справочник акад. В. Н. Кондратьева [11] содержит оцененные данные. Выпуски «High Temperature Reaction Rate Date» издаются в Англии. К сожалению, пока даже в таких изданиях для многих реакций приводится целый набор существенно отличающихся констант скоростей, что связано с недостаточностью сведений о соответствующей кинетике и вытекающим отсюда отсутствием определенного значения константы, которое можно было бы рекомендовать для использования.

Рассмотренные выше методы обработки кинетических данных основаны на **аррениусовой химической кинетике,** для которой справедлива запись константы скорости реакций в форме (2.8.18). Формула (2.8.18) несправедлива для сильно неравновесных реагирующих систем [1].

При определенных условиях в газах помимо диссоциации и реакций горения имеет место *ионизация* атомов и молекул. *Реакцией ионизации* называют эндотермическую реакцию, в ходе которой происходит расщепление молекул и атомов на положительно заряженные частицы — ионы и на электроны. Ионизация в газах при высоких температурах возможна в результате следующих процессов:

1) фотоионизации,

2) ионизации ударом,

3) ионизации в результате химических реакций.

О константах скоростей реакций типа ионизации известно еще меньше, чем о скоростях химических реакций.

§ 2.10. Понятие внутренней энергии и энтальпии в химической термодинамике. Закон Гесса. Уравнение Кирхгофа

Химической термодинамикой называют термодинамику реакционноспособных систем.

Понятие внутренней энергии в химической термодинамике приобретает расширенный смысл. Действительно, при отсутствии химических превращений внутренняя энергия равна сумме энергий, причем одно слагаемое характеризует энергию хаотического движения молекул, а второе — энергию непоступательных степеней свободы. Реагирующие вещества обладают, кроме того, потенциальной химической энергией, значение которой зависит от химического сродства реагирующих веществ. Таким образом, для реагирующей системы

$$\widehat{u} = u_{tr} + u^{(\text{вн})},$$

где u_{tr} — часть внутренней энергии, отвечающей хаотическому движению молекул, $u^{(\text{вн})}$ — часть внутренней энергии, отвечающей непоступательным степеням свободы и потенциальной химической энергии.

Энтальпия реагирующей системы, приходящаяся на единичную массу смеси, определяется так:

$$h = \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_\alpha h_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_\alpha u_\alpha^{(\text{вн})} + \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_\alpha p_\alpha v_\alpha + \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_\alpha u_{\alpha tr} = u^{(\text{вн})} + pv + u_{tr}.$$

Так как во все термодинамические формулы входит только приращение внутренней энергии, то очевидно, что добавление постоянной для каждого газа величины $u_{(\text{вн})}$ не отражается на правильности написания всех термодинамических формул.

Тепловым эффектом химической реакции называют сумму теплоты, поглощенной системой, и всех видов работы над ней, кроме работы внешнего давления, причем величины отнесены к одинаковой температуре начального и конечного состояний системы.

Пусть Q_V и Q_p — тепловые эффекты реакций соответственно при постоянных объеме и давлении. Если система, состоящая из α компонентов ($\alpha = 1, \ldots, \mu$), в результате химических реакций перешла при постоянном объеме из со-

стояния *1* (суммарная внутренняя энергия U_1) в состояние *2* (U_2), то

$$Q_V = U_1 - U_2. \qquad (2.10.1)$$

При записи уравнения (2.10.1) учтено правило знаков для теплот реакций, принятое в термохимии. Для процесса при постоянном давлении

$$Q_p = (U_1 + pV_1) - (U_2 + pV_2) = W_m (h_1 - h_2). \qquad (2.10.2)$$

Здесь W_m — масса смеси газов в термодинамической системе:

$$W_m = \sum_{\alpha=1}^{\mu} W_{\alpha m}.$$

Из (2.10.1) и (2.10.2) вытекает **закон Гесса:**

элементарный тепловой эффект в изохорном и изобарном процессах является полным дифференциалом и, следовательно, Q_V и Q_p не зависят от пути перехода системы из одного состояния в другое.

Из уравнений (2.10.1) (2.10.2) следует связь между соответствующими тепловыми эффектами:

$$Q_V = Q_p + p\Delta V, \qquad (2.10.3)$$

где $\Delta V = V_2 - V_1$. Но из уравнения состояния для совершенного газа

$$p\Delta V = RT\Delta X, \qquad (2.10.4)$$

где R — молярная газовая постоянная, ΔX — изменение числа молей в системе при переходе из состояния *1* в состояние *2*, при этом

$$X = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \frac{W_{\alpha m}}{M_\alpha}.$$

Тогда

$$Q_V = Q_p + RT\Delta X. \qquad (2.10.5)$$

Если при реакции число молей не изменяется, то

$$Q_p = Q_V.$$

Для многих реакций, в том числе для всех реакций между жидкими и твердыми телами, изменением объема системы можно пренебречь и закон Гесса можно применять без ограничительных условий $p = \text{const}$, $v = \text{const}$. Для химических реакций между газами это может оказаться неверным.

Обратим внимание на тот факт, что с помощью закона Гесса можно вычислять теплоты реакций, практическая реализация которых затруднительна. Например, горение углерода в кислороде всегда сопровождается помимо образования CO образованием некоторого количества CO_2. Поэтому экспериментально определить тепловой эффект реакции $2C + O_2 \rightarrow 2CO + Q_p$ невозможно. Но, пользуясь законом Гесса и зная теплоты практически реализуемых реакций, получим:

$$C + O_2 \rightarrow CO + 407372 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO - 162220 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO + 245152 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Теплота химической реакции зависит от температуры. Эта зависимость определяется формулой Кирхгофа. Пусть в системе при постоянном давлении или объеме протекает реакция

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu_\alpha A_\alpha \rightarrow \sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu'_\alpha A_\alpha.$$

В результате система переходит из состояния *1* при температуре T в состояние *2* при температуре $(T + dT)$. Процесс можно провести двумя способами.

1. Провести процесс при постоянной температуре T с тепловым эффектом Q_i и затем нагреть конечные продукты реакции до температуры $T + dT$. Суммарный тепловой эффект первого способа есть

$$-\sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu'_\alpha c_{i\alpha м} dT + Q_i \quad (i = p, V). \qquad (2.10.6)$$

Здесь $c_{i\alpha м}$ — молярная теплоемкость (при постоянном давлении или объеме) компонента α.

2. Нагреть исходные продукты до температуры $T + dT$ и затем провести реакцию при этой температуре с тепловым эффектом $Q_i + dQ_i$. Суммарный тепловой эффект составит

$$-\sum_{\alpha+1}^{\mu} \nu_\alpha c_{i\alpha м} dT + Q_i + dQ_i. \qquad (2.10.7)$$

Так как при обоих способах суммарные тепловые эффекты равны, то, приравнивая (2.10.6) и (2.10.7), получим

$$\frac{dQ_i}{dT} = \sum_{\alpha=1}^{\mu} (\nu_\alpha - \nu'_\alpha) c_{i\alpha м}. \qquad (2.10.8)$$

Интегрируя (2.10.8), получим **формулы Кирхгофа:**

$$Q_i = Q_{i0} + \int_0^T \sum_{\alpha=1}^{\mu} (\nu_\alpha - \nu'_\alpha)\, c_{i\alpha M}\, dT \quad (i = p, V), \quad (2.10.9)$$

где Q_{i0} — тепловой эффект реакции при $T = 0$ К.

Из закона Гесса следует, что если из двух разных систем в результате различных процессов образуются одинаковые продукты, то разность тепловых эффектов этих процессов равна теплоте перехода первой системы во вторую. Таким образом,

тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме теплот образования реагентов из простых веществ.

Стандартное состояние для каждого элемента есть состояние, в котором он наиболее устойчив при 298,15 К и $P = 101\,325$ Па, например: газообразное — для водорода, кислорода, азота, жидкое — для ртути Hg, кристаллический графит — для C и т. д.

Теплотой образования компонента называют тепловой эффект реакции, имеющий место при образовании данного соединения из свободных элементов в стандартных условиях.

Часто удобно рассматривать энтальпии образования при 0 К (табл. 2.10.1).

Таблица 2.10.1

Компонент	Энтальпия h^0_α образования при 0 К, кДж/моль
C	1105
CO	279
CO_2	0
O	247
O_2	0
C^+	2190
CO^+	1635
O^+	1560
O_2^+	1180

В заключение заметим, что в химически реагирующем многокомпонентном идеальном газе удельные теплоемкости

$$c_p = \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_{p\alpha} c_\alpha, \quad c_V = c_p - R/M. \quad (2.10.10)$$

Удельная энтальпия, внутренняя энергия и энтропия в силу их определения имеют вид

$$h = \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_\alpha h_\alpha, \quad \hat{u} = \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_\alpha \hat{u}_\alpha, \quad s = \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_\alpha s_\alpha, \quad (2.10.11)$$

где h_α и $\hat{u}_\alpha$ — удельные энтальпия и внутренняя энергия α-компонента.

Если давление в реагирующей системе не слишком велико (меньше 10^7 Па), *то смеси реагирующих идеальных газов характеризуются аддитивностью парциальных давлений* (**закон Дальтона**):

$$p_\alpha = px_\alpha. \qquad (2.10.12)$$

При высоких давлениях свойство аддитивности не выполняется.

§ 2.11. Химическое равновесие и закон действующих масс

По мере протекания химической реакции количество исходных веществ уменьшается, а количество продуктов реакции увеличивается. В конце концов в реагирующей системе наступает состояние химического равновесия. Состояние, при котором количество исходных продуктов, потребляемых в ходе прямой реакции, полностью компенсируется точно таким же количеством исходных продуктов, генерируемых в ходе обратной реакции.

Положение химического равновесия не зависит от того, с какой стороны оно достигается, со стороны низких или высоких температур. Это состояние не зависит также от механизма и промежуточных этапов химических реакций. В то же время положение равновесия зависит, очевидно, от равновесных значений температуры и давления, так как, по определению, химическое равновесие является динамическим равновесием.

С изменением равновесной температуры положение равновесия смещается в направлении, которое можно предсказать с помощью **принципа Ле-Шателье:**

при изменении вследствие внешнего воздействия какого-либо параметра состояния термодинамической системы (например, температуры) *в ней развиваются процессы, препятствующие этому изменению и тем самым как бы противодействующие внешнему воздействию.*

Рассмотрим, например, экзотермическую реакцию образования аммиака:

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

Предположим, что мы подогреваем смесь, находящуюся в равновесном состоянии. В соответствии с принципом Ле-Шателье в этой смеси должны развиваться процессы, про-

тиводействующие ее нагреванию; следовательно, некоторое количество аммиака должно разложиться, в результате чего произойдет поглощение теплоты и понижение температуры. Это значит, что химическое равновесие смещается в сторону уменьшения количества аммиака.

Таким образом, «выход» экзотермических реакций уменьшается при повышении температуры, а у эндотермических, наоборот, при повышении температуры «выход» увеличивается.

Аналогичным образом можно получить, что повышение давления понижает «выход» реакций, связанных с увеличением объема реагирующей смеси, и повышает «выход» реакций, связанных с уменьшением объема.

Представляет интерес количественная формулировка понятия химического равновесия. Из определения следует, что в положении химического равновесия $R_{\alpha r} = 0$ и для r-й реакции из (2.8.16) имеем математическую формулировку необходимого условия химического равновесия:

$$k_{nr} = \frac{k_{fr}}{k_{br}} = \prod_{\beta=1}^{\mu} W_{\beta e}^{\nu'_{\beta} - \nu_{\beta}}, \qquad (2.11.1)$$

где индекс e приписывают равновесной концентрации. Уравнение (2.11.1) одновременно представляет собой математическую формулировку **закона действующих масс.**

Величину k_{nr} называют *константой равновесия.*

Иногда удобнее пользоваться константой равновесия, выраженной через парциальные давления компонентов. Поскольку $p_\alpha = RTW_\alpha$, из (2.11.1) получаем

$$k_{nr} = \prod_{\beta=1}^{\mu} p^{\nu'_{\beta r} - \nu_{\beta r}} (RT)^{-n_r} = k_{pr} (RT)^{-n_r}, \qquad (2.11.2)$$

где $n_r = m_r - m_r$ — общий порядок r-й реакции.

В числовых расчетах при умеренных давлениях обычно используют аппроксимации $k_p(T)$. Аппроксимирующее выражение для $\lg k_p(T)$ имеет вид

$$\lg k_{pr} = k_0 + k \ln x + k_2 x^{-2} + k_{-1} x^{-1} + k_1 x + k_2 x^2 + \\ + k_3 x^3 + k_4 x^4 + k_5 x^5 + k_6 x^6 + k_7 x^7 + 5{,}0057,$$

где $x = T \cdot 10^{-4}$; $293{,}1\ \text{K} \leqslant T \leqslant 6000\ \text{K}$.

В табл. 2.11.1 приведены соответствующие коэффициенты, выраженные в Па.

Таблица 2.11.1

Вид реакции и константы равновесия	k_0 k_{-2} 10^4	k_{-1} k_1 k_2	k_3 k_4 k_5	k_6 k_7
$O_2 \rightleftarrows 2O$	9,11264	−2,67848	−29,6389	−24,562
$k_p = \dfrac{p_O^2}{p_{O_2}}$	1,04532	−6,67363	29,0916	14,941
	0,2073	15,8290	−0,4219	
$N \rightleftarrows 2N$	8,87033	−4,90397	−9,7634	−7,551
$k_p = \dfrac{p_N^2}{p_{N_2}}$	1,07605	−4,78573	5,5720	2,923
	−0,8883	7,7988	4,0956	
$NO \rightleftarrows N + O$	8,53274	−3,26674	−21,9805	−15,983
$k_p = \dfrac{p_N p_O}{p_{NO}}$	1,13077	−6,51362	18,8564	8,812
	−0,633	13,6333	1,4339	
$CO \rightleftarrows C + O$	9,23656	−5,58272	−7,0747	−7,846
$k_p = \dfrac{p_C p_O}{p_{CO}}$	1,06736	−4,86254	0,6576	2,686
	−0,5046	7,3986	7,2612	
$CO_2 \rightleftarrows CO + O$	19,1101	−8,35985	−34,186	−27,32
$k_p = \dfrac{p_{CO} p_O}{p_{CO_2}}$	1,7524	−11,8812	25,550	14,27
	1,345	33,217	6,886	
$CN \rightleftarrows C + N$	9,0450	−4,22685	−38,223	−26,81
$k_p = \dfrac{p_C p_N}{p_{CN}}$	1,2192	−7,6806	40,334	16,68
	−0,932	19,010	−5,150	

Зная k_{fr} и k_{pr} и используя концентрацию c_α в окрестности положения равновесия, имеем

$$\bar{R}_{\alpha r} = (\nu'_{\alpha r} - \nu_{\alpha r})\, k_{fr}\, p^{n_r} \times$$

$$\times \left(\prod_{\beta=1}^{\mu} \bar{c}_\beta^{\nu_{\beta r}} - \frac{p^{n_r}}{k_{pr} \left(\sum_{\alpha=1}^{\mu} \bar{c}_\alpha \right)^{n_r}} \prod_{\beta=1}^{\mu} \bar{c}_\beta^{-\nu'_{\beta r}} \right). \qquad (2.11.3)$$

Следует отметить, что вдали от химического равновесия выражение (2.11.3) не имеет места, так как в этом случае термодинамическая и газокинетическая константы равновесия, вообще говоря, не совпадают [1].

В настоящее время есть два способа определения констант равновесия: экспериментальный и расчетный. При экспериментальном способе определения констант равновесия эти величины вычисляют с помощью формул (2.11.1) и (2.11.2), а $W_{\alpha e}$ и p_e измеряют.

Константу равновесия можно получить также в рамках квантовой и статистической механики.Изложение этого способа расчета констант равновесия выходит за рамки данного пособия. Однако температурную зависимость константы равновесия (с точностью до постоянных величин) можно определить методами химической термодинамики.

С этой целью рассмотрим открытые термодинамические системы, в которых массы компонентов, а следовательно, и числа молей X_α ($\alpha = 1, \ldots, \mu$) из-за массообмена термодинамической системы с окружающей средой могут изменяться произвольным образом. Первый закон термодинамики для закрытых термодинамических систем (закрытые системы не обмениваются веществом с внешней средой) устанавливает существование функции состояния — внутренней энергии U, из второго закона термодинамики следует существование для закрытых систем функции состояния энтропии S. Предположим, что эти функции состояния существуют и для открытых систем, когда количества молей компонент меняются в системе произвольным образом:

$$U = U(T, V, X_1, \ldots, X_\mu), \qquad (2.11.4)$$

$$S = S(T, V, X_1, \ldots, X_\mu). \qquad (2.11.5)$$

В этом случае изменение внутренней энергии открытой термодинамической системы может быть записано в виде

$$dU = TdS - pdV + \sum_{\alpha=1}^{\mu} \left(\frac{\partial U}{\partial X_\alpha}\right) dX_\alpha. \qquad (2.11.6)$$

Следуя Гиббсу, назовем величины

$$\mu_\alpha = \frac{\partial U}{\partial X_\alpha} \qquad (2.11.7)$$

химическими потенциалами.

Пусть энтропия системы при постоянном объеме и энергии имеет максимальное значение, тогда система находится

в равновесии и, следовательно, для любого отклонения от равновесия $dS = 0$. Из (2.11.6) в таком случае следует, что

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} \mu_\alpha dX_\alpha = 0. \qquad (2.11.8)$$

Любое уравнение химической реакции можно записать в виде

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu_\alpha A_\alpha = 0, \qquad (2.11.9)$$

где ν_α ($\alpha = 1, \ldots, \mu$) — *стехиометрические коэффициенты.*

Изменение числа молей dX_α связано со стехиометрическими коэффициентами ν_α равенством

$$dX_\alpha = \nu_\alpha d\lambda, \qquad (2.11.10)$$

где λ — степень превращения вещества. Используя уравнение (2.11.10), получим условие равновесия в формуле

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu_\alpha \mu_\alpha = 0. \qquad (2.11.11)$$

Система в состоянии термодинамического равновесия характеризуется термодинамическими функциями (или, как их еще называют, потенциалами). Каждая термодинамическая функция зависит от своего набора «естественных» переменных, в которых состояние системы определяется полностью. В табл. 2.11.2 приведены основные термодинамические функции, выраженные через естественные переменные. Вывод указанных соотношений не представляет труда и предоставляется читателю.

Найдем для случая смеси совершенных газов представление потенциала Гиббса G как функции заданных величин — температуры и давления:

$$G = U + pV - TS. \qquad (2.11.12)$$

Для этого заметим, что полный объем системы

$$V = v_м \sum_{\alpha=1}^{\mu} X_\alpha, \qquad (2.11.13)$$

где $v_м$ — объем одного моля газа при данных p и T, а внутренняя энергия системы

$$U = \sum_{\alpha=1}^{\mu} X_\alpha u_{\alpha м}, \qquad (2.11.14)$$

Таблица 2.11.2

Термодинамические функции (определение)	Естественные переменные	Полный дифференциал для однородной системы
Энтальпия $H = U + pV$	S, p, X_α	$dH = TdS + Vdp + \sum_{\alpha=1}^{\mu} \mu_\alpha dX_\alpha$
Свободная энергия Гельмгольца $F = U - TS$	T, V, X_α	$dF = -SdT - pdV + \sum_{\alpha=1}^{\mu} \mu_\alpha dX_\alpha$
Внутренняя энергия U	S, V, X_α	$dU = TdS - pdV + \sum_{\alpha=1}^{\mu} \mu_\alpha dX_\alpha$
Потенциал Гиббса (термодинамический потенциал) $G = F + pV = \sum_{\alpha=1}^{\mu} X_\alpha \mu_\alpha$	T, p, X_α	$dG = -SdT + Vdp + \sum_{\alpha=1}^{\mu} \mu_\alpha dX_\alpha$

Продолжение табл. 2.11.2

Термодинамические функции (определение)	Естественные переменные	Полный дифференциал для однородной системы
Большой потенциал $J=-pV=F-G$	$T,\ V,\ \mu_\alpha$	$\mathrm{d}J=-S\mathrm{d}T-p\mathrm{d}V-\sum\limits_{\alpha=1}^{\mu} X_\alpha\,\mathrm{d}\mu_\alpha$
Энтропия S	$U,\ V,\ X_\alpha$	$\mathrm{d}S=\frac{\mathrm{d}U}{T}-\frac{p}{T}\mathrm{d}V-\sum\limits_{\alpha=1}^{\mu}\frac{\mu_\alpha}{T}\,\mathrm{d}X_\alpha$
Функция Массье $\Psi=-\frac{F}{T}$	$\frac{1}{T},\ V,\ X_\alpha$	$\mathrm{d}\psi=-U\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)+\frac{p}{T}\,\mathrm{d}V-\sum\limits_{\alpha=1}^{\mu}\frac{\mu_\alpha}{T}\,\mathrm{d}X_\alpha$
Функция Планка $\Phi=-\frac{G}{T}$	$\frac{1}{T},\ p,\ X_\alpha$	$\mathrm{d}\Phi=-H\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)-\frac{V}{T}\,\mathrm{d}p-\sum\limits_{\alpha=1}^{\mu}\frac{\mu_\alpha}{T}\,\mathrm{d}X_\alpha$
Функция Крамерса $q=-\frac{J}{T}$	$\frac{1}{T},\ V,\ \frac{\mu_\alpha}{T}$	$\mathrm{d}q=-U\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)+\frac{p}{T}\mathrm{d}V+\sum\limits_{\alpha=0}^{\mu} X_\alpha\,\mathrm{d}\left(\frac{\mu_\alpha}{T}\right).$

где $u_\alpha = \int c_{v\alpha м} dT + u_{0\alpha м}$. Энтропия системы

$$S = \sum_{\alpha=1}^{\mu} X_\alpha s_{\alpha м}, \qquad (2.11.15)$$

где $s_{\alpha м}$ — энтропия одного моля компонента α:

$$s_{\alpha м} = \int c_{p\alpha м} \frac{dT}{T} - R \ln p_\alpha + s_{0\alpha м}. \qquad (2.11.16)$$

Используя соотношение (2.11.16) и определение свободной энергии Гиббса, получим

$$G = \sum_{\alpha=1}^{\mu} X_\alpha \left[\int c_{v\alpha м} dT + u_{0\alpha м} - T \int c_{p\alpha м} \frac{dT}{T} + \right.$$

$$\left. + RT \ln p_\alpha + T s_{0\alpha м} \right] + pV.$$

Введем обозначение

$$h_{\alpha м} - T \int c_{p\alpha м} \frac{dT}{T} = g_\alpha (T). \qquad (2.11.17)$$

Тогда

$$G = \sum_{\alpha=1}^{\mu} X_\alpha [g_\alpha (T) + RT \ln p_\alpha - T s_{0\alpha м}], \qquad (2.11.18)$$

Найдем теперь химический потенциал μ_α компонента α:

$$\mu_\alpha = g_\alpha (T) + RT \ln p_\alpha - T s_{0\alpha м}. \qquad (2.11.19)$$

Следовательно, условие равновесия

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} [g_\alpha (T) + RT \ln p_\alpha - T s_{0\alpha м}] \nu_\alpha = 0, \qquad (2.11.20)$$

или

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu_\alpha \ln p_\alpha = - \sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu_\alpha g_\alpha (T) \Big/ (RT) +$$

$$+ \sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu_\alpha s_{0\alpha м} \Big/ R. \qquad (2.11.21)$$

Обозначив

$$\ln a = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu_\alpha s_{0\alpha м} / R, \qquad (2.11.22)$$

получим

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu_\alpha \ln p_\alpha = \ln a - \sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu_\alpha g_\alpha (T)/(RT) \quad (2.11.23)$$

или

$$\prod_{\alpha=1}^{\mu} p_\alpha^{\nu_\alpha} = a \exp\left[-\sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu_\alpha g_\alpha (T)/(RT) \right]. \quad (2.11.24)$$

Уравнение (2.11.24) представляет собой одну из форм закона действующих масс. Правая часть равенства (2.11.24) (константа равновесия k_p) является функцией температуры T.

Зная k_p, нетрудно найти зависимость константы k_n от давления. Действительно, из (2.11.23) и (2.11.24) следует, что

$$\left(\frac{\partial \ln k_n}{\partial p}\right)_T = -\sum_{\alpha=1}^{\mu} \frac{\nu_\alpha}{p}. \quad (2.11.25)$$

Очевидно, возможны следующие три случая.

1. $\sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu_\alpha > 0$ — реакция идет с увеличением числа молекул. Пример такой реакции $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$. В этом случае

$$\left(\frac{\partial \ln k_n}{\partial p}\right)_T < 0. \quad (2.11.26)$$

2. $\sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu_\alpha < 0$ — реакция идет с уменьшением числа молекул (например, $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$). С увеличением давления константа равновесия увеличивается:

$$\left(\frac{\partial \ln k_n}{\partial p}\right)_T > 0. \quad (2.11.27)$$

3. $\sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu_\alpha = 0$ — число молекул в результате реакции не изменяется:

$$\left(\frac{\partial \ln k_n}{\partial p}\right)_T = 0. \quad (2.11.28)$$

Константа равновесия не зависит от давления (пример: $2HJ \rightarrow H_2 + J_2$).

Исследуем влияние температуры на константу равновесия k_n. Из уравнения (2.11.23)

$$\left(\frac{\partial \ln k_n}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{RT^2} \sum_{\alpha=1}^{\mu} \left[g_\alpha - T \frac{dg_\alpha}{dT} \right]. \quad (2.11.29)$$

Но

$$\frac{dg_\alpha}{dT} = -\int c_{p\alpha м} \frac{dT}{T}. \qquad (2.11.30)$$

Используя еще (2.11.17), найдем, что

$$\left(\frac{\partial \ln k_n}{\partial T}\right)_p = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \frac{\nu_\alpha h_{\alpha м}}{RT^2}. \qquad (2.11.31)$$

Но

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu_\alpha h_{\alpha м} = -Q_p. \qquad (2.11.32)$$

Окончательно

$$\left(\frac{\partial \ln k_n}{\partial T}\right)_p = -\frac{Q_p}{RT^2}. \qquad (2.11.33)$$

Здесь возможны два случая.

1. $Q_p < 0$ — эндотермическая реакция

$$\left(\frac{\partial \ln k_n}{\partial T}\right)_p > 0. \qquad (2.11.34)$$

Константа равновесия увеличивается с ростом температуры.

2. $Q_p > 0$ — экзотермическая реакция

$$\left(\frac{\partial \ln k_n}{\partial T}\right)_p < 0. \qquad (2.11.35)$$

Константа равновесия убывает с ростом температуры, что вызывает обратный ход реакции. Эти результаты согласуются со сформулированным выше принципом Ле-Шателье для динамически реагирующих систем вблизи состояния равновесия.

Если константа равновесия известна, можно рассчитать и равновесные значения концентрации. В частности, зная константу ионизации (для реакций ионизации также существуют равновесное состояние и константа равновесия), можно рассчитать степень ионизации α (отношение числа заряженных к полному числу частиц) по **формуле Саха:** для инертных газов

$$\alpha = \left\{1 + \frac{ph^3}{(2\pi\mu)^{3/2}(kT)^{5/2}} \frac{z_a}{z_i} \exp \frac{T_{ион}}{T}\right\}^{-1/2}, \qquad (2.11.36)$$

где p — давление, $T_{ион}$ — первый потенциал ионизации, μ — приведенная масса электронов и ионов, h, k — постоянные Планка и Больцмана, z_a, z_i — соответственно статистические суммы атома и иона.

§ 2.12. Механизм гетерогенных химических реакций. Адсорбция и изотерма Лэнгмюра

В зависимости от характера участия вещества поверхности в гетерогенной реакции эти реакции могут быть в основном двух типов: *реакции горения и каталитические*.

Гетерогенной реакцией горения называют реакцию, при которой вещество поверхности принимает непосредственное участие в химической реакции окисления, причем продукты реакции содержат элементы, входящие в состав вещества поверхности.

В качестве примера можно указать на горение углеродистой поверхности, обтекаемой высокотемпературным многокомпонентным потоком, некоторые из компонентов которого, например O_2, реагируют с материалом поверхности. В процессе такой реакции форма обтекаемой поверхности может изменяться.

Каталитической гетерогенной реакцией называют гетерогенную реакцию, при которой продукты реакции не содержат элементов, входящих в состав материала поверхности.

В качестве примера такой реакции можно привести реакцию рекомбинации атомов на «холодной» поверхности обтекаемого твердого тела. В ходе такой реакции ни форма обтекаемого типа, ни его каталитические свойства не изменяются.

Любая гетерогенная реакция является сложной, т.е. многостадийной, так как ее условно можно разделить на следующие стадии:

1) перенос реагирующих веществ к поверхности;

2) химическая адсорбция реагирующих веществ материалом поверхности;

3) химическая реакция между реагентами, адсорбированными поверхностью, и материалом поверхности или между адсорбированнным веществом и компонентами газовой фазы;

4) десорбция продуктов реакции с поверхности;

5) отвод продуктов реакции от поверхности.

Например, один из возможных механизмов рекомбинации и диссоциации кислорода, носящий имя Лэнгмюра—Хиншельвуда, может быть описан следующей системой уравнений:

$$O + W \rightleftarrows OW \qquad (2.12.1)$$

$$OW + OW \rightleftarrows O_2 + W + W \qquad (2.12.2)$$

Уравнение (2.12.1) описывает прямую реакцию-адсорбцию и обратную реакцию-десорбцию атома кислорода, W обозначает так называемый активный участок поверхности, а OW — адсорбированный атом кислорода.

Уравнение (2.12.2) описывает реакцию между соседними адсорбированными атомами, в результате которой выделяется (десорбируется) молекула кислорода, а активные участки W становятся свободными.

Таким образом, для понимания механизма гетерогенных химических реакций необходимо подробнее обсудить понятия адсорбции и десорбции.

Отметим, что существует два предельных режима протекания гетерогенных химических реакций: *кинетический и диффузионный*.

Кинетическим называют режим гетерогенной химической реакции, при котором скорость протекания первой стадии превышает скорость протекания совокупности всех остальных стадий.

Диффузионным называют режим гетерогенной химической реакции, при котором скорость протекания первой стадии меньше скорости протекания совокупности остальных стадий.

Так как скорость всех стадий, за исключением первой, сильно возрастает с ростом температуры, то кинетический режим реализуется при сравнительно низких температурах, а диффузионный, наоборот, при высоких температурах поверхности.

Различают *физическую и химическую адсорбции*. Физической адсорбцией называют явление, при котором молекулы адсорбируемого газа удерживаются (на расстоянии порядка 0,3 нм) у поверхности *силами Ван-дер-Ваальса* — силами притяжения между молекулами газа и молекулами адсорбирующего твердого тела, в результате чего происходит обмен энергией между твердым телом и газом.

Вообще молекула, ударяющаяся о поверхность твердого тела, некоторое время находится на ней, и именно с помощью механизма физической адсорбции происходит нагревание твердого тела газом и наоборот.

Химической адсорбцией или хемосорбцией называют явление, при котором адсорбированные молекулы удерживаются (на расстоянии порядка 0,1 нм) у поверхности силами химического сродства, аналогичными силам валентной связи между атомами в молекуле адсорбируемого газа, в результате чего происходит распад молекул на атомы и радикалы и обмен электронами с атомами поверхности.

В дальнейшем целесообразно использовать понятия *адсорбента* и *адсорбата*. Адсорбентом называют вещество твердого тела, поглощающего газ, а адсорбатом — газ, поглощаемый адсорбентом.

Рассмотрим энергетические соотношения при адсорбции на примере адсорбции гипотетической двухатомной молекулы AB. С этой целью рассмотрим график потенциальной энергии U в зависимости от r — расстояния от молекулы до поверхности в случае физической и химической адсорбции **(рис. 2.12.1)**. Потенциальная кривая *1* характеризует потенциальную энергию комплекса $AB + K$, где символ K обозначает вещество поверхности.

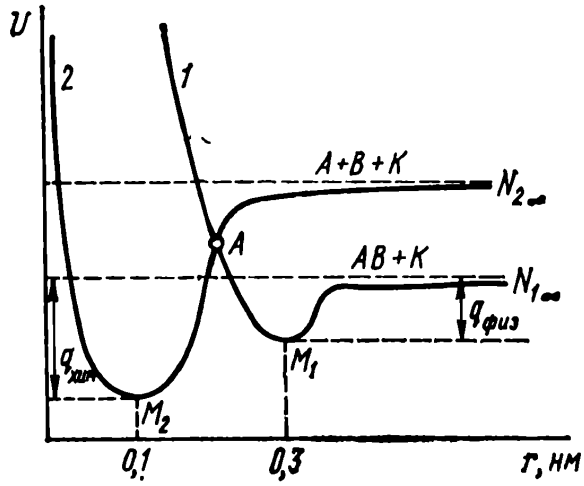


Рис. 2.12.1. Энергетика адсорбции

Совокупность молекул из газового облака и некоторого количества молекул твердого тела называют *адсорбционным комплексом*. Если адсорбционный комплекс не перемещается по поверхности твердого тела, то его называют *локальным*.

Минимум потенциальной энергии (точка M_1 на рис. 2.12.1) отвечает устойчивому состоянию комплекса $AB + K$—физической адсорбции.

При хемосорбции происходит диссоциация молекул на атомы. Поэтому кривая *2* представляет собой потенциальную энергию комплекса A + B + K, причем минимум этой энергии (точка M_2) соответствует другому устойчивому состоянию — хемосорбции.

Пересечение кривых *1* и *2* (точка A) определяет энергию хемосорбции $\varepsilon_{дес} = U(A) - U(M_2)$, так как для того, чтобы комплекс A + B + K десорбировал с поверхностью твердого тела, необходимо, чтобы он обладал энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера $U(A) - U(M_2)$.

Величины $U(N_{1\infty})$ и $U(N_{2\infty})$ характеризуют потенциальную энергию комплексов AB и $A + B + K$ на бесконечности, т.е. в газовой фазе. В связи с этим разность $U(N_{2\infty}) - U(N_{1\infty}) = q_{AB}$ представляет энергию диссоциации молекулы AB на атомы. Разность $U(N_{1\infty}) - U(M_{2\infty}) = q_{хим}$ представляет собой количество теплоты, возникающее при хемосорбции одной молекулы.

Как правило, хемосорбция сопровождается выделением теплоты. Вместе с тем возможна и эндотермическая хемосорбция.

Разность $U(N_{1\infty}) - U(M_1) = q_{\text{физ}}$ представляет собой количество теплоты, выделяющейся при физической адсорбции молекулы, а разность $\varepsilon_a = U(A) - U(N_{1\infty})$ представляет собой энергию активации хемосорбции для одной молекулы.

Из определения ε_a и $\varepsilon_{\text{дес}}$ следует, что

$$\varepsilon_{\text{дес}} - \varepsilon_a = q_{\text{хим}}. \qquad (2.12.3)$$

Если ε_a и $\varepsilon_{\text{дес}}$ умножить на постоянную Авогадро N_A, то мы получим E_a и $E_{\text{дес}}$— энергии активации хемосорбции и десорбции одного моля молекул AB.

Например, энергия хемосорбции атомов кислорода на вольфраме $E_a = 617,4$кДж $\cdot$ моль$^{-1}$, а энергия физической адсорбции E_Φ обычно равна нескольким килоджоулям на моль.

Поскольку скорости хемосорбции и физической адсорбции экспоненциально зависят от температуры, влияние физической адсорбции на гетерогенный процесс пренебрежимо мало при достаточно высоких температурах, так как $E_\Phi \ll E_a$.

Пусть a — количество адсорбата, содержащегося в единичной массе адсорбента. Обозначим β_0 поверхностную плотность свободных центров адсорбции на поверхности раздела сред, β_α — поверхностную плотность центров адсорбции, занятых молекулами α-компонента. Очевидно, что полное число центров адсорбции $\beta_\text{п} = \beta_0 + \sum_{\alpha=1}^{\mu} \beta_\alpha$—полная поверхностная плотность центров адсорбции.

Таким образом, если за 1 с $n_{\alpha w}$ молекул сорта α ударяются о поверхность единичной площади, то $n_{\alpha w} \sum_{\alpha=1}^{\mu} (\beta_\alpha/\beta_\text{п})$ их возвращается в газовую фазу и, следовательно, $n_{\alpha w}[1 - \sum_{\alpha=1}^{\mu} (\beta_\alpha/\beta_\text{п})]$ адсорбируется. Пусть τ_α — среднее время, в течение которого адсорбированная молекула сорта α остается на поверхности.

Тогда, очевидно,

$$\beta_\alpha = \left[1 - \sum_{\alpha=1}^{\mu} (\beta_\alpha/\beta_\text{п})\right] n_{\alpha w}\, \tau_\alpha. \qquad (2.12.4)$$

Обозначим $\theta_\alpha = \beta_\alpha/\beta_\text{п}$ долю мест поверхности, занятых молекулами компонента α, θ_0 — долю мест поверхности, свободных для адсорбции. Тогда

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} \theta_\alpha + \theta_0 = 1. \qquad (2.12.5)$$

Представляет интерес определить концентрацию адсорбированного при данной температуре газа. С этой целью рассмотрим однокомпонентную реагирующую систему, в которой имеется только один газообразный компонент, способный к хемосорбции.

Обратимый процесс хемосорбции можно моделировать следующим образом:

молекула газа + свободное место на поверхности раздела $\rightleftarrows$ занятое место на поверхности раздела. (2.12.6)

В качестве прямой реакции здесь следует понимать процесс хемосорбции, а под обратной — процесс десорбции.

К гипотетической реакции с химическим уравнением (2.12.6) можно применить закон действующих масс. Так как количество газообразного реагента определяется его парциальным давлением p_1, то на основании закона действующих масс находим

$$p_1 \theta_0/\theta = \overline{K}_p(T). \qquad (2.12.7)$$

После простых преобразований получаем

$$\theta/(\theta_0 p_1) = K_p(T), \quad K_p = 1/\overline{K}_p, \qquad (2.12.8)$$

где $K_p(T)$ — константа равновесия хемосорбции при постоянном давлении.

При выводе (2.12.7) считалось, что каждое свободное место порождает один локализованный адсорбционный комплекс. Заметим, что $\theta_0 = 1 - \theta$, и из (2.12.8) найдем

$$\theta = K_p p_1/(1 + K_p p_1). \qquad (2.12.9)$$

Константа равновесия хемосорбции K_p может быть вычислена с помощью методов квантовой механики и имеет вид

$$K_p = g \exp[Q_\text{хим}/(RT)],$$

где g — энтропийный множитель, а $Q_\text{хим}$ — теплота хемосорбции для одного моля газообразного компонента.

Уравнение (2.12.9) — уравнение изотермы Лэнгмюра для адсорбции. В соответствии с допущениями, сделанными

при его выводе, оно представляет собой уравнение локализованной адсорбции на однородной поверхности в отсутствие сил притяжения между молекулами адсорбата. Силы отталкивания учитываются тем, что одно место поверхности адсорбента может быть заполнено лишь одной молекулой адсорбата, т.е. их принимают не зависящими от θ и действующими только при соударении молекул адсорбата.

В области малых концентраций $p_1 \ll 1$ из закона Лэнгмюра получаем **закон Генри:**

$$\theta \simeq K_p p_1. \qquad (2.12.10)$$

При $K_p \gg 1$ из закона Лэнгмюра получаем

$$\theta \to 1. \qquad (2.12.11)$$

Таким образом, вначале количество адсорбата растет пропорционально давлению, но постепенно рост замедляется и при достаточно больших концентрациях наступает насыщение поверхности мономолекулярным слоем адсорбата.

В том случае, когда происходит адсорбция газа из их смеси, например при адсорбции бинарной смеси, имеются как бы две параллельные реакции взаимодействия газов A и B со свободной поверхностью адсорбента по схеме Лэнгмюра:

молекула A газа + свободное место на поверхности $\rightleftarrows$ адсорбционный комплекс A;

молекула B газа + свободное место на поверхности $\rightleftarrows$ адсорбционный комплекс B.

В случае адсорбции многокомпонентной смеси по аналогии с (2.12.9) можно записать выражение для относительного заполнения поверхности:

$$\theta_\alpha = \frac{K_\alpha p_\alpha}{1 + \sum_{\alpha=1}^{\mu} K_\alpha p_\alpha}, \qquad (2.12.12)$$

где K_α — константа равновесия, а p_α — парциальные давления.

Выражение (2.12.12) представляет собой математическую формулировку **закона действующих поверхностей,** аналогичного закону действующих масс.

§ 2.13. Гетерогенный катализ и выражение для скоростей гетерогенных химических реакций

Каталитическое действие поверхности твердого тела аналогично действию катализатора при объемных реакциях. Присутствие катализатора открывает для реакции новый путь, представляющий собой совокупность элементарных реакций, энергия активации которых существенно меньше, чем в отсутствие катализатора.

Для наглядности предположим, что реакция типа $A \rightarrow B$ заключается в переходе одного атома молекулы A в молекулу B. Потенциальная энергия атома зависит от его расположения относительно обеих молекул.

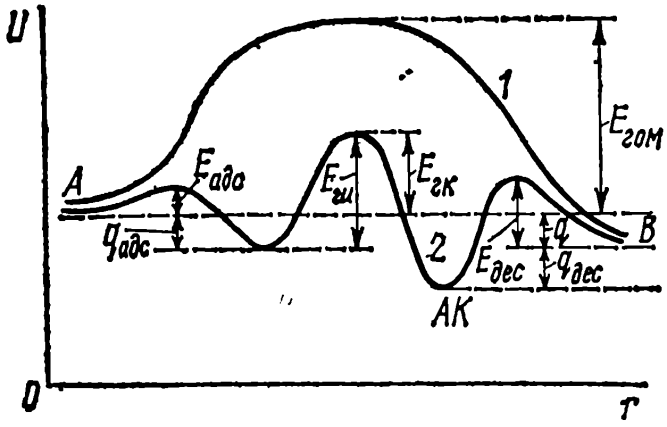


Рис. 2.13.1. Потенциальная энергия как функция от «координаты» реакции для гомогенной (кривая *1*) и гетерогенной реакции на каталитической поверхности (кривая *2*)

На **рис. 2.13.1** приведен график зависимости потенциальной энергии от «координаты» реакции, имеющей смысл расстояния между молекулами A и B, в случае гомогенной (кривая *1*) реакции, протекающей в отсутствие катализатора, и в случае гетерогенной каталитической реакции (кривая *2* для катализатора K). На этом рисунке $q_{адс}$, $q_{дес}$, q — теплоты адсорбции, десорбции и общая теплота реакции, $E_{адс}$, $E_{дес}$, $E_{гом}$, $E_{гк}$ и $E_{ги}$ — соответственно энергии активации адсорбции, десорбции, гомогенной реакции, кажущаяся и истинная энергии активации гетерогенной реакции. Смысл этих понятий вытекает из **рис. 2.13.1.**

Минимумы энергии A и B отвечают устойчивым положениям атома в молекулах A и B.

Гетерогенный каталитический процесс не может сместить равновесия в газовой фазе,так как это противоречило бы закону Гесса и второму закону термодинамики. Катализатор не может вызывать реакции, которая в данных условиях термодинамически невозможна. Катализатор ускоряет процесс химического превращения и оказывает ориентирующее действие в тех случаях, когда химический процесс в изучаемой термодинамической системе может развиваться по нескольким термодинамически возможным направлениям.

Как правило, каталитическим действием обладают твердые тела с большой энергией связи между атомами. Обычно это металлы (например, платина) или соли металлов. В общем случае для гетерогенных реакций типа

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu_{\alpha r} A_\alpha \underset{k_{br}}{\overset{k_{fr}}{\rightleftarrows}} \sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu'_{\alpha r} A_\alpha, \quad r = 1, \ldots, s, \qquad (2.13.1)$$

количество α-компонента, реагирующее за 1 с на площади единичной поверхности, составляет

$$R_\alpha = \sum_{r=1}^{s} (\nu'_{\alpha r} - \nu_{\alpha r}) \times$$

$$\times \left[k_{fr} \prod_{\alpha=1}^{\mu} \theta_\alpha^{\nu_{\alpha r}} - k_{br} \prod_{\alpha=1}^{\mu} \theta_\alpha^{\nu'_{\alpha r}} \right] \theta_0^{n_r}. \qquad (2.13.2)$$

Здесь R_α — массовая скорость образования α-компонента, k_{fr}, k_{br} — константы скоростей адсорбции и десорбции соответственно, θ_0 — доля свободных мест поверхности, а

$$n_r = \sum_{\alpha=1}^{\mu} (\nu'_{\alpha r} - \nu_{\alpha r}).$$

Если имеет место состояние химического равновесия, то $R_\alpha = 0$ и константа равновесия r — реакции имеет вид

$$K_{pr} = \frac{k_{fr}}{k_{br}} = \frac{\prod_{\alpha=1}^{\mu} \theta_{\alpha e}^{\nu'_{\alpha r}}}{\prod_{\alpha=1}^{\mu} \theta_{\alpha e}^{\nu_{\alpha r}}}, \qquad (2.13.3)$$

где θ_e — концентрация занятых мест в состоянии равновесия.

В силу способа получения соотношения (2.13.3) это выражение справедливо, вообще говоря, только для реагирующей системы, находящейся вблизи химического равновесия.

В заключение заметим, что если теплозащитное покрытие или материал любой реагирующей поверхности имеет пористую структуру, то реагирующая поверхность увеличивается за счет внутренней поверхности пор и теорию идеального адсорбированного слоя Лэнгмюра, изложенную в § 2.12, применять нельзя.

§ 2.14. Условия фазового равновесия. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах

Если термодинамическая система состоит из нескольких термодинамически однородных систем, то каждую из этих подсистем принято называть *фазой*. Рассмотрим условия фазового равновесия на простейшем примере однокомпонентной системы, состоящей из двух фаз. Пусть m_1 и m_2 — массы вещества первой и второй фаз. Тогда в соответствии с уравнением (2.11.8) условие фазового равновесия запишется так:

$$\mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 = 0. \qquad (2.14.1)$$

Если поверхность всей системы является непроницаемой для вещества, то $dm_1 = -dm_2$ и,следовательно,

$$\mu_1 = \mu_2. \qquad (2.14.2)$$

Очевидно, в общем случае $\lambda\mu$-компонентной системы, состоящей из k фаз, условия равновесия выглядят так:

$$\begin{gathered}
\mu_1^{(1)} = \mu_2^{(1)} = \ldots = \mu_k^{(1)}, \\
\mu_1^{(2)} = \mu_2^{(2)} = \ldots = \mu_k^{(2)}, \\
\ldots\ldots\ldots \\
\mu_1^{(\mu)} = \mu_2^{(\mu)} = \ldots = \mu_k^{(\mu)}, \\
T_1 = T_2 = \ldots = T_k, \quad p_1 = p_2 = \ldots = p_k.
\end{gathered} \qquad (2.14.3)$$

Найдем число степеней свободы или, что то же самое число независимых параметров многокомпонентной многофазной системы в условиях равновесия. Для определения химического состава системы достаточно $k(\mu - 1)$ условий, поскольку для химического состава каждой фазы r выполнено условие

$$\sum_{i=1}^{\mu} x_{ir} = 1, \quad r = 1, \ldots, k. \qquad (2.14.4)$$

Полное число термодинамических параметров N_1 есть $k(\mu - 1) + 2$, два дополнительных параметра определяют внешние условия, в которых находится термодинамическая система (как правило, это p и T). Итак,

$$N_1 = k(\mu - 1) + 2. \qquad (2.14.5)$$

Число связей между переменными N_2 может быть найдено из (2.14.3). Очевидно,

$$N_2 = \mu(k - 1). \qquad (2.14.6)$$

Итак, число независимых параметров

$$f = N_1 - N_2 = \mu - k + 2. \qquad (2.14.7)$$

Различают *фазовые переходы первого* и *второго рода.* Фазовые переходы первого рода в отличие от фазовых переходов второго рода сопровождаются изменением удельного объема и энтропии системы: следовательно, *фазовые переходы первого рода характеризуются определенной теплотой перехода.*

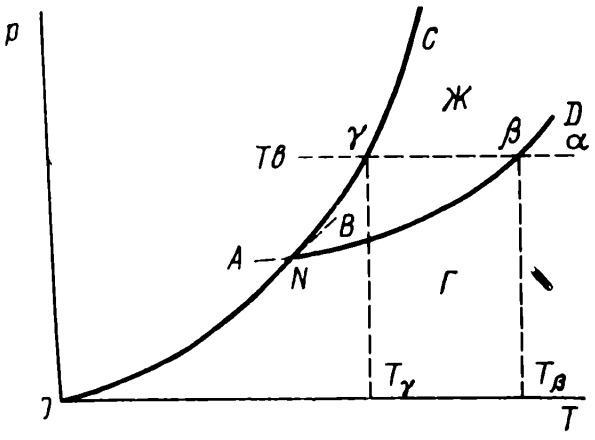


Рис. 2.14.1. Тройная точка фазовой диаграммы

Рассмотрим подробнее фазовые переходы и фазовое равновесие в однокомпонентной системе. Число степеней свободы f однокомпонентной системы определяется формулой

$$f = 3 - k, \qquad (2.14.8)$$

где k — число фаз. Таким образом, система, состоящая из одной фазы, может иметь две степени свободы (например, давление и температуру), система из двух фаз — одну степень свободы (или давление, или объем, или температуру), наконец, если система состоит из трех фаз, то число степеней свободы равно нулю. Это значит, что все три фазы: жидкая, газообразная и твердая — могут сосуществовать только при одном строго определенном давлении и температуре. Типичная диаграмма состояния для такой системы изображена на **рис. 2.14.1.**

Точка N, называемая *тройной точкой фазовой диаграммы*, отвечает тем значениям p и T, при которых одновременно существуют три фазы. Области, обозначенные Тв, Ж, Г, соответствуют значениям давления и температуры, при которых существуют соответственно только твердая, жидкая или газообразная фазы. Линии раздела определяются зависимостью $p(T)$, при которой возможно существование двух фаз одновременно. В соответствии с этим линию ON называют *кривой сублимации*, линию CN — *кривой плавления*,

линию ND — *кривой испарения*. Линия ND заканчивается в *критической точке* D. Заметим, что при правом наклоне линии NC объемы тел, переходящих из твердой фазы в жидкую, увеличиваются. Для аномальных веществ (галлий, вода) объемы при фазовом переходе, наоборот, уменьшаются и кривая NC имеет левый наклон. Пунктирные кривые AN и BN отвечают метастабильным состояниям.

Пусть давление и температура соответствуют точке α фазовой диаграммы. В этом случае вещество находится только в газообразной фазе. Если при фиксированном давлении уменьшать температуру, двигаясь влево по прямой $\alpha\gamma$, то мы придем в точку β, где появится жидкая фаза. Если линия $\alpha\gamma$ проведена при давлении $p = \text{const}$, то точку β называют *точкой кипения*, а соответствующую ей температуру T_β — *температурой кипения*; точку γ — *точкой плавления*, а T_γ — *температурой плавления*. Например для графита ($p = 1$ атм) $\rho = 1 \div 2{,}2$ г/см^3 при $T = 293{,}15$ К, $c_p = 21{,}6$ Дж/(г · К) при $T = 1000$ K и $c_p = 33{,}1$ Дж/(г · K) при $T = 2000$ K, коэффициент тецлопроводности $\lambda = 337$ Дж/(м · с · К), $T_\gamma = 3772$ К, $T_\beta = 3927$ К, теплота сублимации составляет 59,3 кДж/г. В случае когда тело обтекается смесью газов, парциальное давление паров в которой меньше, чем давление насыщенных паров при температуре, соответствующей температуре тела, то, если температура тела меньше, чем температура в тройной точке фазовой диаграммы, тело начинает сублимировать.

Рассмотрим скорость неравновесного испарения с поверхности вещества, находящегося в твердом или жидком состоянии.

Если газ у поверхности имеет температуру T и давление p, то число молекул, ударяющихся о поверхность единичной площади, определяется формулой:

$$n = N_A p / \sqrt{2\pi MRT}. \qquad (2.14.9)$$

Если A-я часть молекул конденсируется (а $(1 - A)$-я часть отражается), то число конденсированных молекул

$$n_{\text{конд}} = \frac{AN_A p}{\sqrt{2\pi MRT}}. \qquad (2.14.10)$$

Здесь p — давление, R — газовая постоянная, N_A — постоянная Авогадро, M — масса молекулы. Если поверхность находится в равновесии со своим паром (пар насы-

щенный), то за одно и то же время испаряется столько же молекул, сколько конденсируется, т.е.

$$n_{\text{исп}} = \frac{AN_A p^*}{\sqrt{2\pi MRT}}, \qquad (2.14.11)$$

где p^* — давление насыщенных паров материала поверхности.

Несмотря на внешнее сходство формул для $n_{\text{конд}}$ и $n_{\text{исп}}$, эти величины, в сущности, не имеют между собой ничего общего: $n_{\text{конд}}$ определяется свойствами газа, $n_{\text{исп}}$ зависит от энергии, необходимой для преодоления сил межмолекулярного сцепления в материале поверхности. Если давление $p \neq p^*$, то испарение является неравновесным и массовая скорость уноса материала поверхности R_1 определяется **формулой Герца—Кнудсена**

$$R_1 = \frac{AM(p^* - p)}{\sqrt{2\pi MRT}}. \qquad (2.14.12)$$

При испарении в вакуум массовая скорость уноса

$$R_{1b} = \frac{AMp^*}{\sqrt{2\pi MRT}}, \qquad (2.14.13)$$

что, как и следовало ожидать, является следствием уравнения (2.14.11). Коэффициент A называют *коэффициентом прилипания*. Он оказывает существенное влияние на скорость испарения. Для многих веществ, в частности для случая испарения с поверхности графита, значение A известно с весьма невысокой степенью точности.

Можно получить дифференциальное уравнение кривой фазового равновесия. В отсутствие гравитационных, электрических и поверхностных эффектов справедливо **уравнение Максвелла**

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \qquad (2.14.14)$$

где V и S — соответственно объем и энтропия системы. Из опыта известно, что в процессах плавления, испарения и сублимации изменение равновесного давления с температурой не зависит от полного объема системы. По второму за-

кону термодинамики, изменение энтропии при фазовом переходе

$$\Delta S = \Delta h/T = L_м/T, \qquad (2.14.15)$$

где $L_м$ — теплота фазового перехода. Итак,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_м}{T\Delta V_м}, \qquad (2.14.16)$$

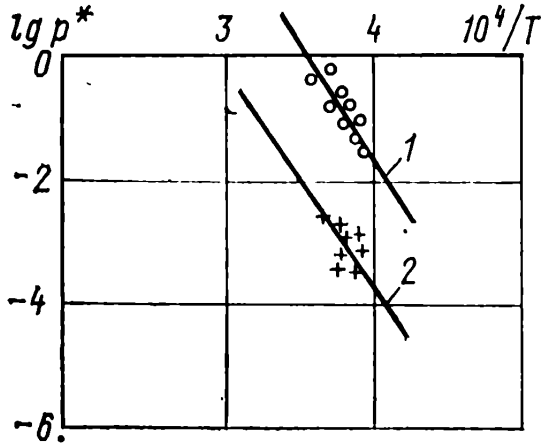


Рис. 2.14.2. Графики давления насыщенных паров, полученные по методу Лэнгмюра (*1*) и Кнудсена (*2*)

где $\Delta V_м$ — разность мольных объемов вещества в двух фазах. Соотношение (2.14.16) называется уравнением **Клапейрона — Клаузиуса.** Для случаев процессов испарения и сублимации уравнение (2.14.16) легко проинтегрировать. Действительно, в этих процессах молярный объем пара существенно больше молярного объема конденсированной фазы (при умеренных давлениях):

$$V_{м.пар} \gg V_{м.конд}.$$

Поэтому

$$\Delta V_м = V_{м.пар} - V_{м.конд} \sim V_{м.пар} = RT/p. \qquad (2.14.17)$$

Кроме того,

$$L_м = L_{0м} + \int_0^T (\Delta c_{pм})\, dT. \qquad (2.14.18)$$

Здесь $L_{0м}$ — теплота фазового перехода при 0 К, соответствующая работе, которую нужно затратить для того, чтобы оторвать молекулы от их соседей в конденсированной фазе и перевести их в газовую фазу. Второй член в выражении (2.14.18) соответствует энергии, которую нужно сообщить системе, с тем чтобы компенсировать различие в энергиях теплового движения в конденсированной фазе и газе. В случае испарения основная часть скрытой теплоты перехода обычно отвечает первому члену в (2.14.18). Тогда уравнение (2.14.16) преобразуется к виду

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L_{0м}}{RT^2} \qquad (2.14.19)$$

и легко интегрируется:

$$p^* = \text{const}\, e^{-L_{\text{ом}}/(RT)}. \qquad (2.14.20)$$

Таким образом, в этом приближении достаточно знать значение равновесного давления паров p^* при какой-либо одной фиксированной температуре, чтобы знать его во всем диапазоне температур.

Более точные способы аппроксимации (например, с помощью **уравнений Нернста** $\lg p^* = A - B/T + CT + D \lg T$) часто не имеет смысла употреблять из-за большого разброса экспериментальных данных по давлениям насыщенных паров. Например, в 1952—1955 гг. Голдфингер и др. [12] провели измерения давления насыщенного пара углерода методом испарения с открытой поверхности (метод Лэнгмюра) и эффузионным методом Кнудсена. Полученные данные отличались между собой примерно в 100 раз (**рис. 2.14.2**).

Глава 3. КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕНОСА И МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ТЕЧЕНИЙ ГАЗОВ

§ 3.1. Длина свободного пробега

Найдем число столкновений $Z_{\alpha\beta}$ молекул сорта α и β (функция распределения которых отвечает максвелловскому состоянию) в единичном объеме за 1 с. Число таких столкновений (геометрические параметры столкновения ε, $d\varepsilon$, b, db, скорости молекул лежат в диапазоне $\mathbf{v}_\alpha$, $d\mathbf{v}_\alpha$ и $\mathbf{v}_\beta$, $d\mathbf{v}_\beta$) определяется величиной

$$f_\alpha f_\beta g_{\alpha\beta} b\,db\,d\varepsilon\,d\mathbf{v}_\alpha\,d\mathbf{v}_\beta. \qquad (3.1.1)$$

Пусть ψ есть угол между направлением относительной скорости $g_{\alpha\beta}$ и линией центров в момент соприкосновения молекул, $d_{\alpha\beta}$ есть сумма радиусов молекул α и β. Тогда

$$b = d_{\alpha\beta}\sin\psi, \qquad (3.1.2)$$

откуда $db = d_{\alpha\beta}\cos\psi d\psi$ и, следовательно,

$$b\,db = d^2_{\alpha\beta}\sin\psi\cos\psi d\psi. \qquad (3.1.3)$$

Учитывая симметрию по азимутальному углу, в принятом приближении выражение (3.1.1) можно сразу проинтегрировать (от 0 до 2π). Используя еще соотношение (3.1.3), приведем (3.1.1) к виду

$$2\pi n_\alpha n_\beta \frac{(m_\alpha m_\beta)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} d^2_{\alpha\beta} \exp\{[-{}^1/_2 m_\alpha v_\alpha^2 - {}^1/_2 m_\beta v_\beta^2]/(kT)\} \sin\psi\cos\psi g_{\alpha\beta}\,d\psi dv_\alpha\,dv_\beta. \qquad (3.1.4)$$

Перейдем к системе координат, движущейся со среднемассовой скоростью. Для этого заметим, что

$$d\mathbf{v}_\alpha\,d\mathbf{v}_\beta = d\mathbf{G}d\mathbf{g}_{\alpha\beta}; \qquad (3.1.5)$$

$$m_\alpha v_\alpha^2 - m_\beta v_\beta^2 = (m_\alpha + m_\beta) G^2 + [m_\alpha m_\beta/(m_\alpha + m_\beta)]\, g^2_{\alpha\beta}. \qquad (3.1.6)$$

Тогда выражение (3.1.4) принимает вид

$$2\pi n_\alpha n_\beta \frac{(m_\alpha m_\beta)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} d^2_{\alpha\beta} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left[(m_\alpha + m_\beta) G^2 + \frac{m_\alpha m_\beta}{m_\alpha + m_\beta} g^2_{\alpha\beta}\right]\Big/(kT)\right\} g_{\alpha\beta}\sin\psi\cos\psi d\psi d\mathbf{G} d\mathbf{g}_{\alpha\beta}. \qquad (3.1.7)$$

Наша цель — найти число столкновений $Z_{\alpha\beta}^{\psi, g}$ молекул сортов α и β, относительная скорость которых лежит в пределах $g_{\alpha\beta}$, $dg_{\alpha\beta}$, а геометрический параметр столкновения — в пределах ψ, $d\psi$. Для этого перейдем к сферическим полярным координатам с полярными осями вдоль векторов $\mathbf{G}$, $\mathbf{g}_{\alpha\beta}$. Тогда (3.1.7) приводится к виду

$$2\pi n_\alpha n_\beta \frac{(m_\alpha m_\beta)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} d_{\alpha\beta}^2 \exp\left\{-\frac{1}{2}\left[(m_\alpha + m_\beta) G^2 + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{m_\alpha m_\beta}{m_\alpha + m_\beta} g_{\alpha\beta}^2\right] \Big/ (kT)\right\} g_{\alpha\beta} \sin\psi \times$$

$$\times \cos\psi g_{\alpha\beta}^2 G^2 \, d\psi dg_{\alpha\beta} \, d\Omega \, d\omega. \qquad (3.1.8)$$

Интегрируя по всем возможным направления скоростей G и $g_{\alpha\beta}$, получим

$$4n_\alpha n_\beta \frac{(m_\alpha m_\beta)^{3/2}}{(kT)^3} d_{\alpha\beta}^2 \exp\left\{-\frac{1}{2}\left[(m_\alpha + m_\beta) G^2 + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{m_\alpha m_\beta}{m_\alpha + m_\beta} g_{\alpha\beta}^2\right] \Big/ (kT)\right\} g_{\alpha\beta}^3 G^2 \sin\psi \cos\psi d\psi dG dg_{\alpha\beta}. \qquad (3.1.9)$$

Наконец, интегрируя по всем возможным значениям G от нуля до бесконечности, найдем

$$Z_{\alpha\beta}^{\psi, g} = n_\alpha n_\beta \left(\frac{m_\alpha m_\beta}{m_\alpha + m_\beta}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{1}{2} \frac{m_\alpha m_\beta}{(m_\alpha + m_\beta) kT} g_{\alpha\beta}^2\right\} \times$$

$$\times \frac{8\pi^2}{(2\pi kT)^{3/2}} d_{\alpha\beta}^2 g_{\alpha\beta}^2 \sin\psi \cos\psi d\psi dg_{\alpha\beta}. \qquad (3.1.10)$$

Найдем общее число столкновений $Z_{\alpha\beta}$ молекул сортов α и β в нашем приближении. После первого интегрирования ($0 \leqslant \psi \leqslant \pi/2$)

$$Z_{\alpha\beta}^{g} = n_\alpha n_\beta \frac{4\pi^2 \mu_{\alpha\beta}^{3/2}}{(2\pi kT)^{3/2}} d_{\alpha\beta}^2 \exp\left\{-\frac{1}{2kT} \mu_{\alpha\beta}^2 g_{\alpha\beta}^2\right\} g_{\alpha\beta}^3 dg_{\alpha\beta}.$$

(3.1.11)

Интегрируя по $g_{\alpha\beta}$ (в пределах $0 \leqslant g_{\alpha\beta} \leqslant \infty$), найдем

$$Z_{\alpha\beta} = 2n_\alpha n_\beta \left(\frac{2\pi kT}{\mu_{\alpha\beta}}\right)^{1/2} d_{\alpha\beta}^2. \qquad (3.1.12)$$

Вычислим среднюю длину свободного пробега l_α частиц сорта α. Для этого достаточно разделить расстояние, пройденное молекулами сорта α за время t (очевидно, эта величина равна $n_\alpha < v_\alpha > t$), на полное число столкновений $t\sum_\beta Z_{\alpha\beta}$. Тогда

$$l_\alpha = n_\alpha v_\alpha \Big/ \sum_\beta Z_{\alpha\beta}.$$

Подставляя соответствующие выражения для $<v_\alpha>$, $Z_{\alpha\beta}$, сразу же находим *среднюю длину свободного пробега* молекулы сорта α (среднее расстояние, которое проходит эта молекула между двумя последовательными столкновениями):

$$l_\alpha = \left[\pi \sum_\beta n_\beta d_{\alpha\beta}^2 \sqrt{\frac{m_\alpha}{m_\beta} + 1}\right]^{-1}. \qquad (3.1.13)$$

Для средней длины свободного пробега l в однородном газе из (3.1.13) получим

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n d^2}. \qquad (3.1.14)$$

§ 3.2. Коэффициенты переноса в элементарной кинетической теории газов

При движении молекул имеет место перенос массы, импульса и энергии. Этот перенос происходит как при тепловом, так и при направленном движении молекул в направлении, совпадающем с направлением среднемассовой скорости.

Физическое явление, при котором в результате движения молекул наблюдается перенос массы, импульса или энергии, называют *явлением переноса.*

Явление переноса, обусловленное макродвижением молекул в направлении, совпадающем с направлением среднемассовой скорости, называется *конвекцией.* Явление переноса, обусловленное тепловым движением молекул, называется *молекулярным переносом.*

Молекулярный перенос в свою очередь разделяют на явления *диффузии, вязкости и теплопроводности.*

Концентрационной диффузией называют перенос массы некоторого компонента из одной части пространства в другую, обусловленный градиентом концентрации.

Термической диффузией (термодиффузией) называют перенос массы компонента из одной части пространства в другую, обусловленный градиентом температуры. Явление термодиффузии не было известно в элементарной кинетической теории газов и было обнаружено впервые теоретически в строгой кинетической теории. Результаты теории были подтверждены в эксперименте.

Теплопроводностью называют перенос тепловой энергии из одной части пространства в другую, обусловленный градиентом температуры.

Вязкостью называют перенос импульса из одной части пространства в другую, обусловленный градиентом скорости

Дадим количественное описание явления переноса с помощью **элементарной кинетической теории.** Такая теория является приближенной, однако она довольно проста и более ясна с точки зрения физического смысла по сравнению с любыми другими теориями явлений переноса.

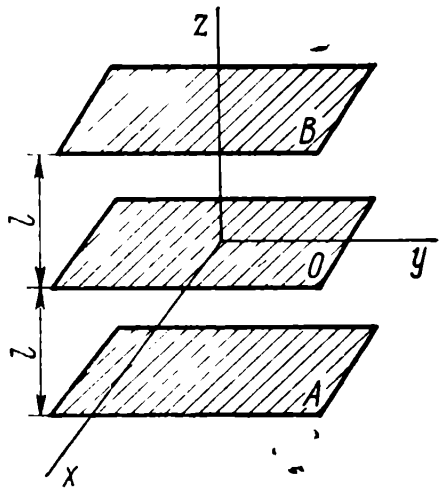


Рис. 3.2.1. Плоскости, перпендикулярные направлению движения молекулы газа

В любом реальном газе молекулы движутся во всех направлениях и их скорости изменяются в широком диапазоне значений. При сближении молекул друг с другом происходит сложное взаимодействие молекул, так как они притягиваются друг к другу на достаточно больших расстояниях и отталкиваются при достаточно малых расстояниях. Будем считать, что взаимодействие молекул друг с другом и их движение происходят в соответствии со следующими допущениями:

1) молекулы газа — идеально гладкие твердые сферы;

2) все молекулы движутся с одинаковой по модулю скоростью, которая равна средней тепловой (среднеарифметической) скорости: $\langle v \rangle = \Omega$;

3) молекулы движутся в шести равновероятных направлениях $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$ так, что $^1/_6$ молекул движется в направлении $+x$, $^1/_6$ — в направлении $-x$, и т.д., где x, y, z — оси произвольной декартовой системы координат, движущейся со среднемассовой скоростью.

Рассмотрим однокомпонентный газ. Введем три плоскости A, O и B, перпендикулярные оси z (**рис. 3.2.1**), и обозна-

чим молекулярные признаки для этих плоскостей $\psi_{A\alpha}$, $\psi_{O\alpha}$, $\psi_{B\alpha}$. Будем считать, что кратчайшее расстояние между плоскостями O, B и A равно l—длине свободного пробега, а величины $\psi_{A\alpha}$, $\psi_{O\alpha}$, $\psi_{B\alpha}$ не равны друг другу.

Предполагая, что функция ψ_α дифференцируема, получаем с точностью до величины, пропорциональной l^2,

$$\psi_{A\alpha} = \psi_{o\alpha} + \frac{d\psi_\alpha}{dz} l + o(l^2), \tag{3.2.1}$$

$$\psi_{B\alpha} = \psi_{o\alpha} - \frac{d\psi_\alpha}{dz} l + o(l^2). \tag{3.2.2}$$

Вычитая из (3.2.2) выражение (3.2.1) и отбрасывая малую второго порядка $o(l^2)$, получим

$$\psi_{B\alpha} - \psi_{A\alpha} = -2 \frac{d\psi_\alpha}{dz}\bigg|_{z=0} l. \tag{3.2.3}$$

Если умножить обе части (3.2.2) на единичную площадь, на число молекул, движущихся в положительном направлении оси z, и на среднеарифметическую скорость, то мы получим удельный поток молекулярного признака ψ_α:

$$Y_z^{\psi_\alpha} = (\psi_{B\alpha} - \psi_{A\alpha}) \Omega \frac{n}{6} = -\frac{\Omega n}{3} \frac{d\psi_\alpha}{dz}\bigg|_{z=0} l. \tag{3.2.4}$$

Изучим подробнее явление диффузии. Следует отметить, что даже в случае однокомпонентного газа его молекулы обладают определенными индивидуальными особенностями. В частности, молекулярные веса одного и того же компонента могут отличаться друг от друга в силу того, что одно и то же вещество может иметь различный изотопный состав. Обозначим n_α число молекул одного компонента, обладающих общей особенностью в единичном объеме. Если в качестве ψ_α взять величину $m_\alpha n_\alpha / n$, то из формулы (3.2.4) получим выражение для плотности диффузионного потока:

$$j_{\alpha z} = -\frac{\Omega m_\alpha l n_\alpha}{3} \frac{d}{dz}\left(\frac{n_\alpha}{n}\right). \tag{3.2.5}$$

С другой стороны, выражения для $j_{\alpha z}$ можно получить на основании **закона Фика**, установленного экспериментально:

$$j_{\alpha z} = -\rho_\alpha D \frac{d}{dz}\left(\frac{n_\alpha}{n}\right), \tag{3.2.6}$$

где D — *коэффициент самодиффузии.*

Самодиффузией называют диффузию в однокомпонентном газе.

Коэффициент самодиффузии равен $-j_{\alpha z}/\rho_\alpha$ при единичном градиенте числовой плотности. Этот коэффициент характеризует величину $j_{\alpha z}$ и, следовательно, интенсивность процесса самодиффузии.

Из соотношений (3.2.5), (3.2.6) и (3.1.4) находим значение коэффициента самодиффузии:

$$D = \frac{1}{3}\Omega l = \frac{2}{3}\frac{1}{\pi d^2 p}\sqrt{\frac{k^3 T^3}{\pi m}}. \qquad (3.2.7)$$

Таким образом, *коэффициент самодиффузии растет с ростом температуры и убывает с ростом давления и площади эффективного сечения*. Коэффициент самодиффузии выражают в м^2/с.

Если в качестве ψ_α выбрать внутреннюю энергию одной молекулы $mc_V T$, где mc_V — теплоемкость, приходящаяся на одну молекулу, то из формулы (3.2.4) получим выражение для плотности потока энергии:

$$Y_z^{mc_V T} = q_z = -\frac{\Omega n m c_V l}{3}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}. \qquad (3.2.8)$$

С другой стороны, величину q_z можно определить с помощью **закона Фурье**, установленного экспериментально:

$$q_z = -\lambda\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}, \qquad (3.2.9)$$

где λ — *теплопроводность*, а знак минус взят потому, что теплота распространяется в направлении, противоположном градиенту температуры. Теплопроводность характеризует удельный тепловой поток, а следовательно, и интенсивность процесса теплопроводности.

Сопоставляя формулы (3.2.8) и (3.2.9), находим

$$\lambda = \frac{\Omega n m c_V l}{3} = \frac{2c_V}{3\pi d^2}\sqrt{\frac{mkT}{\pi}}. \qquad (3.2.10)$$

Таким образом, *теплопроводность зависит от температуры и с ее ростом возрастает*. Как следует из (3.2.10), единица теплопроводности — 1 Дж/(м · с · К).

Определим вязкость. С этой целью будем считать, что молекулы в плоскости A движутся в направлении $-y$, в плоскости B — в направлении y, а в плоскости O не пере-

мещаются вдоль y. Такая картина течения характеризуется импульсом mv_y. Выберем в качестве ψ_α эту величину. Тогда из формулы (3.2.4) получим проекцию удельного потока импульса:

$$Y_z^{mv_y} = \tau_{yz} = -\frac{\Omega nml}{3}\frac{dv_y}{dz}. \qquad (3.2.11)$$

С другой стороны, величину τ_{yz} можно определить на основании **закона Ньютона**:

$$\tau_{yz} = -\eta\frac{dv_y}{dz}, \qquad (3.2.12)$$

где η — *динамическая вязкость*, характеризующая касательное напряжение τ_{yz}.

Сопоставляя выражения (3.2.11) и (3.2.12), находим

$$\eta = \frac{\Omega nml}{3} = \frac{2}{3\pi d^2}\sqrt{\frac{mkT}{\pi}}. \qquad (3.2.13)$$

Единица динамической вязкости — 1 кг/(м · с).

Из формул (3.2.7), (3.2.10) и (3.2.13) следует, что

$$\eta = \rho D,\ \lambda = \eta c_V, \qquad (3.2.14)$$

т.е. коэффициент самодиффузии, вязкость и теплопроводность однозначно связаны друг с другом.

Рассмотрим теперь бинарную смесь газов, состоящую из молекул сортов α и β. Будем считать, что температура каждого компонента одинакова, давление однородно по рассматриваемому объему.

Поток молекул сорта α, проходящих через поверхность O снизу вверх, составит

$$\frac{1}{6}\left(n_\alpha - \frac{\partial n_\alpha}{\partial z}l_\alpha\right)\left(\langle V_\alpha\rangle - \frac{\partial\langle V_\alpha\rangle}{\partial z}l_\alpha\right),$$

а сверху вниз —

$$\frac{1}{6}\left(n_\alpha + \frac{\partial n_\alpha}{\partial z}l_\alpha\right)\left(\langle V_\alpha\rangle + \frac{\partial\langle V_\alpha\rangle}{\partial z}l_\alpha\right).$$

Итак, диффузионный поток компонента α через поверхность O в направлении оси z

$$j_{\alpha z} = -\frac{m_\alpha}{3}l_\alpha\left(\frac{\partial n_\alpha}{\partial z}\langle V_\alpha\rangle + \frac{\partial\langle V_\alpha\rangle}{\partial z}n_\alpha\right), \qquad (3.2.15)$$

где $\langle V_\alpha \rangle = \sqrt{3kT/m_\alpha}$ — средняя тепловая скорость молекул сорта α.

Диффузионную скорость компоненты α находим из соотношения

$$\langle V_{\alpha z} \rangle = j_{\alpha z}/(m_\alpha n_\alpha).$$

Поэтому разность диффузионных скоростей приобретает вид

$$\langle V \rangle - \langle V_{\beta z} \rangle = -\frac{1}{3}\left[\frac{l_\alpha}{n_\alpha}\frac{\partial n_\alpha}{\partial z}\langle V_\alpha \rangle - \right.$$

$$\left. - \frac{l_\beta}{n_\beta}\frac{\partial n_\beta}{\partial z}\langle V_\beta \rangle + \frac{\partial \langle V_\alpha \rangle}{\partial z} l_\alpha - \frac{\partial \langle V_\beta \rangle}{\partial z} l_\beta \right].$$

Уравнение состояния для совершенного газа запишем в виде

$$p_\alpha = n_\alpha kT = (n_\alpha/n)\, p, \qquad (3.2.16)$$

где $n = n_\alpha + n_\beta$.

Найдем теперь производные $\partial n_\alpha/\partial z$, $\partial n_\beta/\partial z$, исходя из соотношения (3.2.16):

$$\frac{\partial n_\alpha}{\partial z} = \frac{p}{kT}\left[\frac{\partial (n_\alpha/n)}{\partial z} - \frac{n_\alpha}{nT}\frac{\partial T}{\partial z}\right].$$

Следовательно,

$$\langle V_{\alpha z} \rangle - \langle V_{\beta z} \rangle =$$

$$= -D_{\alpha\beta}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{n_\alpha}{n}\right) - D_{\alpha T}\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial z}, \qquad (3.2.17)$$

где $D_{\alpha\beta}$ — *коэффициент бинарной диффузии*, $D_{\alpha T}$ — *коэффициент термодиффузии*:

$$D_{\alpha\beta} = \frac{n}{3}\sqrt{\frac{3kT}{m_\alpha m_\beta}}\,[l_\alpha n_\beta \sqrt{m_\beta} + l_\beta n_\alpha \sqrt{m_\alpha}], \qquad (3.2.18)$$

$$D_{\alpha T} = \frac{1}{6}\sqrt{\frac{3kT}{m_\alpha m_\beta}}\,[l_\beta \sqrt{m_\alpha} - l_\alpha \sqrt{m_\beta}]. \qquad (3.2.19)$$

При выводе этих выражений использовано соотношение

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{n_\alpha}{n}\right) = -\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{n_\beta}{n}\right). \qquad (3.2.20)$$

Таким образом, под воздействием градиента температуры происходит диффузия частиц. Отметим, что даже если массы молекул равны, но различны их газокинетические сечения взаимодействия, то коэффициент термодиффузии отличен от нуля и в холодную область, как и следует из соотношений (3.2.17), (3.2.19), диффундируют молекулы с большим сечением взаимодействия. Строгие расчеты этого эффекта содержатся в [1].

Элементарный вывод коэффициентов переноса дает зависимость этих величин от p, T, m_α, n_α и πd^2, которая в точности согласуется с более строгой теорией Чепмена—Энскога для молекул, рассматриваемых как упругие жесткие сферы. Однако числовой множитель $^2/_3$ в формулах (3.2.7), (3.2.10) и (3.2.13) следует заменить на величины $3\pi/8$, $25\pi/32$ и $5\pi/16$ соответственно.

Если использовать потенциал межмолекулярного взаимодействия Леннарда—Джонса, то оказывается, что πd^2 является функцией температуры и, следовательно, η, λ и D в зависимости от T изменяются сильнее, чем это предсказывает элементарная кинетическая теория, основанная на модели жестких сфер.

При решении конкретных задач наиболее часто используют следующие безразмерные комбинации этих коэффициентов:

$$\mathrm{Pr} = \frac{\eta c_p}{\lambda}, \quad \mathrm{Sc} = \frac{\eta}{\rho D}, \quad \mathrm{Le} = \frac{\rho D c_p}{\lambda}, \qquad (3.2.21)$$

где Pr, Sc и Le — *числа Прандтля, Шмидта и Льюиса* соответственно, которые, как мы увидим в дальнейшем, являются критериями подобия. Легко видеть, что число Льюиса

$$\mathrm{Le} = \mathrm{Pr}/\mathrm{Sc}. \qquad (3.2.22)$$

Используя формулы (3.2.7), (3.2.10) и (3.2.13), находим Sc = 1, а число Прандтля для двухатомного газа Pr = 1,4.

В табл. 3.2.1 приведены экспериментальные значения чисел Pr и Sc для различных газов при 0 °С.

Таблица 3.2.1

Газ	Sc	Pr
N_2	0,74	0,71
O_2	0,74	0,72
CO_2	0,71	0,75
H_2	0,74	0,71

Таким образом экспериментальные значения чисел Sc и Pr для различных газов довольно существенно отличаются от данных, полученных с помощью элементарной кинетической теории. Следует также отметить, что эксперименталь-

ные значения чисел Sc и Pr в соответствии с результатами элементарной кинетической теории относительно слабо зависят от температуры.

Несмотря на такие достоинства элементарной кинетической теории коэффициентов переноса, как простота и физическая наглядность, эта теория внутренне противоречива. Действительно, функция распределения Максвелла имеет место только в случае стационарного и однородного состояния газа, для которого градиенты всех параметров состояния должны быть равны нулю в силу однородности состояния. В элементарной кинетической теории используют функцию распределения Максвелла, с помощью которой определяют среднеарифметическую скорость, и одновременно считают, что $\mathrm{d}T/\mathrm{d}z$, $\mathrm{d}v_y/\mathrm{d}z$, $\mathrm{d}(n_\alpha/n)/\mathrm{d}z$ не равны нулю. Неявно используемое в элементарной теории допущение о том, что скорость молекул не изменяет в результате столкновения своего направления, не выполняется на практике.

В связи с этим для многокомпонентных реакционноспособных систем элементарная кинетическая теория дает весьма грубые значения коэффициентов переноса. В рамках этой теории невозможно строго описать *термодиффузию* **(эффект Соре)**, *диффузионный термоэффект* **(эффект Дюфура)**, а также ряд других эффектов. Диффузионным термоэффектом называют перенос энергии, возникающий вследствие наличия градиентов концентрации компонентов.

Для корректного описания термодиффузии и термоэффекта, а также для более точного определения коффициентов переноса для многокомпонентных реакционноспособных систем были развиты более точные математические модели процессов переноса, основанные на решении уравнения Больцмана.

Поскольку интегродифференциальное уравнение Больцмана является нелинейным, для его решения развиты приближенные методы.

§ 3.3. Метод Чепмена — Энскога решения уравнения Больцмана

Наиболее часто для решения уравнения Больцмана с целью получения коэффициентов переноса применяют **метод Чепмена — Энскога.**

Рассмотрим многокомпонентный реагирующий газ. Уравнение Больцмана в этом случае примет вид (см. (1.6.5))

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t}+\mathbf{v}_\alpha\cdot\frac{\partial f_\alpha}{\partial \mathbf{r}}+\mathbf{F}_\alpha\cdot\frac{\partial f_\alpha}{\partial \mathbf{v}_\alpha}=\sum_{\beta=1}^{\mu}(f'_\alpha f'_\beta-f_\alpha f_\beta)\times$$

$$\times g_{\alpha\beta}P^{\alpha\beta}_{\alpha\beta}b\,\mathrm{d}\,b\,\mathrm{d}\,\varepsilon\,\mathrm{d}\,\mathbf{v}_\beta+\left(\frac{\partial_e f_\alpha}{\partial t}\right)_r. \qquad (3.3.1)$$

Изучим метод Чепмена—Энскога на примере решения этого уравнения. Введем характерные масштабы процессов. Пусть τ_Γ — характерное гидродинамическое время течения; L_Γ — характерная длина; d_{el}, d_r — характерные линейные размеры упругого и неупругого столкновения соответственно. Вообще говоря, скорости упругих и неупругих процессов могут различаться, что приводит к целому спектру характерных масштабов d_r. Однако мы будем предполагать здесь, что неупругим процессам можно сопоставить один характерный линейный масштаб d_r. Если частицы не слишком сильно различаются по массам и отсутствуют сильные внешние поля, влияющие на движение заряженных частиц в смеси газов, то можно использовать и один масштаб скорости v — среднюю тепловую скорость молекул.

Обезразмерим величины, входящие в уравнение (3.3.1). Опустив знак обезразмеривания, получим

$$\mathrm{Sh}^{-1}\frac{\partial f_\alpha}{\partial t}+\mathbf{v}_\alpha\cdot\frac{\partial f_\alpha}{\partial \mathbf{r}}+\frac{1}{\mathrm{Fr}}\mathbf{F}_\alpha\cdot\frac{\partial f_\alpha}{\partial \mathbf{v}_\alpha}=$$

$$=nd_{el}^2L_\Gamma\left(\frac{\partial_e f_\alpha}{\partial t}\right)_{el}+nd_r^2L_\Gamma\left(\frac{\partial_e f_\alpha}{\partial t}\right)_r. \qquad (3.3.2)$$

В уравнение (3.3.2) введены *числа Струхаля и Фруда:* $\mathrm{Sh}=L_\Gamma/(V_\Gamma\tau_\Gamma)$, $\mathrm{Fr}=V_r^2/(FL_\Gamma)$. Средние длины пробегов для упругих и неупругих столкновений могут быть оценены как $l_{el}=(nd_{el})^{-1}$, $l_r=(nd_r^2)^{-1}$. Введем теперь *числа Кнудсена для упругих и неупругих процессов*: $\mathrm{Kn}_{el}=l_{el}/L_\Gamma$, $\mathrm{Kn}_r=l_r/L_\Gamma$. Тогда уравнение Больцмана принимает вид

$$\frac{Df_\alpha}{Dt}=\frac{1}{\mathrm{Kn}_{el}}\left(\frac{\partial_e f_\alpha}{\partial t}\right)_{el}+\frac{1}{\mathrm{Kn}_r}\left(\frac{\partial_e f_\alpha}{\partial t}\right)_r. \qquad (3.3.3)$$

Здесь мы рассмотрим случай, когда число неупругих столкновений существенно меньше числа упругих столкновений: $\mathrm{Kn}_{el}\ll 1$. Разложим функцию распределения в ряд по параметру $\delta=\mathrm{Kn}_{el}/\mathrm{Kn}_r$:

$$f_\alpha=f_\alpha^{(0)}+\delta f_\alpha^{(1)}-\delta^2 f_\alpha^{(2)}+\ldots. \qquad (3.3.4)$$

Подставляя в (3.3.3) разложение (3.3.4) и собирая члены с соответственными степенями δ, получаем для определения $f_\alpha^{(0)}$, $f_\alpha^{(1)}$ следующие интегральные уравнения*:

$$\sum_{\beta=1}^{\mu} \int \left(f_\alpha^{(0)\prime} f_\beta^{(0)\prime} - f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)}\right) P_{\alpha\beta}^{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}\, b\,\mathrm{d}b\,\mathrm{d}\varepsilon\,\mathrm{d}\mathbf{v}_\beta = 0; \quad (3.3.5)$$

$$\frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial t} + \mathbf{v}_\alpha \cdot \frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}_\alpha \cdot \frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial \mathbf{v}_\alpha} - \left(\frac{\partial_e f_\alpha^{(0)}}{\partial t}\right)_r =$$

$$= \sum_{\beta=1}^{\mu} \left[J\left(f_\alpha^{(0)}, f_\beta^{(1)}\right) + J\left(f_\alpha^{(1)}, f_\beta^{(0)}\right)\right]; \quad (3.3.6)$$

$$J\left(f_\alpha^{(0)}, f_\beta^{(1)}\right) = \int \left(f_\alpha^{(0)\prime} f_\beta^{(1)\prime} - f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(1)}\right) p_{\alpha\beta}^{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}\, b\,\mathrm{d}b\,\mathrm{d}\varepsilon\,\mathrm{d}\mathbf{v}_\beta.$$

$$\frac{\partial f_\alpha^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{v}_\alpha \cdot \frac{\partial f_\alpha^{(1)}}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}_\alpha \cdot \frac{\partial f_\alpha^{(1)}}{\partial \mathbf{v}_\alpha} - \left(\frac{\partial_e f_\alpha^{(1)}}{\partial t}\right)_r =$$

$$= \sum_{\beta=1}^{\mu} \left[J\left(f_\alpha^{(0)}, f_\beta^{(2)}\right) + J\left(f_\alpha^{(1)}, f_\beta^{(1)}\right) + J\left(f_\alpha^{(2)}, f_\beta^{(0)}\right)\right]. \quad (3.3.7)$$

Полученные уравнения являются линейными интегральными уравнениями, т.е. они значительно проще, чем исходное нелинейное интегродифференциальное уравнение Больцмана.

В методе Энскога предполагается, что гидродинамические величины (плотность, число частиц n_α, среднемассовая скорость и температура) определяются уже первым членом разложения. При решении уравнений (3.3.5)—(3.3.7) должны быть выполнены следующие условия

$$\int f_\alpha^{(0)}\, \mathrm{d}\mathbf{v}_\alpha = n_\alpha, \quad \alpha = 1, \ldots, \mu; \quad (3.3.8)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} m_\alpha \int \mathbf{v}_\alpha f_\alpha^{(0)}\, \mathrm{d}\mathbf{v}_\alpha = \rho \mathbf{v}_0; \quad (3.3.9)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{\mu} m_\alpha \int \mathbf{v}_\alpha^2 f_\alpha^{(0)}\, \mathrm{d}\mathbf{v}_\alpha = \frac{3}{2} nkT. \quad (3.3.10)$$

---

* Далее интегральные уравнения записываются в размерном виде.

Решение интегрального уравнения (3.3.5), удовлетворяющее условиям (3.3.8)—(3.3.10), получено в § 2.6 и имеет вид

$$f_\alpha^{(0)} = n_\alpha \left(\frac{m_\alpha}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_\alpha v_\alpha^2}{2kT} \right). \qquad (3.3.11)$$

Поскольку функция $f_\alpha^{(0)}$ удовлетворяет условиям (3.3.8)—(3.3.10) при решении линейных интегральных уравнений (3.3.5)—(3.3.7), необходимо использовать условия

$$\int f_\alpha^{(r)} \, d\mathbf{v}_\alpha = 0; \qquad (3.3.12)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} m_\alpha \int \mathbf{v}_\alpha f_\alpha^{(r)} \, d\mathbf{v}_\alpha = 0; \qquad (3.3.13)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{\mu} m_\alpha \int v_\alpha^2 f_\alpha^{(r)} \, d\mathbf{v}_\alpha = 0, \quad r = 1, 2, 3..., \qquad (3.3.14)$$

§ 3.4. Решение уравнения Больцмана в первом приближении

Выражения $f_\alpha^{(0)}$, $f_\alpha^{(0)} + f_\alpha^{(1)}$, $f_\alpha^{(0)} + f_\alpha^{(1)} + f_\alpha^{(2)}$ являются последовательными приближениями к функции f_α. Так как величина $f_\alpha^{(0)}$ известна, то для определения $f_\alpha^{(0)} + f_\alpha^{(1)}$, т. е. для решения уравнения Больцмана в первом приближении, достаточно найти величину $f_\alpha^{(1)}$. Получим сначала систему интегральных уравнений Чепмена—Энскога для нереагирующего газа.

Введем безразмерные возмущения первого порядка Φ_α:

$$f_\alpha^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_\alpha, t) = f_\alpha^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_\alpha, t) \, \Phi_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{v}_\alpha, t), \; \alpha = 1, ..., \mu. \qquad (3.4.1)$$

Подставляя (3.4.1) в уравнение (3.3.6), получаем линейное интегральное уравнение для определения Φ_α:

$$\frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial t} + \mathbf{v}_\alpha \cdot \frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}_\alpha \cdot \frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial \mathbf{v}_\alpha} =$$

$$= \sum_{\beta=1}^{\mu} \int [f_\beta^{(0)\prime} f_\alpha^{(0)\prime} \Phi_\alpha' - f_\beta^{(0)} f_\alpha^{(0)} \Phi_\alpha + f_\alpha^{(0)\prime} f_\beta^{(0)\prime} \Phi_\beta' -$$

$$- f_\alpha^{(0)} f_\beta \Phi_\beta] \, g_{\alpha\beta} \, b \, db \, d\vartheta \, d\mathbf{v}_\beta. \qquad (3.4.2)$$

Для функций распределения Максвелла справедливо равенство

$$f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} = f_\alpha^{(0)\prime} f_\beta^{(0)\prime}. \qquad (3.4.3)$$

С учетом (3.4.3) уравнение (3.4.2) можно переписать в виде

$$\frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial t}+\mathbf{v}_\alpha\cdot\frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial \mathbf{r}}+\mathbf{F}_\alpha\cdot\frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial \mathbf{v}_\alpha}=$$

$$=\sum_{\beta=1}^{\mu}\int f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)}\left[\Phi'_\alpha+\Phi'_\beta-\Phi_\alpha-\Phi_\beta\right] g_{\alpha\beta}\, b\,\mathrm{d}b\,\mathrm{d}\varepsilon\,\mathrm{d}\mathbf{v}_\beta. \qquad (3.4.4)$$

Уравнение (3.4.4) решаем при дополнительных условиях

$$\int f_\alpha^{(0)}\Phi_\alpha\,\mathrm{d}\mathbf{v}_\alpha=0, \qquad (3.4.5)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} m_\alpha\int \mathbf{v}_\alpha f_\alpha^{(0)}\Phi_\alpha\,\mathrm{d}\mathbf{v}_\alpha=0, \qquad (3.4.6)$$

$$\frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{\mu} m_\alpha\int V_\alpha^2 f_\alpha^{(0)}\Phi_\alpha\,\mathrm{d}\mathbf{v}_\alpha=0. \qquad (3.4.7)$$

Уравнение (3.4.4) представляет собой линейное интегральное уравнение для определяния Φ_α.

Для конкретного определения функции Φ_α необходимо вычислить производные от $f_\alpha^{(0)}$, входящие в левую часть уравнения (3.4.2). Поскольку $f_\alpha^{(0)}=f_\alpha^{(0)}(n_\alpha, v_0, T)$, левая часть уравнения (3.4.2) может быть выражена через производные от n_α, $\mathbf{v}_0$ и T по времени и пространственной переменной $\mathbf{r}$, причем производные по времени могут быть исключены с помощью гидродинамических уравнений сохранения.

На каждом этапе вычислений тензор давления P и векторы плотности потоков энергии $\mathbf{q}$ и вещества $\mathbf{j}_\alpha$ не могут быть полностью вычислены, так как f_α известно только приближенно. Применим для вычисления P, $\mathbf{q}$, и $\mathbf{j}_\alpha$ метод возмущений:

$$\mathrm{P}=\sum_{r=0}^{\infty}\mathrm{P}_r,\quad \mathbf{q}=\sum_{r=0}^{\infty}\mathbf{q}_r,\quad \mathbf{j}_\alpha=\sum_{r=0}^{\infty}\mathbf{j}_{\alpha r}. \qquad (3.4.8)$$

Здесь, в частности,

$$\mathrm{P}_r=\sum_\alpha\int m_\alpha\mathbf{V}_\alpha\mathbf{V}_\alpha f_\alpha^{(r)}\,\mathrm{d}\mathbf{v}_\alpha, \qquad (3.4.9)$$

$$\mathbf{q}_r=\sum_\alpha\int \varepsilon_{\alpha n}\mathbf{V}_\alpha f_\alpha^{(r)}\,\mathrm{d}\mathbf{v}_\alpha, \qquad (3.4.10)$$

Из свойств максвелловского состояния газа, изученных в § 2.6, следует, что при $f_\alpha = f_\alpha^{(0)}$

$$p_0 = Up, \quad \mathbf{q}_0 = \mathbf{q}_{0\alpha} \equiv 0, \quad \mathbf{j}_{0\alpha} \equiv 0. \tag{3.4.11}$$

Векторы $\mathbf{q}_0$ и $\mathbf{j}_{0\alpha}$ обращаются в нуль как интегралы от нечетных функций по всему пространству скоростей. Этот результат вполне понятен физически, так как в противном случае существовало бы различие в значениях температур и концентраций компонентов для разных точек термодинамической системы, что невозможно по определению равновесного однородного состояния.

Из уравнений неразрывности (1.7.11), движения (1.7.15) в случае нереагирующей многокомпонентной смеси имеем

$$\frac{dn_\alpha}{dt} = -n_\alpha \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v}_0, \tag{3.4.12}$$

$$\frac{d\mathbf{v}_0}{dt} = \mathbf{F} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial \mathbf{r}}. \tag{3.4.13}$$

В случае нереагирующей смеси одноатомных бесструктурных частиц $\varepsilon_{\alpha n} = {}^1/_2(m_\alpha V_\alpha^2)$, а

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} \frac{n_\alpha m_\alpha \langle V_\alpha^2 \rangle}{2} = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \frac{3}{2} kTn_\alpha = \frac{3}{2} kTn. \tag{3.4.14}$$

С учетом $\mathbf{q}_n = 0$, $\mathbf{j}_\alpha = 0$ и соотношения (3.4.14) из уравнения энергии находим для одноатомного газа

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{3}{2} kTn\right) = -\frac{3}{2} kTn \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v}_0 - p \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v}_0. \tag{3.4.15}$$

Используя уравнение неразрывности для всей смеси, получаем после некоторых преобразований

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{2}{3nk} p \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v}_0 = -\frac{2T}{3} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v}_0. \tag{3.4.16}$$

В дальнейшем будем использовать уравнение Больцмана (1.7.7), записанное для системы координат, движущейся со среднемассовой скоростью. Левую часть уравнения (3.4.4) можно переписать в виде

$$Df_\alpha^{(0)} = f_\alpha^{(0)} \left\{ \frac{d \ln f_\alpha^{(0)}}{dt} + \mathbf{V}_\alpha \cdot \frac{\partial \ln f_\alpha^{(0)}}{\partial \mathbf{r}} + \right.$$

$$\left. + \left(\mathbf{F}_\alpha - \frac{d\mathbf{v}_0}{dt}\right) \cdot \frac{\partial \ln f_\alpha^{(0)}}{\partial \mathbf{V}_\alpha} - \frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial \mathbf{V}_\alpha} \mathbf{V}_\alpha : \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v}_0 \right\}. \tag{3.4.17}$$

Тогда интегральное уравнение для определения Φ_α принимает окончательный вид

$$f_\alpha^{(0)}\left[\frac{1}{x_\alpha}(\mathbf{V}_\alpha\cdot\mathbf{d}_\alpha)+\mathbf{b}_\alpha:\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\mathbf{v}_0-\left(\frac{5}{2}-W_\alpha^2\right)\left(\mathbf{V}_\alpha\cdot\frac{\partial\ln T}{\partial\mathbf{r}}\right)\right]=$$

$$=\sum_{\beta=1}^{\mu}\int f_\alpha^{(0)}f_\beta^{(0)}(\Phi'_\alpha+\Phi'_\beta-\Phi_\alpha-\Phi_\beta)\,g_{\alpha\beta}\;b\mathrm{d}b\mathrm{d}\varepsilon\mathrm{d}\mathbf{v}_\beta. \quad (3.4.18)$$

В уравнении (3.4.18) введены обозначения: $x_\alpha = n_\alpha/n$ — молярные концентрации компонентов,

$$\mathbf{d}_\alpha=\frac{\partial x_\alpha}{\partial\mathbf{r}}-\frac{c_\alpha}{p}\left(\mathbf{F}_\alpha\rho-\sum_{\beta=1}^{\mu}\rho_\beta\mathbf{F}_\beta\right)+(x_\alpha-c_\alpha)\frac{\partial\ln p}{\partial\mathbf{r}} \quad (3.4.19)$$

—безразмерная тепловая скорость, а также бездивергентный тензор согласно формулам

$$\mathbf{W}_\alpha=[m_\alpha/(2kT)]^{1/2}\mathbf{V}_\alpha,\quad \mathbf{b}_\alpha=2W_\alpha^0\mathbf{W}_\alpha. \quad (3.4.20)$$

Так как независимые выражения $\frac{\partial\ln T}{\partial\mathbf{r}}$, $\mathbf{d}_\alpha$, $\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\cdot\mathbf{v}_0$ входят в левую часть (3.4.18) линейно, а уравнение (3.4.18) является линейным интегральным уравнением, для которого справедлив принцип суперпозиции, то частное решение этого уравнения можно записать в виде

$$\Phi_\alpha=-\left(\mathbf{A}_\alpha\cdot\frac{\partial\ln T}{\partial\mathbf{r}}\right)-B_\alpha:\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\mathbf{v}_0+n\sum_{\alpha\neq\beta}\mathbf{C}_\alpha^{(\beta)}\cdot\mathbf{d}_\beta. \quad (3.4.21)$$

Оказывается [1], и общее решение интегрального уравнения (3.4.18) может быть записано в форме (3.4.21).

Дополнительные условия (3.3.12)—(3.3.14) будут удовлетворены, если выполнены соотношения

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu}\sqrt{m_\alpha}\int\mathbf{A}_\alpha\cdot\mathbf{W}_\alpha f_\alpha^{(0)}\,\mathrm{d}\mathbf{V}_\alpha=0; \quad (3.4.22)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu}\sqrt{m_\alpha}\int\sum_{h=1}^{\mu}\mathbf{C}_\alpha^{(h)}\cdot\mathbf{d}_h\,\mathbf{W}_\alpha f_\alpha^{(0)}\,\mathrm{d}\mathbf{V}_\alpha=0. \quad (3.4.23)$$

Если смесь состоит из μ компонентов, то из определения $\mathbf{d}_\alpha$ следует, что

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu}\mathbf{d}_\alpha=0 \quad (3.4.24)$$

и независимыми являются $\mu - 1$ векторов $\mathbf{d}_\alpha$. Поскольку в (3.4.21) должны входить только независимые величины, можно использовать условие

$$\mathbf{C}_\alpha^{(\alpha)} = 0. \tag{3.4.25}$$

Подставляя (3.4.21) в уравнение (3.4.18) и приравнивая коэффициенты при градиентах $\partial \ln T/\partial \mathbf{r}, \partial \mathbf{v}_0/\partial \mathbf{r}$ и векторах $\mathbf{d}_\alpha$, получим интегральные уравнения для функций $\mathbf{A}_\alpha$, $\mathbf{B}_\alpha$ и $\mathbf{C}_\alpha^{(h)}$:

$$f_\alpha^{(0)}\left(\frac{5}{2} - W_\alpha^2\right)\mathbf{V}_\alpha = \sum_{\beta=1}^{\mu}\int (\mathbf{A}'_\alpha + \mathbf{A}'_\beta - \mathbf{A}_\alpha - \mathbf{A}_\beta) \times$$

$$\times f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} g_{\alpha\beta}\, b\,db\,d\varepsilon\,d\mathbf{v}_\beta; \tag{3.4.26}$$

$$-f_\alpha^{(0)}\,\mathbf{b}_\alpha = \sum_{\beta=1}^{\mu}\int (\mathbf{B}'_\alpha + \mathbf{B}'_\beta - \mathbf{B}_\alpha - \mathbf{B}_\beta) \times$$

$$\times f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} g_{\alpha\beta}\, b\,db\,d\varepsilon\,d\mathbf{v}_\beta; \tag{3.4.27}$$

$$\frac{1}{n_\alpha} f_\alpha^{(0)}\,\mathbf{V}_\alpha \cdot \mathbf{d}_\alpha = \sum_{\beta,h}\int (\mathbf{C}_\alpha^{(h')} + \mathbf{C}_\beta^{(h')} - \mathbf{C}_\alpha^{(h)} - \mathbf{C}_\beta^{(h)}) \times$$

$$\times \mathbf{d}_h f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} g_{\alpha\beta}\, b\,db\,d\varepsilon\,d\mathbf{v}_\beta. \tag{3.4.28}$$

Используя (3.4.24), (3.4.25), уравнение (3.4.20) преобразуем, исключая векторы $\mathbf{d}_\alpha$, к виду

$$\frac{1}{n_\alpha} f_\alpha^{(0)}\,(\delta_{\alpha h} - \delta_{\alpha k})\,\mathbf{V}_\alpha = \sum_{\beta=1}^{\mu}\int [\mathbf{C}_\alpha^{(h)\prime} + \mathbf{C}_\beta^{(h)\prime} -$$

$$- \mathbf{C}_\alpha^{(k)\prime} - \mathbf{C}_\beta^{(k)\prime} - \mathbf{C}_\alpha^{(h)} - \mathbf{C}_\beta^{(h)} + \mathbf{C}_\alpha^{(k)} + \mathbf{C}_\beta^{(k)}] \times$$

$$\times f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} g_{\alpha\beta}\, b\,db\,d\varepsilon\,d\mathbf{v}_\beta. \tag{3.4.29}$$

Вектор $\mathbf{A}_\alpha$, зависящий от $\mathbf{W}_\alpha$, n_α и T, коллинеарен вектору $\mathbf{W}_\alpha$. Таким образом, справедливо равенство

$$\mathbf{A}_\alpha = \mathbf{W}_\alpha A_\alpha (W_\alpha, n_\alpha, T), \tag{3.4.30}$$

где A_α — скалярная функция. На основании подобных рассуждений заключаем

$$\mathbf{C}_\alpha^{(\beta)} = \mathbf{W}_\alpha C_\alpha^{(\beta)} (W_\alpha, n_\alpha, T). \tag{3.4.31}$$

Эти же результаты можно получить на том основании, что для линейных интегральных уравнений структура частного решения уравнения должна быть аналогична структуре неоднородной левой части.

В силу последних соображений тензоры $\mathbf{B}_\alpha$ должны быть бездивергетными тензорами вида

$$\mathbf{B}_\alpha = \mathbf{W}_\alpha^0 \mathbf{W}_\alpha = B_\alpha (W_\alpha, n_\alpha, T). \qquad (3.4.32)$$

В соответствии с известной **теоремой Фредгольма** из теории интегральных уравнений

для разрешимости неоднородного интегрального уравнения Фредгольма второго рода необходимо и достаточно, чтобы неоднородный член (в нашем случае ненулевая левая часть любого из уравнений) *был ортогонален ко всем решениям соответствующего однородного интегрального уравнения.*

Нетрудно убедиться в том, что условия разрешимости для уравнений (3.4.26), (3.4.27), (3.4.29) выполнены.

Поскольку интегральные уравнения (3.4.26), (3.4.27), (3.4.29) имеют одинаковый вид, можно написать одно общее интегральное уравнение для тензора $T_\alpha^{(h,k)}$, эквивалентное указанным выше уравнениям:

$$\mathrm{R}_\alpha^{(h,k)} = \sum_{\beta=1}^{\mu} \int [\mathrm{T}_\alpha^{(h,k)\prime} + \mathrm{T}_\beta^{(h,k)\prime} - \mathrm{T}_\alpha^{(h,k)} - \mathrm{T}_\beta^{(h,k)}] \times$$

$$\times f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} g_{\alpha\beta} b db d\varepsilon d\mathbf{v}_\beta. \qquad (3.4.33)$$

Тензоры $R_\alpha^{(h,k)}$ и $T_\alpha^{(h,k)}$ для рассматриваемых уравнений имеют значения, указанные в табл. 3.4.1.

Таблица 3.4.1

Уравнение	$\mathrm{R}_\alpha^{(h,k)}$	$\mathrm{T}_\alpha^{(h,k)}$
(3.4.26)	$f_\alpha^{(0)} \left(\frac{5}{2} - W_\alpha^2\right) \mathbf{V}_\alpha$	$\mathbf{A}_\alpha$
(3.4.27)	$-2f_\alpha^{(0)} \left(\mathbf{W}_\alpha \mathbf{W}_\alpha - \frac{1}{3} W_\alpha^2 \mathrm{U}\right)$	$\mathbf{B}_\alpha$
(3.4.29)	$\frac{1}{n_\alpha} f_\alpha^{(0)} (\delta_{\alpha h} - \delta_{\alpha k}) \mathbf{V}_\alpha$	$\mathbf{C}_\alpha^{(h)} - \mathbf{C}_\alpha^{(k)}$

Условие (3.4.23) с учетом (3.4.24) можно переписать в виде

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} \sqrt{m_\alpha} \int (\mathbf{C}_\alpha^{(h)} - \mathbf{C}_\alpha^{(k)}) \cdot \mathbf{W}_\alpha f_\alpha^{(0)} \, d\mathbf{V}_\alpha = 0. \quad (3.4.34)$$

В связи с введением новых обозначений условия 3.4.22), (3.4.34) удается записать в эквивалентном виде:

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} \sqrt{m_\alpha} \int (\mathrm{T}_\alpha^{(h,k)} \cdot \mathbf{W}_\alpha) f_\alpha^{(0)} \, d\mathbf{V}_\alpha = 0. \quad (3.4.35)$$

Уравнение (3.4.33) и условие (3.4.35) являются универсальными интегральным уравнением и дополнительным условием соответственно.

Если в смеси реагирующих газов число неупругих столкновений много меньше числа упругих взаимодействий частиц, то левая часть уравнения (3.4.4) изменяется и в (3.4.18) входят еще члены, пропорциональные $K_\alpha^{(0)}$ — скорости образования частиц сорта α в результате гомогенных реакций при максвелловском распределении частиц реагирующих компонентов. Появляющийся в (3.4.18) аддитивный член, пропорциональный $K_\alpha^{(0)}$, приводит к еще одному интегральному уравнению, решение которого позволяет определить возмущение максвелловской функции распределения в результате химических реакций, найти константы скоростей реакций для полученной функции распределения и рассчитать температуры компонентов смеси. Подробное исследование уравнения Больцмана с неупругими столкновительными членами содержится в [1].

Коэффициенты вязкости, диффузии, теплопроводности и термодиффузии для реагирующих газов в указанном приближении могут быть найдены из уравнения (3.4.33). Однако в правую часть этого уравнения входит еще плотность вероятности упругого взаимодействия при столкновении частиц α и β.

Искомые функции представляются в виде линейных комбинаций из полиномов Сонина, удобных в силу условий их ортогональности [1—3]:

$$\mathrm{T}_\alpha^{(h,k)}(\mathrm{W}_\alpha) = \mathrm{W}_\alpha \sum_{m=0}^{\xi-1} t_{\alpha m}^{(h,k)}(\xi) S_n^m(W_\alpha^2). \quad (3.4.36)$$

Значения индекса n и тензора W_α приведены в табл. 3.4.2.

Таблица 3.4.2

$T_{\alpha}^{(h,\ k)}$	n	W_α	Коэффициенты $t_{\alpha m}^{(h,\ k)}$ разложения функций $T_{\alpha}^{(h,\ k)}$ по полиномам Сонина
A_α	$\frac{3}{2}$	W_α	$a_{\alpha m}(\xi)$
B_α	$\frac{5}{2}$	$W_\alpha W_\alpha - \frac{1}{3} W_\alpha^2 U$	$b_{\alpha m}(\xi)$
C_α^{h-k}	$\frac{3}{2}$	W_α	$c_{\alpha m}^{(h,\ k)}(\xi)$

Умножим левую и правую части уравнений (3.4.33) на $S_n^m(W_\alpha^2)$ и проинтегрируем полученные уравнения по $\mathbf{V}_\alpha$. Введем обозначения

$$R_{\alpha m}^{(h,k)} = \int (R_\alpha^{(h,k)} : W_\alpha) S_n^m (W_\alpha^2)\, d\mathbf{V}_\alpha. \qquad (3.4.37)$$

Для дальнейшего анализа удобно использовать некоторые сокращенные обозначения. Обозначим, в частности, $G_{\alpha\beta}$ и $H_{\alpha\beta}$ два любых тензора, являющихся функциями $\mathbf{W}_\alpha$ и $\mathbf{W}_\beta$. Введем также следующее выражение, называемое *скобочным* выражением или скобочным интегралом:

$$[G_{\alpha\beta}, H_{\alpha\beta}]_{\alpha\beta} = -\frac{1}{n_\alpha n_\beta} \int G_{\alpha\beta} : (H'_{\alpha\beta} - H_{\alpha\beta}) \times$$

$$\times P_{\alpha\beta}^{\alpha\beta} f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)}\, g_{\alpha\beta}\, b\, db\, d\varepsilon\, d\mathbf{V}_\alpha\, d\mathbf{V}_\beta.$$

Уравнения для определения $t_{\alpha m}^{(h,k)}$ можно записать в виде

$$\sum_{\beta=1}^{\mu} \sum_{m'=0}^{\xi-1} Q_{\alpha\beta}^{mm'}\, t_{\beta m'}^{(h,k)}(\xi) = -R_{\alpha m}^{(h,k)},\ \alpha = 1, \ldots, \mu, \qquad (3.4.38)$$

где

$$Q_{\alpha\beta}^{mm'} = \sum_{\alpha=1}^{\mu} n_\alpha n_l \{\delta_{\alpha\beta} [W_\alpha S_n^m (W_\alpha^2), W_\alpha S_n^{m'} (W_\alpha^2)]_{\alpha l} +$$

$$+ \delta_{\beta l} [W_\alpha S_n^m (W_\alpha^2), W_l S_n^m (W_\alpha^2)_{\alpha l}\}. \qquad (3.4.39)$$

Если под $T_\alpha^{(h,k)}$ понимать B_α, а под $t_{\alpha m}^{(h,k)}$ — величины $b_{\alpha m}^{(h,k)}$, то уравнения (3.4.38) линейно независимы и все $b_{\alpha m}^{(h,k)}$ могут быть определены из этих уравнений.

Если $T_{\alpha}^{(h,k)}$ есть $\mathbf{A}_{\alpha}$ или $\mathbf{C}_{\alpha}^{(h)} - \mathbf{C}_{\alpha}^{(k)}$ при $m = 0$, то одно из уравнений системы (3.6.17) представляет собой линейную комбинацию всех остальных. В связи с этим определитель системы равен нулю и система однозначно неразрешима. В этих случаях необходимо использовать дополнительные условия (3.4.35), которые через величины $t_{\alpha m}^{(h,k)}$ можно записать в виде

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} \sum_{m=0}^{\xi-1} \sqrt{m_{\alpha}}\, t_{\alpha m}^{(h,k)}(\xi) \int W_{\alpha}^{2} S_{3/2}^{m}(W_{\alpha}^{2}) f_{\alpha}^{(0)}\, d\mathbf{V}_{\alpha} = 0. \quad (3.4.40)$$

Учитывая условия ортогональности, заключаем, что члены этой суммы с $m \neq 0$ равны нулю. Тогда дополнительные условия приобретают вид (Γ — гамма-функция)

$$\sum_{\alpha=0}^{\mu} \sqrt{m_{\alpha}}\, t_{\alpha,0}^{(h,k)} \frac{2n_{\alpha}}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = 0, \quad (3.4.41)$$

Таким образом, когда $T_{\alpha}^{(h,k)}$ является $\mathbf{A}_{\alpha}$ или $\mathbf{C}_{\alpha}^{(h)} - \mathbf{C}_{\alpha}^{(k)}$, пробные функции должны удовлетворять условию

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} n_{\alpha} \sqrt{m_{\alpha}}\, t_{\alpha 0}^{(h,k)} = 0. \quad (3.4.42)$$

В случае когда $T_{\alpha}^{(h,k)}$ есть B_{α}, условие (3.4.42) удовлетворяется тождественно. Используя (3.4.42), можно преобразовать уравнение (3.4.38), в результате чего оно принимает вид

$$\sum_{\beta=1}^{\mu} \sum_{m'=0}^{\xi-1} \tilde{Q}_{\alpha\beta}^{mm'}(\xi) = -R_{\alpha m}^{(h,k)}, \quad (3.4.43)$$

где

$$\tilde{Q}_{\alpha\beta}^{mm'} = \begin{cases} Q_{\alpha\beta}, \\ Q_{\alpha\beta}^{mm'} - \dfrac{n_{\beta}}{n_{\alpha}} \dfrac{\sqrt{m_{\beta}}}{\sqrt{m_{\alpha}}} Q_{\alpha\alpha}^{mm'} \delta_{m0}\, \delta_{m'0}, \\ t_{\beta m}^{(h,k)} = a_{\beta m'} \text{ или } C_{\beta m'}. \end{cases} \quad (3.4.44)$$

Используя скобочные выражения, расчет которых дан в [1—3], из уравнений (3.4.43) находим $t_{\beta m}^{(h,k)}(\xi)$, через кото-

рые определяются функции $\mathbf{A}_\alpha$, B_α, $\mathbf{C}_\alpha^h$. Определив $\mathbf{A}_\alpha$, B_α и $\mathbf{C}_\alpha^h$, можно найти Φ_α и функцию распределения с учетом поправочного члена первого порядка, после чего определить коэффициенты переноса.

§ 3.5. Скобочные выражения и интегралы столкновений

Вычисление скобочных выражений в общем случае представляет достаточно сложную задачу, решение которой для упругих скобочных выражений содержится в [1—3], для неупругих скобочных выражений — в [1]. Однако для простейших скобочных выражений возможно их прямое вычисление. Приведем пример такого вычисления.

По определению

$$[\mathbf{W}_\alpha, \mathbf{W}_l]_{\alpha l} = \frac{1}{n_\alpha n_l} \int \tilde{f}_\alpha^{(0)} f_l^{(0)} [\mathbf{W}_l - \mathbf{W}_l'] \mathbf{W}_\alpha^* \times$$

$$\times P_{\alpha l}^{\alpha l} g_{\alpha l}\, b\,db\,d\vartheta\,d\mathbf{v}_\alpha\,d\mathbf{v}_l. \qquad (3.5.1)$$

Проведем вычисление (3.5.1) в системе центра инерции, для которой

$$\mathbf{V}_\alpha = \mathbf{G}_0 - M_l \mathbf{g}_{l\alpha}, \quad \mathbf{V}_l = \mathbf{G}_0 + M_\alpha \mathbf{g}_{l\alpha}.$$

Введем безразмерные скорости движения центра инерции

$$\tilde{\mathbf{G}}_0 = \mathbf{G}_0 \sqrt{m_0/(2kT)} \qquad (3.5.2)$$

и относительную скорость частиц α и l

$$\tilde{\mathbf{g}}_{\alpha l} = \mathbf{g}_{\alpha l} \sqrt{m_0 M_\alpha M_l/(2kT)}. \qquad (3.5.3)$$

Тогда

$$\mathbf{W}_\alpha = \sqrt{M_\alpha}\, \tilde{\mathbf{G}}_0 - \sqrt{M_l}\, \tilde{\mathbf{g}}_{l\alpha}, \quad \mathbf{W}_l = \sqrt{M_l}\, \tilde{\mathbf{G}}_0 + \sqrt{M_\alpha}\, \tilde{\mathbf{g}}_{l\alpha}.$$

Перейдем к переменным $\tilde{G}_0$, $\tilde{g}_{l\alpha}$ в интегральном скобочном выражении (3.5.1). Можно показать прямым вычислением, что якобиан преобразования

$$\frac{\partial(\tilde{\mathbf{G}}, \tilde{\mathbf{g}}_{l\alpha})}{\partial(\mathbf{v}_\alpha, \mathbf{v}_l)} = \frac{(m_\alpha m_l)}{(2kT)^3}. \qquad (3.5.4)$$

В результате имеем ($\chi = \widehat{g_{l\alpha} g'_{l\alpha}}$)

$$[\mathbf{W}_\alpha, \mathbf{W}_l)_{\alpha l} = \sqrt{\frac{M_\alpha M_l}{\pi^3}} \int e^{-\widetilde{G}_0^2 - \widetilde{g}_{l\alpha}^2} \widetilde{g}_{l\alpha}^2 [\cos\chi - 1] \times$$

$$\times P_{\alpha l}^{\alpha l} \, g_{\alpha l} \, b db d\varepsilon d\widetilde{\mathbf{G}}_0 \, d\widetilde{\mathbf{g}}_{l\alpha}.$$

Интегрируя по $\widetilde{G}_0$, получим

$$[\mathbf{W}_\alpha, \mathbf{W}_l]_{\alpha l} = 4 \sqrt{\frac{M_\alpha M_l}{\sqrt{\pi}}} \int e^{-\widetilde{g}_{\alpha l}^2} \widetilde{g}_{\alpha l}^4 (\cos\chi - 1) \times$$

$$\times P_{\alpha l}^{\alpha l} \, g_{\alpha l} \, b db d\varepsilon d\widetilde{g}_{l\alpha}.$$

Считаем, что подынтегральное выражение не зависит от азимутального угла ε, тогда, интегрируя еще по ε в пределах от нуля до 2π, находим

$$[\mathbf{W}_\alpha, \mathbf{W}_l]_{\alpha l} = -8 \sqrt{M_\alpha M_l} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int e^{-\widetilde{g}_{\alpha l}^2} \widetilde{g}_{\alpha l}^2 \times$$

$$\times (1 - \cos\chi) P_{\alpha l}^{\alpha l} \, g_{\alpha l} \, b db d\widetilde{g}_{l\alpha}. \qquad (3.5.5)$$

Интеграл (3.5.5) существенно зависит от модели упругого взаимодействия частиц. Для некоторых моделей взаимодействия, например для модели твердых упругих сфер, интеграл (3.5.5) может быть вычислен аналитически, в других случаях (например, для модели Леннарда—Джонса) это достигается численным интегрированием, а результаты табулируются.

По определению, **интеграл столкновений** $\Omega_{\alpha l}^{(\rho)}(r)$ вводят следующим образом:

$$\Omega_{\alpha l}^{(\rho)}(r) = \sqrt{\pi} \int_0^\infty e^{-\widetilde{g}_{\alpha l}^2} \widetilde{g}_{\alpha l}^{2r+2} \Phi_{\alpha l}^{(\rho)} \, d\widetilde{g}_{\alpha l}, \qquad (3.5.6)$$

где

$$\Phi_{\alpha l}^{(\rho)} = \int (1 - \cos^\rho \chi) \, g_{\alpha l} P_{\alpha l}^{\alpha l} \, b db. \qquad (3.5.7)$$

Используя (3.5.6), (3.5.7), записываем скобочное выражение (3.5.5) в компактном виде:

$$[\mathbf{W}_\alpha, \mathbf{W}_l]_{\alpha l} = -8 \sqrt{M_\alpha M_l} \, \Omega_{\alpha l}^{(1)}(1). \qquad (3.5.8)$$

Таким образом, с помощью интегралов столкновений (3.5.8) в конечном счете можно учесть влияние динамики молекулярных столкновений на величины $t_{am}^{(h,k)}$, а через них,

как мы увидим в дальнейшем, — на коэффициенты переноса.

Значения величин $\chi(g, b)$ и $\Omega^{(l)}(S)$ для потенциала взаимодействия Леннарда—Джонса приведены, в частности, в [2].

Потенциал Леннарда—Джонса, хорошо описывающий взаимодействие между сферическими неполяряными молекулами i и j, содержит две постоянные d_{ij} и ε_{ij}, которые введены в § 1.3.

Силовые постоянные d_{ij}, ε_{ij} должны быть получены, вообще говоря, из эксперимента. Однако такого рода измерения взаимодействий между двумя неодинаковыми молекулами отсутствуют и на практике приходится пользоваться эмпирическими «комбинационными правилами», которые связывают силовые постоянные одинаковых молекул. Эти правила имеют вид

$$d_{ij} = \frac{1}{2}(d_i + d_j), \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}.$$

К сожалению, силовые постоянные атомов в настоящее время изучены слабо. Эмпирически Гиршфельдер и Эльязон установили, что диаметр соударения атома равен удвоенному среднем радиусу **r** электрона, находящегося на самой крайней орбите, плюс 0,18 нм:

$$d = 2r + 0{,}18 \text{ нм}. \tag{3.5.9}$$

Значение r вычисляют на основании *констант экранирования Слейтера*:

$$r = 1/2n^*(2n^* + 1)(z - s)a_0, \tag{3.5.10}$$

где z — зарядовое число атома, n^* — эффективное главное квантовое число самой крайней оболочки, s — константа экранирования, a_0 — радиус орбиты Бора.

§ 3.6. Коэффициенты переноса в строгой кинетической теории газов

По определению средней тепловой (диффузионной) скорости имеем

$$\langle \mathbf{V}_\alpha \rangle = \frac{1}{n_\alpha} \int \mathbf{V}_\alpha f_\alpha \, d\mathbf{V}_\alpha = \frac{1}{n_\alpha} \int \mathbf{V}_\alpha (1 + \Phi_\alpha) f_\alpha^{(0)} \, d\mathbf{V}_\alpha =$$

$$= \frac{1}{n_\alpha} \int \mathbf{V}_\alpha \Phi_\alpha f_\alpha^{(0)} \, d\mathbf{V}_\alpha. \tag{3.6.1}$$

Подставляя в (3.6.1) выражение для Φ_α, получим

$$<\mathbf{V}_\alpha> = \frac{1}{3n_\alpha}\sqrt{\frac{2kT}{m_\alpha}}\frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}}\int f_\alpha^{(0)} A_\alpha(W_\alpha) W_\alpha^2 \, d\mathbf{V}_\alpha + \\ + \frac{n}{3n_\alpha}\sqrt{\frac{2kT}{m_\alpha}}\sum_{h=1}^{\mu} \mathbf{d}_h \int C_\alpha^{(h)} W_\alpha^2 f_\alpha^{(0)} \, d\mathbf{V}_\alpha. \quad (3.6.2)$$

При выводе (3.6.2) интеграл от члена содержащего B_α, обратился в нуль из-за нечетности подынтегральной функции. Введем, следуя Гиршфельдеру, обозначения

$$D_{\alpha h} = \frac{\rho}{3m_h n}\sqrt{\frac{2kT}{m_\alpha}}\int C_\alpha^{(h)}(W_\alpha) W_\alpha^2 f_\alpha^{(0)} \, d\mathbf{V}_\alpha, \quad (3.6.3)$$

$$D_\alpha^T = \frac{m_\alpha}{3}\sqrt{\frac{2kT}{m_\alpha}}\int A_\alpha(W_\alpha) W_\alpha^2 f_\alpha^{(0)} \, d\mathbf{V}_\alpha. \quad (3.6.4)$$

Тогда формула (3.6.2) принимает вид

$$<\mathbf{V}_\alpha> = \frac{n^2}{\rho n_\alpha}\sum_{h=1}^{\mu} m_h D_{\alpha h} \mathbf{d}_h - \frac{1}{m_\alpha n_\alpha} D_\alpha^T \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}}. \quad (3.6.5)$$

Величины $D_{\alpha h}$ и D_α^T называют соответственно *коэффициентами обобщенной диффузии* и *коэффициентами термодиффузии*.

Воспользуемся представлением функции A_α и $C_\alpha^{(h)}$ в виде рядов по полиномам Сонина. Тогда

$$D_{\alpha h} = \frac{\rho n_\alpha}{2nm_\alpha}\sqrt{\frac{2kT}{m_\alpha}} C_{\alpha 0}^{(h,\alpha)}. \quad (3.6.6)$$

Из условия симметризации $C_\alpha^{(\alpha)} = 0$ следует $D_{\alpha\alpha} = 0$ и

$$D_\alpha^T = \frac{m_\alpha n_\alpha}{2}\sqrt{\frac{2kT}{m_\alpha}} a_{\alpha 0}. \quad (3.6.7)$$

Все остальные члены разложения в формулах (3.6.5), (3.6.7) исчезают в силу ортогональности полиномов Сонина. Для того чтобы найти явные выражения коэффициентов $D_{\alpha h}$, D_α^T через интегралы столкновений, необходимо найти $C_{d0}^{(h,\alpha)}$, а $a_{\alpha 0}$ из соответствующих систем линейных алгебраи-

ческих уравнений (3.4.43). Рассмотрим, например, систему уравнений для определения коэффициентов $C_{\alpha 0}^{(h,\,\alpha)}$:

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} Q_{i\alpha}^{(00)} C_{\alpha 0}^{(h,k)} = -R_{i0}^{(h,k)}. \qquad (3.6.8)$$

Но

$$R_{i0}^{(h,k)} = \frac{3}{2}\sqrt{\frac{2kT}{m_i}}(\delta_{ih}-\delta_{ik}), \qquad (3.6.9)$$

$$Q_{i\alpha}^{(00)} = \sum_{l=1}^{\mu} n_i n_l \Big\{\delta_{i\alpha}[\mathbf{W}_i, \mathbf{W}_i]_{il} + \delta_{\alpha l}[\mathbf{W}_i, \mathbf{W}_l]_{il} -$$

$$-\frac{n_\alpha\sqrt{m_\alpha}}{n_i\sqrt{m_i}}[\mathbf{W}_i, \mathbf{W}_i]_{il} + \delta_{il}[\mathbf{W}_i, \mathbf{W}_l]_{il} \qquad (3.6.10)$$

В частном случае бинарной смеси (компоненты α, i)

$$D_{i\alpha} = \frac{3}{16}\frac{m_i+m_\alpha}{nm_i m_\alpha}\frac{kT}{\Omega_{\alpha i}^{(1)}(1)} = \frac{3\sqrt{2\pi k^3 T^3/\mu_{\alpha i}}}{16\rho\pi d_{\alpha i}^2\,\Omega_{\alpha i}^{(1)*}(1)}, \qquad (3.6.11)$$

где величина $\Omega_{\alpha i}^{(1)*}(1) = \Omega_{\alpha i}^{(1)}(1)/\Omega_{\alpha i\,\text{тв. сф}}^{(1)}(1)$ характеризует степень отличия какой-либо модели молекулы от модели твердых сфер, а $\mu_{\alpha i} = 1/m_i + 1/m_\alpha$.

В СИ выражение для $D_{i\alpha}$ записывают в виде (единица $D_{i\alpha}$ — м$^2 \cdot$ с$^{-1}$)

$$D_{i\alpha} = \frac{0{,}26280\cdot 10^{-6}\sqrt{T^3(M_i+M_\alpha)/(2M_i M_\alpha)}}{pd_{i\alpha}^2\,\Omega_{i\alpha}^{(1)*}(1)\,(T_{i\alpha}^*)}. \qquad (3.6.12)$$

Величину $D_{i\alpha}$ называют *коэффициентом бинарной диффузии*. Из определения этой величины следует, что $D_{i\alpha} = D_{\alpha i}$.

При вычислении коэффициента термодиффузии следует использовать по крайней мере два члена в разложении по полиномам Сонина:

$$\sum_{\beta=1}^{\mu}\sum_{m'=0}^{1}\tilde{Q}_{\alpha\beta}^{mm'} a_{\beta m} = -R_{\alpha m},\ \alpha = 1,\ldots,\mu;\ m = 0, 1. \qquad (3.6.13)$$

Действительно, можно убедиться в том, что $R_{\alpha 0} = 0$ и, следовательно, использование одного члена разложения

приводит к тривиальному решению. Для бинарной смеси вводят иногда **термодиффузионное отношение**

$$k_T = \frac{\rho}{n^2 m_1 m_2} \frac{D_1^T}{D_{12}}. \qquad (3.6.14)$$

Плотности диффузионного потока можно записать в виде

$$\mathbf{j}_\alpha = m_\alpha n_\alpha \langle \mathbf{V}_\alpha \rangle = \frac{m_\alpha n^2}{\rho} \sum_{h=1}^{\mu} m_h D_{\alpha h} \mathbf{d}_h - D_\alpha^T \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}}, \qquad (3.6.15)$$

где $\mathbf{d}_h$ определяется формулой (3.4.19).

Для бинарной смеси выражения (3.6.15) значительно упрощаются:

$$\mathbf{j}_1 = \frac{n^2}{\rho} m_1 m_2 D_{12} \left(\mathbf{d}_2 - k_T \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} \right), \qquad (3.6.16)$$

$$\mathbf{j}_2 = \frac{n^2}{\rho} m_1 m_2 D_{12} \left(\mathbf{d}_1 - k_T \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} \right). \qquad (3.6.17)$$

Подставляя в (3.6.15) выражение (3.4.19), находим

$$\mathbf{j}_\alpha = \frac{m_\alpha n^2}{\rho} \left[\sum_{h=1}^{\mu} m_h D_{\alpha h} \left(\frac{\partial x_h}{\partial \mathbf{r}} + (x_h - c_h) \right) \frac{\partial \ln p}{\partial \mathbf{r}} - \right.$$

$$\left. - \frac{c_h}{p} \left(\mathbf{F}_h \rho - \sum_{\beta=1}^{\mu} \rho_\beta \mathbf{F}_\beta \right) \right] - D_\alpha^T \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}}. \qquad (3.6.18)$$

Из выражения (3.6.18) для бинарной смеси получаем в частности,

$$\mathbf{j}_1 = \frac{m_1 m_2 n^2}{\rho} D_{12} \left[- \frac{\partial x_1}{\partial \mathbf{r}} + (x_2 - c_2) \frac{\partial \ln p}{\partial \mathbf{r}} - \right.$$

$$\left. - \frac{c_2}{p} (\rho_1 \mathbf{F}_2 - \rho_2 \mathbf{F}_1) - k_T \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} \right]. \qquad (3.6.19)$$

Формула (3.6.19) позволяет заключить, что существует четыре механизма переноса массы: *концентрационная диффузия*, *бародиффузия*, *динодиффузия* и *термодиффузия*.

Определение термодиффузии было дано в § 3.2. Из вида последнего члена формулы (3.6.19) следует, что для бинарной смеси удельный поток первого компонента, возникающий вследствие термодиффузии, направлен при $k_T > 0$

в область пониженных, а при $k_T < 0$ — в область повышенных температур. Обычно удельный диффузионный поток, возникающий вследствие термодиффузии, учитывают лишь при наличии больших разностей температур.

Определение явления концентрационной диффузии было дано в § 3.2. Анализируя первый член формулы (3.6.19), заключаем, что вектор плотности потока молекул в случае концентрационной диффузии направлен в сторону, противоположную градиенту концентрации, т. е. *молекулы данного компонента перемещаются в область, где концентрация этого компонента понижена.*

Анализ второго члена формулы (3.6.19) показывает, что диффузия может возникать и при наличии градиента давления. Такое явление и называют бародиффузией.

Второй член формулы (3.6.19) можно преобразовать к виду

$$\frac{nD_{12}\,\rho_1\,\rho_2\,(m_1 - m_2)\,(\partial \ln p/\partial \mathbf{r})}{\rho^2} =$$

$$= D_{12}\,nc_1\,c_2\,(m_1 - m_2)\,\frac{\partial \ln p}{\partial \mathbf{r}}\,. \qquad (3.6.20)$$

Из этой формулы следует, что вектор плотности потока молекул первого компонента бинарной смеси в случае бародиффузии направлен в сторону градиента давления при $m_1 > m_2$ и в противоположную сторону при $m_1 < m_2$. Таким образом, *компонент с большей молекулярной массой вследствие бародиффузии перемещается в область повышенных давлений.*

Как правило, вторым членом в формуле (3.6.18) при рассмотрении процессов в пограничных слоях пренебрегают по сравнению с первым, так как при течении газов в пограничных слоях давление поперек пограничного слоя изменяется незначительно.

Наконец, анализ третьего члена формулы (3.6.19) позволяет заключить, что диффузия может возникать вследствие действия массовых сил. Такое явление называют *динодиффузией.*

Направление вектора плотности потока молекул, возникающего в бинарной смеси вследствие динодиффузии, определяется разностью

$$\rho_2 \mathbf{F}_1 - \rho_2 \mathbf{F}_2, \qquad (3.6.21)$$

где $\mathbf{F}_1$ и $\mathbf{F}_2$ — силы действующие на единичную массу первого и второго компонентов соответственно.

В случае многокомпонентной смеси, как следует из формулы (3.6.18), явления концентрационной диффузии, бародиффузии, термодиффузии и динодиффузии также имеют место, однако определить направление векторов плотности соответствующих диффузионных потоков до определения полей концентраций, температуры и давления в общем случае не удается.

В случае многокомпонентной смеси между векторами плотности диффузионных потоков компонентов $\mathbf{j}_\alpha$ имеют место так называемые **соотношения Стефана — Максвелла**

$$\sum_{\beta=1}^{\mu} \frac{x_\alpha x_\beta}{\rho D_{\alpha\beta}} \left(\frac{\mathbf{j}_\beta}{c_\beta} - \frac{\mathbf{j}_\alpha}{c_\alpha} \right) = \mathbf{d}_\alpha - \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} \times$$

$$\times \sum_{\beta=1}^{\mu} \frac{x_\alpha x_\beta}{\rho D_{\alpha\beta}} \left(\frac{D_\beta^T}{c_\beta} - \frac{D_\alpha^T}{c_\alpha} \right), \qquad (3.6.22)$$

Для многокомпонентной смеси тензор давления по определению записывают следующим образом:

$$\mathrm{P} = \sum_{\alpha=1}^{\mu} m_\alpha n_\alpha \langle \mathbf{V}_\alpha \mathbf{V}_\alpha \rangle = \sum_{\alpha=1}^{\mu} m_\alpha \int \mathbf{V}_\alpha \mathbf{V}_\alpha f_\alpha \, \mathrm{d}\mathbf{V}_\alpha =$$

$$= \sum_{\alpha=1}^{\mu} m_\alpha \left(\int \mathbf{V}_\alpha \mathbf{V}_\alpha f_\alpha^{(0)} \, \mathrm{d}\mathbf{V}_\alpha + \int \mathbf{V}_\alpha \mathbf{V}_\alpha f_\alpha^{(0)} \Phi_\alpha \, \mathrm{d}\mathbf{V}_\alpha \right). \qquad (3.6.23)$$

Подставляя в (3.6.23) выражение (3.4.21) для функции Φ_α, находим

$$\mathrm{P} = p\mathrm{U} - \sum_{\alpha=1}^{\mu} m_\alpha \int \mathbf{V}_\alpha \mathbf{V}_\alpha \left(\mathrm{B}_\alpha : \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{v}_0 \right) f_\alpha^{(0)} \, \mathrm{d}\mathbf{V}_\alpha. \qquad (3.6.24)$$

Члены содержащие $\mathbf{A}_\alpha$ и $\mathbf{C}_\alpha^{(h)}$, обращаются в нуль в силу нечетности подынтегральных функций.

Используя выражение (3.4.32) для тензора B_α и учитывая нечетность подынтегральных функций, получим для тезора давления следующее выражение:

$$\mathrm{P} = p\mathrm{U} - \left[\frac{2}{15} \sum_{\alpha=1}^{\mu} \frac{m_\alpha^2}{2kT} \int B_\alpha(W_\alpha) V_\alpha^4 f_\alpha^{(0)} \, \mathrm{d}\mathbf{V}_\alpha \right] \mathrm{S}, \qquad (3.6.25)$$

где B_α — скалярная функция, а S — тензор скорости сдвига, компоненты которого определяются выражением

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_{0\beta}}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial v_{0\alpha}}{\partial x_\beta}\right) - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\mathbf{v}_0,$$

$$\alpha = 1, 2, 3; \quad \beta = 1, 2, 3. \tag{3.6.26}$$

Таким образом, тензор давлений можно записать в виде

$$\mathrm{P} = p\mathrm{U} - 2\eta\mathrm{S}, \tag{3.6.27}$$

где η — так называемый *коэффициент сдвиговой вязкости*. Вычисляя интегралы в (3.6.25) с учетом условий ортогональности, находим

$$\eta(\xi) = {}^1/_2 kT \sum_{\alpha=1}^{\mu} n_\alpha b_{\alpha 0}(\xi), \tag{3.6.28}$$

где $b_{\alpha 0}$ — коэффициенты разложения B_α в ряд по полиномам Сонина. Будденбергом и Уилке [2] была получена формула

$$\eta = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \frac{\bar{c}_\alpha}{\dfrac{\bar{c}_\alpha}{\eta_\alpha} + 2{,}308 \sum\limits_{k=1}^{\mu} \dfrac{\bar{c}_k}{\eta_{\alpha k}} \dfrac{\Omega_{\alpha k}^{(1)*}(1)}{\Omega_{\alpha k}^{(2)*}(2)} \dfrac{M_k}{M_\alpha + M_k}}, \tag{3.6.29}$$

где η_α — вязкость соответствующего однокомпонентного газа, $\bar{c}_\alpha = c_\alpha / M_\alpha$ и

$$\eta_{\alpha k} = \frac{5}{6}\sqrt{\frac{2\pi m_\alpha m_k kT/(m_\alpha + m_k)}{\pi d_{\alpha k}^2 \Omega_{\alpha k}^{(2)*}(2)(T_{\alpha k}^*)}}. \tag{3.6.30}$$

Здесь $\Omega_{\alpha k}^{(2)*}(2) = \Omega_{\alpha k}^{(2)}(2)/\Omega_{\alpha k}^{(2)}(2)_{\text{тв.сф}}$ — величина, характеризующая степень отличия принятой модели взаимодействия молекул от модели твердых сфер, $T_{\alpha k}^* = kT/\varepsilon_{\alpha k}$ — *приведенная* (безразмерная) *температура*, $d_{\alpha k}$, $\varepsilon_{\alpha k}$ — силовые постоянные. Заметим, что в случае модели твердых сфер

$$\Omega_{\alpha k}^{(l)}(s) = \sqrt{\frac{kT}{2\pi\mu_{\alpha k}}} \frac{(s+1)!}{2} \pi d_{\alpha k}^2 \left[1 - \frac{1}{2}\frac{1+(-1)^l}{1+l}\right]. \tag{3.6.31}$$

Если вязкость выражать в пуазах, то

$$\eta_{\alpha k} = 266{,}93 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{2M_\alpha M_k T/(M_\alpha + M_k)}{d_{\alpha k}^2 \Omega_{\alpha k}^{(2,2)*}(T_{\alpha k}^*)}}. \quad (3.6.32)$$

Если $M_\alpha = M_k$, то из формулы (3.5.32) получим вязкость для однокомпонентного газа, отличающуюся от значения, приведенного в § 3.2, лишь числовым множителем:

$$\eta = 266{,}93 \cdot 10^{-7} \frac{\sqrt{MT}}{d^2 \Omega^{(2)(2)*}(T^*)}. \quad (3.6.33)$$

Здесь индекс αk у Ω опущен (обычно нижние индексы для интегралов столкновений в случае « чистых» газов не употребляют). Заметим, что тензор давлений для многоатомных газов, для плотных газов и жидкостей содержит не два, а три члена: гидростатическое давление, член, включающий сдвиговую вязкость η, и член, включающий объемную вязкость χ [1—3].

Для нереагирующего газа вектор плотности потока энергии можно записать следующим образом:

$$\mathbf{q} = \frac{1}{2} \sum_\alpha m_\alpha \int V_\alpha^2 \mathbf{V}_\alpha f_\alpha^{(0)} (1 + \Phi_\alpha) \, d\mathbf{V}_\alpha =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_\alpha m_\alpha \int V_\alpha^2 \mathbf{V}_\alpha f_\alpha^{(0)} \Phi_\alpha \, d\mathbf{V}_\alpha. \quad (3.6.34)$$

При выводе выражения (3.6.34) было учтено, что для стационарного однородного состояния, определяемого максвелловской функцией распределения, вектор плотности потока энергии

$$\mathbf{q}_0 = {}^1/_2 \sum_{\alpha=1}^{\mu} m_\alpha \int V_\alpha^2 \mathbf{V}_\alpha f_\alpha^{(0)} \, d\mathbf{V}_\alpha = 0.$$

Подставляя в (3.6.34) выражения для Φ_α и учитывая, что интегралы от нечетных функций обращаются в нуль, получим

$$\mathbf{q} = {}^1/_2 \sum_{\alpha=1}^{\mu} m_\alpha \int n \sum_{k=1}^{\mu} \left(\mathbf{C}_\alpha^{(k)} \cdot \mathbf{d}_k - \mathbf{A}_\alpha \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} \right) V_\alpha^2 \mathbf{V}_\alpha f_\alpha^{(0)} \, d\mathbf{V}_\alpha.$$

Подставляя выражения для $\mathbf{A}_\alpha$ и $\mathbf{C}_\alpha^{(k)}$, получим после некоторых преобразований следующее выражение для вектора плотности потока энергии одноатомного газа:

$$\mathbf{q} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} + \frac{5}{2} kT \sum_{\alpha=1}^{\mu} n_\alpha \langle \mathbf{V}_\alpha \rangle +$$

$$+ \frac{kT}{n} \sum_{\alpha=1}^{\mu} \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^{\mu} \frac{n_\beta D_\alpha^T}{m_\alpha D_{\alpha\beta}(1)} (\langle \mathbf{V}_\alpha \rangle - \langle \mathbf{V}_\beta \rangle). \quad (3.6.35)$$

Здесь λ — теплопроводность, определяемая по формуле

$$\lambda = \lambda' - \frac{k}{2n} \sum_{\alpha} \sum_{\substack{\beta \\ \beta \neq \alpha}} \frac{n_\alpha n_\beta}{D_{\alpha\beta}(1)} \left[\frac{D_\alpha^T}{m_\alpha n_\alpha} - \frac{D_\beta^T}{m_\beta n_\beta} \right]^2. \quad (3.6.36)$$

Из условия ортогональности полиномов Сонина находим

$$\lambda^e = -\frac{5}{4} k \sum_{\alpha=1}^{\mu} n_\alpha \sqrt{2kT/m_\alpha}\, a_{\alpha 1}. \quad (3.6.37)$$

Первый член формулы (3.6.35) характеризует обычный тепловой поток, возникающий вследствие неоднородности температуры в газе, второй член, — поток, обусловленный диффузионным переносом энергии молекулами. Последний член формулы (3.6.35) связан с диффузионным термоэффектом.

Для расчета теплопроводности смеси газов Мейсоном и Саксеной получена сравнительно простая формула, аналогичная формуле Буденберга и Уилке для вязкости:

$$\lambda = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \lambda_\alpha \Big/ \left[1 + \sum_{k \neq \alpha} G_{\alpha k} \frac{\bar{c}_k}{\bar{c}_\alpha} \right],$$

где

$$G_{\alpha k} = \frac{1{,}065}{2\sqrt{2}} \left(1 + \frac{M_\alpha}{M_k} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\lambda_{\alpha 0}}{\lambda_{k0}} \right)^{1/2} \left(\frac{M_\alpha}{M_k} \right)^{1/4} \right].$$

Здесь $\lambda_{\alpha 0}$ — теплопроводность чистого газа с замороженными степенями свободы, а

$$\lambda_\alpha = \lambda_{\alpha 0} (0{,}115 + 0{,}354 c_{p\alpha}/R).$$

Величина λ_α — теплопроводность компонента с учетом по Эйкену (см. § 3.7) внутренних степеней свободы.

Теплопроводность чистого газа с замороженными внутренними степенями свободы может быть получена из формулы (3.6.37), она отличается лишь числовым множителем от приближенной формулы (3.2.10).

Если использовать в качестве единицы теплопроводности Вт/(см·К), то

$$\lambda_\alpha = 0{,}832796 \cdot 10^{-3} \frac{\sqrt{T/M_i}}{d_\alpha^2 \Omega^2 (2)^*}.$$

§ 3.7. Влияние химических реакций и внутренних степеней свободы на процессы переноса

Известно, что молекулярные столкновения могут быть упругими и неупругими. В результате последних происходят химические реакции, в ходе которых выделяется (*экзотермические реакции*) или поглощается (*эндотермические реакции*) определенное количество теплоты. Чем выше температура, тем вероятнее, что столкновения будут неупругими. Теплота, выделяющаяся при химических превращениях, влияет на число неупругих соударений и вместе с тем на функцию распределения и скорость химических реакций.

Очевидно, что непосредственное влияние неупругих соударений на функцию распределения можно не учитывать, если

$$E_r/(RT) \gg 1, \quad r = 1, \ldots, l, \tag{3.7.1}$$

где E_r — энергия активации r-й реакций. В этом случае константа скорости химической реакции $k_r \sim \exp[-E_r/(RT)] \ll 1$ и непосредственным влиянием неупругих столкновений можно пренебречь. Неравенство (3.7.1) выполняется при $E_r \gg 1$ или при достаточно низких температурах.

В случае если неравенство (3.7.1) не выполняется, а стерический, или ориентационный, фактор не слишком мал, необходимо учитывать прямое воздействие неупругих столкновений на скорости химических реакций и коэффициенты переноса. Уравнение Больцмана в безразмерной форме (3.3.3) имеет вид

$$\frac{Df_\alpha}{Dt} = \frac{1}{\mathrm{Kn}_{el}} \left(\frac{\partial_e f_\alpha}{\partial t}\right)_r + \frac{1}{\mathrm{Kn}_r} \left(\frac{\partial_e f_\alpha}{\partial t}\right)_{el}. \tag{3.7.2}$$

Как уже отмечалось, в реальной физической системе — реагирующей смеси газов — может существовать широкий спектр чисел Кнудсена. Однако для анализа удобно использовать уравнение в форме (3.7.2). Для уравнения (3.7.2) можно развить методы возмущений, используя разложение функции распределения f_α в ряд по малому параметру, который может быть выбран следующим образом.

1. Число упругих столкновений — порядка числа неупругих столкновений, иначе говоря, $l_{el} \sim l_r$. Смесь реагирующих газов находится вблизи состояния детального химического равновесия. Малый параметр $\mathrm{Kn}_{el} \sim \mathrm{Kn}_r \ll \ll 1$.

2. Число неупругих столкновений много больше числа упругих столкновений, $l_{el} \gg l_r$. Малый параметр $\mathrm{Kn}_r/\mathrm{Kn}_{el} \ll 1$.

3. Число неупругих соударений много меньше числа упругих столкновений, $l_{el} \ll l_r$. Малый параметр $\mathrm{Kn}_{el}/\mathrm{Kn}_r \ll 1$.

Для каждого из этих предельных случаев главным членом разложения функции распределения в ряд является максвелловская функция распределения [1]. В общем случае можно попытаться построить интерполяционные формулы для расчета кинетических коэффициентов, используя их представление для каждого из предельных случаев. Однако гораздо удобнее прибегнуть к решению интерполяционного линейного интегрального уравнения, в этом случае интерполяционные формулы для кинетических коэффициентов получают как естественное следствие решения упомянутого линейного интегрального уравнения. Изложение указанного подхода (обобщенного метода Энскога), предложенного Б. В. Алексеевым, а также методов возмущений для уравнения Больцмана с неупругими столкновениями можно найти в [1].

Важно отметить, что оценка (3.7.1) слишком груба и не дает полного представления о вкладе неупругих столкновений в коэффициенты переноса. Естественно, что исследование процессов переноса в реагирующем газе с помощью уравнения Больцмана приводит к новым скобочным выражениям и интегралам столкновений, существующим только для реагирующего газа. Вычисление этих интегралов возможно, если детализирована динамика неупругого взаимодействия частиц. Одна из возможных моделей (можно показать, что при некоторых дополнительных связях между сечениями она отвечает и принципу микроскопической обратимости)

заключается в следующем. Пусть плотность вероятности неупругого взаимодействия $P_{\alpha\beta}^{\nu\delta}$ равна некоторой постоянной величине $p_{\alpha\beta}^{\nu\delta}$, если проекция относительной скорости сталкивающихся частиц на линию центров больше некоторого заданного значения, в противном случае плотность вероятности неупругого взаимодействия равна нулю. Оказывается, что интегралы столкновений в этом случае имеют своеобразную структуру. Интегралы упругих столкновений пропорциональны $1 - \exp(-\overline{E}) \cdot f(\overline{E})$, а интегралы неупругих столкновений пропорциональны $\exp(-\overline{\mathbf{E}}) \cdot f(\overline{\mathbf{E}})$, где $f(\overline{\mathbf{E}})$ — полином, вообще говоря, высокой степени от безразмерной энергии активации. Поэтому часто оказывается, что наибольший вклад в коэффициенты переноса неупругих столкновений происходит при достаточно больших значениях безразмерной энергии активации $\overline{\mathbf{E}} \sim 5$. Подробно влияние неупругих столкновений на коэффициенты переноса исследовано в [1].

Более простым и частным случаем указанной теории является исследование процессов переноса в смеси газов из возбужденных частиц, столкновения которых приводят к обмену их внутренними энергиями без химических реакций. Подробное изложение содержится в [1], здесь ограничимся кратким рассмотрением.

Если функция распределения и отличалась от максвелловской, то при стремлении системы к равновесному состоянию в конце концов устанавливается функция распределения Максвелла. Процесс формирования максвелловской функции распределения называют *релаксацией*.

Процесс релаксации описывается так называемыми **релаксационными уравнениями**. Например, для поступательных степеней свободы

$$\frac{\mathrm{d}u_{\mathrm{tr}}}{\mathrm{d}t} = -\frac{u_{\mathrm{tr}} - u_{\mathrm{tr0}}}{\tau}. \qquad (3.7.3)$$

где u_{tr} — энергия поступательных степеней свободы единичного объема $(\rho_\alpha < V_\alpha^2 > /2)$; $u_{\mathrm{tr}\,0}$ — равновесное значение этой энергии, τ — *время релаксации*. Интегрируя (3.7.3), получаем

$$u_{\mathrm{tr}} = u_{\mathrm{tr0}} + c \exp(-t/\tau), \qquad (3.7.4)$$

где c — постоянная интегрирования.

Временем релаксации называют время, в течение которого отклонение внутренней энергии от ее равновесного значе-

ния уменьшается в e раз (e — основание натуральных логарифмов). Время релаксации можно определить из уравнения

$$\tau = \frac{u_{\mathrm{tr}0}}{(\mathrm{d}u_{\mathrm{tr}}/\mathrm{d}t)_{u_{\mathrm{tr}}=0}}. \qquad (3.7.5)$$

Уравнение (3.7.5) применимо только для состояний, близких к равновесному, поэтому формула (3.7.5) определяет τ лишь по порядку величины.

Приближение релаксирующего газа к своему окончательному термодинамически равновесному состоянию включает в себя релаксацию поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы молекул и состава газа. Каждый из перечисленных процессов протекает со своим характерным временем релаксации.

Для внутренних степеней свободы могут быть записаны свои релаксационные уравнения, аналогичные уравнению (3.7.3), однако вместо энергии поступательных степеней свободы следует взять энергию внутренних степеней свободы, а вместо времени релаксации поступательных степеней свободы τ следует ввести время релаксации внутренних степеней свободы: $\tau_{\text{вращ}}$, $\tau_{\text{колеб}}$. По аналогии с определением (3.7.3) вводят понятие *вращательной* и *колебательной релаксации*.

Механизмом, с помощью которого осуществляется любой релаксационный процесс, является обмен различными видами энергии при столкновении молекул друг с другом и обмен атомами при элементарных химико-кинетических актах. Продолжительность релаксации каждой степени свободы оценивается с точки зрения эффективности обмена соответствующим видом энергии при соударениях.

Обмен импульсами, преобразующий некоторое первоначальное распределение молекул по скоростям поступательного движения к максвелловскому распределению, требует в однородном газе или в смеси молекул с несильно различающимися массами 3—4 столкновений, в результате чего толщина ударной волны имеет порядок длины свободного пробега.

Таким образом, время релаксации поступательного движения по порядку величины равно среднему времени свободного пробега, приблизительно 10—15 столкновений требуется большинству газов для завершения процесса вращательной релаксации. Исключение составляют легкие газы

(водород, дейтерий), в которых равновесное возбуждение вращений достигается после 200—300 столкновений.

Максвелловское распределение в энергетическом спектре колебательных степеней свободы устанавливается за большее число соударений (до 5000). Это связано с тем, что большинство столкновений происходит в условиях, когда время взаимодействия сталкивающихся частиц много больше периода колебаний (адиабатичные столкновения), что затрудняет передачу энергии поступательного движения колебательным степеням свободы. Поэтому при рассмотрении колебательной релаксации вращения можно считать равновесным ($\tau_{\text{пост}} \sim \tau_{\text{вращ}} \ll \tau_{\text{колеб}}$).

При теоретическом определении времени колебательной релаксации наиболее последовательным является такой путь. Вначале необходимо рассмотреть динамическую задачу о столкновениях молекул данного сорта с другими молекулами или атомами и найти вероятности всевозможных квантовых переходов при этих элементарных актах. На основе полученных результатов необходимо сформулировать систему газокинетических уравнений баланса числа частиц на различных возбужденных уровнях, решение которой и определит время установления колебательного равновесия. Соответственно решение задач аэротермохимии сводится к интегрированию системы уравнений, состоящей из уравнения движения, энергии и μ уравнений неразрывности для компонентов, где μ — общее количество сортов частиц, различающихся как своей структурой, так и внутренними энергиями. Кинетические коэффициенты могут быть определены, например, путем использования обобщенного метода Энскога.

Наконец, для того чтобы колебательные степени свободы энергетически уравновешивались с поступательными степенями свободы, требуется 10^4—$5 \cdot 10^4$ столкновений.

Физически неравновесными называют такие течения многокомпонентных сред, при которых отсутствует энергетическое равновесие между поступательными и внутренними степенями свободы.

Дадим классификацию физически неравновесных течений. С этой целью заметим, что по аналогии с временем релаксации можно ввести так называемые *длины релаксаций*, которые примерно равны $\Omega\tau$ — произведению среднеарифметической скорости на соответствующее время релаксации. Если L — характерная длина обтекаемого тела, l_t, l_i — длины релаксации поступательных и внутренних степеней

свободы, а l_{ii} — длина установления равновесия между поступательными и внутренними степенями свободы, то можно выделить *физически замороженные*, *квазиравновесные* однотемпературные течения и течения с двухтемпературной релаксацией.

Физически замороженными называют течения, для которых

$$l_t \sim l_i \sim l_{ii} \gg L, \tag{3.7.6}$$

т. е. внутренние степени свободы на расстояниях порядка характерной макродлины не возбуждаются. Физически квазиравновесными называют течения, для которых

$$l_t \sim l_i \sim l_{ii} \ll L_p. \tag{3.7.7}$$

Для квазиравновесных течений релаксационные явления проявляются через механизм объемной вязкости, а энергетическое равновесие между поступательными и внутренними степенями свободы достигается на расстояниях, значительно меньших характерной макродлины.

С учетом внутренних степеней свободы и энергии межатомных связей в молекуле для энтальпии $m_\alpha h_\alpha$ молекулы сорта α имеем

$$m_\alpha h_\alpha = {}^3/_2 kT + \varepsilon_\alpha. \tag{3.7.8}$$

С учетом (3.7.8) получаем формулу для вектора плотности энергии реакционноспособного многокомпонентного многоатомного газа:

$$\mathbf{q} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} + \sum_{\alpha=1}^{\mu} m_\alpha n_\alpha h_\alpha \langle \mathbf{V}_\alpha \rangle + \\ + \frac{kT}{n} \sum_{\alpha\beta} \frac{n_\beta D_\alpha^T}{m_\alpha D_{\alpha\beta}(1)} (\langle \mathbf{V}_\alpha \rangle - \langle \mathbf{V}_\beta \rangle). \tag{3.7.9}$$

Легко учесть вклад внутренних степеней свободы в теплопередачу, если скорость перехода энергии от внутренних к поступательным степеням свободы молекул так велика, что устанавливаются равновесные распределения энергии по степеням свободы молекул, соответствующие локальной температуре.

Пусть имеем газ, молекулы которого могут находиться в различных квантовых состояниях. Будем рассматривать все квантовые состояния молекул как отдельные химические ве-

щества. Вектор плотности потока энергии определяется формулой

$$\mathbf{q} = -\lambda^{(0)} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} + \sum_{\beta=1}^{\mu} n_\beta h_{\beta \text{мк}} \langle \mathbf{V}_\beta \rangle, \qquad (3.7.10)$$

где $\lambda^{(0)}$ — теплопроводность газа в случае, когда молекулы не обладают внутренними степенями свободы, $h_{\beta \text{мк}}$ — энтальпия, приходящаяся на одну молекулу сорта β, а термоэффект не учитывается. При записи формулы (3.7.10) учтено, что в хорошем приближении внутренняя энергия молекул (не связанная с поступательным движением) не зависит от скорости.

Предположим, что для возбужденных молекул коэффициенты диффузии одинаковы независимо от квантового состояния, тогда из формулы (3.6.5) находим

$$\langle \mathbf{V}_\beta \rangle = \frac{n}{n_\beta} D \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\frac{n_\beta}{n} \right), \qquad (3.7.11)$$

где D — коэффициент самодиффузии.

Вводя *молярную концентрацию* $x_\beta = n_\beta / n$ и используя (3.7.11), уравнение (3.7.10) можно переписать в виде

$$\mathbf{q} = -\left(\lambda^{(0)} + nD \sum_{\beta=1}^{\mu} h_{\beta \text{мк}} \frac{\partial x_\beta}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} . \qquad (3.7.12)$$

Итак, с учетом внутренних степеней свободы теплопроводность

$$\lambda = \lambda^{(0)} + nD \sum_{\beta=1}^{\mu} h_{\beta \text{мк}} \frac{\partial x_\beta}{\partial T} . \qquad (3.7.13)$$

Средняя энтальпия смеси, приходящаяся на одну молекулу, определяется соотношением

$$h = \sum_{\beta=1}^{\mu} x_\beta h_{\beta \text{мк}}, \qquad (3.7.14)$$

теплоемкость, приходящаяся на молекулу,

$$c_{p \text{мк}} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \sum_{\beta=1}^{\mu} x_\beta h_{\beta \text{мк}} = \sum_{\beta=1}^{\mu} x_\beta \frac{\mathrm{d}h_{\beta \text{мк}}}{\mathrm{d}T} + \sum_{\beta=1}^{\mu} h_{\beta \text{мк}} \frac{\partial x_\beta}{\partial T} . \qquad (3.7.15)$$

Первый член в (3.7.15) представляет теплоемкость, приходящуюся на одну молекулу газа, если молекулы не обладают внутренними степенями свободы, т. е. $^5/_2 k$. Итак,

$$\lambda = \lambda^{(0)} + nD\,(c_{p\text{мк}} - {}^5/_2 k).$$

Введем безразмерный параметр $\delta_f = {}^5/_2 k\,(nD/\lambda^{(0)})$, тогда

$$\frac{\lambda}{\lambda^{(0)}} = (1 - \delta_f) + \frac{2}{5k} c_{p\text{мк}}\,\delta_f. \qquad (3.7.16)$$

Правая часть уравнения (3.7.16) представляет собой так называемую **поправку Эйкена** на внутренние степени свободы молекул. Гиршфельдером было найдено, что для потенциала Леннарда—Джонса и потенциала Букингема $\delta_f = 0{,}885$ в пределах 2% (сам Эйкен нашел для δ_f значение $^2/_3$ из весьма упрощенных представлений). Таким образом, теплопроводность с учетом внутренних степеней свободы имеет вид

$$\lambda = \lambda^{(0)}\left(0{,}115 + 0{,}354\,\frac{c_{p\text{мк}}}{k}\right) =$$

$$= \lambda^{(0)}\left(0{,}115 + 0{,}354\,\frac{c_p}{R}\right). \qquad (3.7.17)$$

§ 3.8. Математические модели течений газа

Решение уравнения Больцмана по методу Энскога отыскивается в виде ряда

$$f_\alpha = f_\alpha^{(0)} + f_\alpha^{(1)} + f_\alpha^{(2)} + \ldots . \qquad (3.8.1)$$

Если ограничиться одним членом ряда, то в качестве f_α получаем $f_\alpha^{(0)}$ — функцию распределения Максвелла, в этом случае, как следует из результатов § 3.4,

$$\mathbf{q}^{(0)} = 0,\ \mathbf{j}_\alpha^{(0)} = 0,\ D_{\alpha\beta}^{(0)} = 0, \qquad (3.8.2)$$

и в качестве системы уравнений — **уравнения Эйлера**. Уравнения неразрывности и движения для невязкого многокомпонентного реагирующего газа имеют вид

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho_\alpha \mathbf{v}_0 = R_\alpha,\ \alpha = 1, \ldots, \mu, \qquad (3.8.3)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho \mathbf{v}_0 = 0, \qquad (3.8.4)$$

$$\frac{d\mathbf{v}_0}{dt} = \mathbf{F} - \frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial \mathbf{r}}, \quad \mathbf{F} = \frac{1}{\rho}\sum_{\alpha}\rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha. \tag{3.8.5}$$

Для вывода уравнения сохранения энергии невязкого газа используем уравнение

$$\frac{d}{dt}\sum_{\alpha} n_\alpha \langle \varepsilon_{\alpha n}\rangle + \left(\sum_{\alpha} n_\alpha \langle \varepsilon_{\alpha n}\rangle\right)\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\cdot \mathbf{v}_0 =$$

$$= -p\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\cdot \mathbf{v}_0 + \sum_{\alpha}\rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha \langle \mathbf{V}_\alpha\rangle. \tag{3.8.6}$$

Преобразуем выражение

$$\sum_{\alpha} n_\alpha \langle \varepsilon_{\alpha n}\rangle:$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} n_\alpha \langle \varepsilon_{\alpha n}\rangle = \sum_{\alpha=1}^{\mu} n_\alpha \left(\frac{m_\alpha \langle \mathbf{V}_\alpha^2\rangle}{2} + \varepsilon_\alpha\right) =$$

$$= \sum_{\alpha=1}^{\mu}\rho_\alpha\left(\frac{3}{2}kT + \frac{\varepsilon_\alpha}{m_\alpha}\right) = \sum_{\alpha=1}^{\mu}\rho_\alpha u_\alpha = \rho\sum_{\alpha=1}^{\mu} c_\alpha u_\alpha = \rho\widehat{u}, \tag{3.8.7}$$

где $\widehat{u}$ — термодинамическая внутренняя энергия, отнесенная к единичной массе смеси газов.

Пренебрегая в уравнении (3.8.6) работой массовых сил и учитывая (3.8.7), получим

$$\frac{d\rho\widehat{u}}{dt} + \rho\widehat{u}\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\cdot \mathbf{v}_0 = -p\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\cdot \mathbf{v}_0. \tag{3.8.8}$$

Из уравнения неразрывности для всей смеси (3.8.4) находим

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\cdot \mathbf{v}_0. \tag{3.8.9}$$

Учитывая (3.8.9), преобразуем уравнение (3.8.8) к виду

$$\rho\frac{d\widehat{u}}{dt} = -p\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\cdot \mathbf{v}_0. \tag{3.8.10}$$

Вводя энтальпию единичной массы, после простых преобразований с учетом

$$\frac{d\widehat{u}}{dt} = \frac{dh}{dt} - \frac{1}{\rho}\frac{dp}{dt} - \frac{p}{\rho}\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\cdot \mathbf{v}_0$$

получаем уравнение сохранения энергии в виде

$$\rho\frac{dh}{dt} = \frac{dp}{dt}. \tag{3.8.11}$$

Таким образом, имеем систему уравнений Эйлера (3.8.3)—(3.8.5), (3.8.11). Для замыкания этой системы уравнений необходимо использовать уравнение состояния для многокомпонентного идеального газа

$$p = \rho RT/M, \quad 1/M = \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_\alpha/M_\alpha. \qquad (3.8.12)$$

Полученную систему уравнений при решении конкретных задач необходимо интегрировать с учетом конкретных граничных и начальных условий. Система уравнений Эйлера представляет собой систему квазилинейных уравнений первого порядка. В случае $R_\alpha = 0$ получим основную систему уравнений классической газодинамики. В курсе газовой динамики показано, что эта система гиперболического типа. Поскольку при решении уравнений Эйлера с соответствующими начальными и граничными условиями мы получаем с определенной степенью точности информацию о реальных течениях сжимаемых газовых сред, уместно ввести понятие о *математической модели* реального явления.

Математической моделью некоторого физического явления называют совокупность соответствующих уравнений (дифференциальных, интегральных, интегродифференциальных), граничных и начальных условий.

Из определения следует связь между соответствующей системой уравнений (с граничными и начальными условиями) и реальным явлением и неединственность подобных систем. В частности, в рамках модели Эйлера ввиду способа получения основной системы уравнений принципиально невозможно учесть такие явления, как диффузия и молекулярная теплопроводность.

Модель явления считается корректной с физической точки зрения, если:

1) усложнение математической модели за счет первоначально не учтенных процессов не приводит к качественному изменению исследуемых характеристик физического явления;

2) полная система исходных допущений, использованных при построении математической модели, состоит из непротиворечивых утверждений.

Модель явлений можно назвать «минимальной», если исключение из модели каких-либо ранее учтенных процессов, приводит к качественному изменению рассчитываемых характеристик и, следовательно, к неадекватности модели описываемому явлению.

В связи с развитием науки возникли математические модели (например, модель Эйлера или обсуждаемая далее модель Навье—Стокса), которые описывают разнообразные физические явления и соответственно позволяют решить обширный класс практически важных задач. Однако описание сложных физических явлений часто не укладывается в рамки классических, установившихся математических моделей. Если изучение таких явлений требует привлечения разнородных математических моделей для описания состояния отдельных физических подсистем исследуемой сложной системы, то соответствующую исходную физическую задачу целесообразно назвать *сопряженной**.

Если в ряде (3.8.1) удержать два члена, то с помощью метода Энскога получим систему уравнений Навье—Стокса для химически реагирующего многокомпонентного газа.

Запишем систему уравнений Навье—Стокса. Уравнение неразрывности (3.8.4) для всей смеси остается неизменным, а уравнение неразрывности отдельных компонентов в этом случае принимает вид

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho_\alpha \mathbf{v}_0 + \mathbf{j}_\alpha) = R_\alpha, \quad \alpha = 1, \ldots, \mu, \qquad (3.8.13)$$

где вектор плотности диффузионного потока $\mathbf{j}_\alpha$ определяется формулой (3.6.15).

Вводя массовую концентрацию компонентов $c_\alpha = \rho_\alpha/\rho$, вместо уравнения (3.8.13) получаем

$$\rho \frac{\partial c_\alpha}{\partial t} + c_\alpha \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (c_\alpha \mathbf{v}_0) +$$

$$+ \operatorname{div} \mathbf{j}_\alpha + c_\alpha \mathbf{v}_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \rho = R_\alpha. \qquad (3.8.14)$$

Из уравнения (3.8.4) имеем

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v}_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \rho = -\rho \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v}_0. \qquad (3.8.15)$$

Преобразуем третий член в левой части уравнения (3.8.14):

$$\rho \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (c_\alpha \mathbf{v}_0) = \rho c_\alpha \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{v}_0 + \rho \left(\mathbf{v}_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) c_\alpha. \qquad (3.8.16)$$

* Более подробно вопрос о сопряженных задачах механики реагирующих газов обсуждается в § 5.5 а также в гл. 6, 7 (см. также [4]).

С учетом (3.8.15) и (3.8.16) уравнение (3.8.14) удается переписать в виде

$$\rho\left[\frac{\partial c_\alpha}{\partial t}+\left(\mathbf{v}_0\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right)c_\alpha\right]=R_\alpha-\operatorname{div}\mathbf{j}_\alpha. \qquad (3.8.17)$$

Имея в виду выражение (3.6.15) для $\mathbf{j}_\alpha$, заключаем, что уравнение неразрывности отдельного компонента α есть нелинейное уравнение второго порядка относительно c_α. Уравнение движения во втором приближении по Энскогу имеет вид

$$\frac{d\mathbf{v}_0}{dt}=\mathbf{F}-\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\cdot\mathrm{P}. \qquad (3.8.18)$$

Дивергенция тензора P

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\cdot\mathrm{P}=\mathbf{i}_1\sum_{k=1}^{3}\frac{\partial p_{1k}}{\partial x_k}+\mathbf{i}_2\sum_{k=1}^{3}\frac{\partial p_{2k}}{\partial x_k}+\mathbf{i}_3\sum_{k=1}^{3}\frac{\partial p_{3k}}{\partial x_k}, \qquad (3.8.19)$$

где

$$p_{kj}=p-2\eta S_{kj},\ S_{kj}=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_{0k}}{\partial x_j}+\frac{\partial v_{0j}}{\partial x_k}\right),\ k\neq j,$$

— компоненты тензора давлений P и тензора скоростей сдвига S.

Если $k=j$, то компоненты тензора давлений выражаются через объемную вязкость $\varkappa$ следующим образом:

$$p_{kk}=p-2\eta\frac{\partial v_k}{\partial x_k}-\left(\varkappa-\frac{2}{3}\eta\right)\operatorname{div}\mathbf{v}_0. \qquad (3.8.20)$$

Введем вектор

$$\mathbf{f}=\sum_{k=1}^{3}\mathbf{i}_k f_k.\ f_k=-\sum_{j=1}^{3}\frac{\partial\,(p_{kj}-p)}{\partial x_j}, \qquad (3.8.21)$$

где $\mathbf{i}_k$ — орты соответствующей системы координат.

В итоге уравнение движения удается записать в виде

$$\frac{d\mathbf{v}_0}{dt}=\mathbf{F}-\frac{1}{\rho}\operatorname{grad}p+\frac{1}{\rho}\mathbf{f},$$

$$\mathbf{F}=\frac{1}{\rho}\sum_{\alpha=1}^{\mu}\rho_\alpha\mathbf{F}_\alpha=\sum_{\alpha=1}^{\mu}\mathbf{F}_\alpha c_\alpha. \qquad (3.8.22)$$

Анализируя компоненты вектора $\mathbf{f}$, характеризующего силу внутреннего трения, заключаем, что они выражаются

через вторые производные от компонент скорости и, следовательно, для них имеем нелинейные уравнения второго порядка.

Уравнение сохранения энергии имеет вид

$$\rho \frac{dh}{dt} = \frac{dp}{dt} + p \operatorname{div} \mathbf{v}_0 - \mathbf{P} : \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v}_0 + \\ + \sum_{\alpha=1}^{\mu} \rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha \cdot \langle \mathbf{V}_\alpha \rangle - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{q},$$

где вектор плотности потока энергии $\mathbf{q}$ определяется по формуле (3.7.9). Вводя вектор плотности диффузионного потока, получаем

$$\rho \frac{dh}{dt} = \frac{dp}{dt} + p \operatorname{div} \mathbf{v}_0 - \mathbf{P} : \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v}_0 + \\ + \sum_{\alpha=1}^{\mu} \mathbf{F}_\alpha \cdot \mathbf{j}_\alpha - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{q}.$$

Преобразуем отдельные члены

$$p \operatorname{div} \mathbf{v}_0 - \mathbf{P} : \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v}_0 = p \operatorname{div} \mathbf{v}_0 + \sum_{k=1}^{3} \mathbf{s}_k \cdot \frac{\partial \mathbf{v}_0}{\partial x_k} - \\ - p \operatorname{div} \mathbf{v}_0 = \sum_{k=1}^{3} \mathbf{s}_k \cdot \frac{\partial \mathbf{v}_0}{\partial x_k}.$$

Здесь $\mathbf{s}_k$ — вектор, определяемый по формуле

$$\mathbf{s}_k = 2\eta \sum_{j=1}^{3} \mathbf{i}_j s_{kj} = \mathbf{i}_k p - \mathbf{p}_k,$$

где $\mathbf{p}_k$ — вектор, проекции которого на координатные оси совпадают с соответствующими компонентами тензора P. Таким образом, уравнение энергии принимает вид

$$\rho \frac{dh}{dt} = \frac{dp}{dt} + \sum_{k=1}^{3} \mathbf{s}_k \cdot \frac{\partial \mathbf{v}_0}{\partial x_k} + \sum_{\alpha=1}^{\mu} \mathbf{F}_\alpha \cdot \mathbf{j}_\alpha - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot q. \quad (3.8.23)$$

Следует отметить, что для обеих моделей в качестве замыкающего уравнения употребляется уравнение состояния.

Имея в виду выражение (3.7.9) для **q**, заключаем, что уравнение энергии является нелинейным уравнением второго порядка в частных производных относительно T.

Таким образом, система уравнений Навье - Стокса является системой нелинейных уравнений в частных производных второго порядка. В курсе гидромеханики для частного случая несжимаемого газа показано, что эта система параболического типа. Этот вывод сохраняет свою силу и для многокомпонентной реакционноспособной смеси.

На двух примерах обнаруживается удивительное совпадение между порядком уравнений систем Эйлера и Навье—Стокса и числом членов в ряде (3.8.1). Взяв один член ряда, получим систему Эйлера, уравнения которого имеют первый порядок, а взяв два, — уравнения системы Навье—Стокса, имеющие второй порядок. Если с помощью метода Энскога получить уравнения сохранения в третьем приближении, то мы получим систему Барнетта, уравнения которой имеют третий порядок. Эта система уравнений имеет довольно громоздкий вид, и ее вывод лежит за рамками данного курса.

Возникает вопрос о точности математических моделей Эйлера, Навье—Стокса, Барнетта. Причины неточного описания реальных течений с помощью указанных выше методов могут быть разбиты на три категории.

К первой категории относят причины, связанные с корректностью использования уравнения Больцмана. В частности, допущение о молекулярном хаосе нуждается в обосновании.

Ко второй категории относят причины, связанные с решением уравнения Больцмана с помощью различных методов. Точность соответствующей модели оценивают путем определения относительного веса отброшенных членов соответствующих уравнений и сопоставления конечных результатов, получаемых на основании соответствующих моделей, с экспериментальными данными.

Точность рассмотренных выше моделей течения проверяют, например, с помощью экспериментов, поставленных для изучения структуры ударных волн или для изучения явлений затухания и дисперсии звуковых волн в реагирующих средах [13, 14].

Современные экспериментальные результаты лучше всего согласуются с результатами, полученными на основании модели Навье—Стокса, хотя и было обнаружено, что урав-

нения Навье—Стокса не остаются справедливыми при очень низких плотностях.

Следует отметить также, что при использовании уравнений Барнетта необходимо заново формулировать граничные условия, так как порядок уравнений Барнетта выше, чем порядок уравнений Навье—Стокса, и обычно задаваемых в модели Навье—Стокса условий недостаточно.

Следует также отметить, что уравнения Эйлера, Навье—Стокса и Барнетта становятся, как показал В. В. Струминский [15], применимыми лишь при времени, превышающем время формирования функции распределения, близкой к локальной максвелловской, так как в основу решения уравнения Больцмана по методу Энскога положена функция Максвелла, характеризующая равновесное состояние (см. также [1]).

Наконец, к третьей категории причин неточного описания реальных течений с помощью математических моделей относят погрешности в определении коэффициентов переноса.

Глава 4. ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ИЗЛУЧАЮЩЕМ ГАЗЕ

§ 4.1. Основные понятия и определения

До недавнего времени явления переноса в излучающих средах интересовали главным образом астрофизиков в связи с исследованием процессов, происходящих в звездах. Однако в последние годы теория лучистого переноса энергии приобрела большое значение в новых областях науки и техники, в частности при разработке методов тепловой защиты поверхности гиперзвуковых летательных аппаратов. Как известно, температура газа за ударной волной при входе космических объектов в атмосферы планет может достигать 10 000 К и выше. В этом случае вклад лучистого теплового потока в общий поток теплоты в газе оказывается значительным.

При прохождении через пространство тепловые лучи обнаруживают все свойства, присущие электромагнитным волнам. Например, тепловые лучи обладают способностью к интерференции, когда лучи, исходящие из одного источника и движущиеся по разным направлениям, соединяются вновь. Вообще говоря, возможна поляризация тепловых лучей, откуда следует, что эти лучи носят характер поперечных волн; однако, как правило, термическое излучение не является поляризованным. Таким образом, природа теплового излучения та же, что и других электромагнитных волн.

Скорость c_0 электромагнитных волн в вакууме приблизительно равна $3 \cdot 10^8$ м$\cdot$с$^{-1}$. В других средах скорость света c_ν меньше и может быть определена, если известен показатель преломления n_ν:

$$c_\nu = c_0/n_\nu. \tag{4.1.1}$$

Электромагнитные волны характеризуют *длиной волны* λ или *частотой колебаний* ν электромагнитного поля

$$\lambda = c_\nu/\nu. \tag{4.1.2}$$

С высокой степенью точности можно считать, что для газов $n_\nu \approx 1$, поэтому

$$\lambda = c_0/\nu. \tag{4.1.3}$$

С квантовой точки зрения излучение есть поток частиц фотонов), энергия которых

$$e = h\nu, \tag{4.1.4}$$

где $h = 6{,}625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — *постоянная Планка.*

Вся шкала длин электромагнитных волн может быть ориентировочно разбита на следующие диапазоны. *Оптическому* диапазону принадлежит электромагнитное излучение с длинами волн от 10^{-11} до 10^{-2} м. Длины волн, большие 10^{-2} м, соответствуют *радиодиапазону*, а меньшие 10^{-11} м — *гамма-излучению.* В свою очередь, оптический диапазон разделяют на области *рентгеновского* (10^{-11} —$5 \cdot 10^{-9}$ м), *ультрафиолетового* ($5 \cdot 10^{-9}$ — $4 \cdot 10^{-5}$ м), *видимого* ($4 \cdot 10^{-5}$ — — $7{,}6 \cdot 10^{-5}$ м) и *инфракрасного* ($7{,}6 \cdot 10^{-5}$ — 10^{-2} м) излучений. Фотоны, энергия которых равна $h\nu$, обладают импульсом $h\nu c_\nu$.

Введем величину $f(\nu, \mathbf{r}, \Omega, t)\, d\nu d\mathbf{r} d\Omega$, характеризующую число фотонов в момент времени t в объеме $\mathbf{r}$, $d\mathbf{r}$, обладающих частотами в диапазоне ν, $d\nu$ и имеющих направление движения в элементе телесного угла Ω, $d\Omega$; ее называют *функцией распределения фотонов.* Линейные размеры элемента объема $d\mathbf{r}$ предполагаем существенно большими, чем длина волны λ.

Энергетической яркостью L_R называют отношение потока излучения, распространяющегося в данном направлении, к элементарному телесному углу, осью которого является выбранное направление, и к площади поверхности, расположенной в данной точке перпендикулярно этому направлению.

Спектральной плотностью энергетической яркости L_ν называют отношение энергетической яркости, взятой в бесконечно малом интервале частот (длин волн), включающем данную частоту (длину волны), к этому интервалу. Задание функции распределения или энергетической яркости излучения полностью определяет поле излучения:

$$L_\nu(\nu, \mathbf{r}, \Omega, t) = h\nu c_\nu f(\nu, \mathbf{r}, \Omega, t). \tag{4.1.5}$$

Энергетическая яркость и ее спектральная плотность связаны между собой соотношением

$$L_R(\mathbf{r}, \Omega, t) = \int_0^\infty L_\nu(\nu, \mathbf{r}, \Omega, t)\, d\nu. \tag{4.1.6}$$

Объемная плотность энергии излучения $u_R(r, t)$ характеризует количество энергии излучения, заключенное в единичном объеме. *Спектральную объемную плотность энергии излучения* $u_{\nu R}(\nu, r, t)$ определяют как отношение объемной плотности энергии излучения, соответствующей бесконечно малому интервалу частот (длин волн), включающему заданную частоту (длину волны), к этому интервалу:

$$u_{\nu R}(\nu, \mathbf{r}, t) = h\nu \int_{4\pi} f(\nu, \mathbf{r}, t, \Omega)\, d\Omega = \frac{1}{c_\nu} \int_{4\pi} L_\nu\, d\Omega. \quad (4.1.7)$$

Найдем *спектральную плотность облученности* $S_\nu(\nu, \mathbf{r}, \mathbf{n}, t)$ в направлении $\mathbf{n}$ (составляющем угол ϑ с направлением движения фотонов Ω, **рис. 4.1.1**). Спектральная плотность облученности S_ν^+ через правую полусферу (выходящее излучение, если считать нормаль $\mathbf{n}$ внешней)

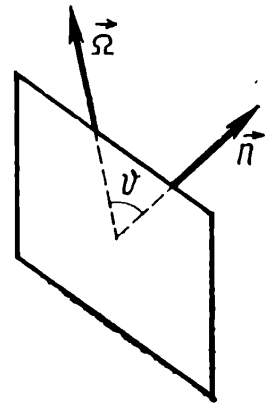


Рис. 4.1.1. Схема расположения нормали $\mathbf{n}$ к единичной площадке и направления движения фотонов Ω

$$S_\nu^+ = \pi F_\nu^+ = \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} L_\nu \cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi. \quad (4.1.8)$$

Спектральная плотность облученности S_ν^- через левую полусферу (входящее излучение)

$$S_\nu^- = \pi F_\nu^- = -\int_{\pi/2}^{\pi} \int_0^{2\pi} L_\nu \cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\tau. \quad (4.1.9)$$

Знак минус в формуле (4.1.9) поставлен потому, что $\cos\vartheta$ отрицателен в левой полусфере. Таким образом,

$$S_\nu = S_\nu^+ - S_\nu^- = \int_{4\pi} L_\nu \cos\vartheta\, d\Omega. \quad (4.1.10)$$

Легко заметить, что вывод формулы (4.1.10) совершенно аналогичен выводу формулы для потока молекулярного признака ψ_α в кинетической теории газов (см. гл.1). Величинам

F_ν^+, F_ν^- можно дать наглядную физическую интерпретацию. Напишем

$$F_\nu^+ = \frac{\int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi} I_\nu \cos\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi}{\int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi} \cos\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi}, \qquad (4.1.11)$$

$$F_\nu^- = \frac{\int_{\pi/2}^{\pi}\int_0^{2\pi} L_\nu \cos\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi}{\int_{\pi/2}^{\pi}\int_0^{2\pi} \cos\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi}. \qquad (4.1.12)$$

Из формул (4.1.11), (4.1.12) следует, что F_ν^+ (F_ν^-) есть среднее значение спектральной плотности энергетической яркости излучения, идущего вправо (влево). Для объемной плотности энергии излучения и облученности в заданном направлении справедливы соотношения

$$u_R(r, t) = \int_0^\infty u_{\nu R}(\nu, r, t)\, d\nu, \qquad (4.1.13)$$

$$S_R(r, t, n) = \int_0^\infty S_\nu(\nu, r, t, n)\, d\nu. \qquad (4.1.14)$$

Рассмотрим, что происходит с лучистой энергией L_ν, попадающей на поверхность раздела между двумя фазами. Некоторое количество энергии п о г л о щ а е т с я, что связано с процессом превращения во внутреннюю энергию части лучистой энергии, попавшей на тело. Твердые и жидкие тела поглощают практически все инфракрасное излучение в пределах весьма тонкого поверхностного слоя (для проводников толщина этого слоя порядка 1 мкм, для непроводников $\sim$ 1,27 мкм). Часть лучистой энергии п р о х о д и т сквозь тело; таким образом, тела, вообще говоря, обладают способностью к пропусканию. Наконец, часть лучистой энергии о т р а ж а е т с я от поверхности раздела двух сред. *Поток эффективного излучения* складывается из потоков собственного и отраженного излучений.

Различают два предельных случая: *диффузное и зеркальное отражения*. Отражение называют диффузным, если распределение лучистой энергии при отражении равномер-

но по всем направлениям в пределах полусферы. Зеркальным называют такое отражение потока лучистой энергии, при котором выполняется закон геометрической оптики: угол падения равен углу отражения.

Пусть из потока излучения Φ_R, падающего на тело, $\Phi_{R\alpha}$ поглощается, $\Phi_{R\rho}$ отражается и $\Phi_{R\tau}$ пропускается. Тогда уравнение баланса энергии имеет вид

$$\Phi_R = \Phi_{R\alpha} + \Phi_{R\rho} + \Phi_{R\tau}, \qquad (4.1.15)$$

или в безразмерной форме

$$\Phi_{R\alpha}/\Phi_R + \Phi_{R\rho}/\Phi_R + \Phi_{R\tau}/\Phi_R = \alpha + \rho + \tau = 1. \qquad (4.1.16)$$

Величины α, ρ, τ называют *коэффициентами поглощения*, *отражения*, *пропускания* тела. Теоретически возможны три предельных случая: 1) $\alpha = 1$, $\rho = 0$, $\tau = 0$ — *абсолютно черное тело*, поглощающее все падающее на него излучение независимо от направления падающего излучения, его спектрального состава и поляризации; 2) $\alpha = 0$, $\rho = 1$, $\tau = 0$ — *абсолютно белое тело*, отражающее все излучение полностью; 3) $\alpha = 0$, $\rho = 0$, $\tau = 1$ — *абсолютно прозрачное тело*, пропускающее лучистую энергию без потерь. В природе отсутствуют тела с такими предельными свойствами. Однако абсолютно черное тело может быть реализовано в виде полости с малым отверстием. Попавшее в эту полость излучение практически полностью поглощается из-за многократных отражений.

§ 4.2. Испускание, поглощение и рассеяние излучения

Имея в виду изложение феноменологической теории переноса излучения, мы не будем излагать методы расчета эффективных сечений реакций, представляющих интерес в теории лучистого переноса энергии. Подробные сведения о методах расчета эффективных сечений реакций и их значениях, а также обширную библиографию работ по теории переноса излучения можно найти в работах [16—20].

Отметим, что переход электрона в атомах или молекулах с одного дискретного уровня на другой называют *связанно-связанным*, а переход электрона с одного из дискретных уровней атома или молекулы в состояние с непрерывным энергетическим спектром — *связанно-свободным*. Наконец, переход между свободными состояниями, осуществляющий-

ся в результате торможения в поле иона, называют *свободно-свободным**.

Перенос энергии фотонами может быть связан также с процессом рассеяния фотонов на фотонах, электронах, атомах, молекулах.

Итак, при прохождении потока лучистой энергии через вещество возможны следующие типы реакций (табл. 4.2.1).

В реакции резонансного рассеяния (5) в результате столкновения с фотоном и поглощения его атом переходит из состояния с энергией E_i в состояние с энергией E_j. Затем в результате обратного процесса фотон той же энергии испускается атомом в произвольном направлении. Таким образом, при этом *когерентном рассеянии фотона* изменяется направление движения фотона, но не его частота.

Очевидно, в результате реакций (1)—(5) свободные электроны не появляются, а фотонный спектр является дискретным.

Излучение, появляющееся в результате реакций (10), (11), носит название *тормозного* (поскольку в результате этих реакций электрон теряет свою кинетическую энергию, «тормозится» в поле атома или иона).

Эффективное сечение реакции (13)

$$\sigma = \frac{973}{10125}\,\frac{\alpha^2}{\pi^2}\left(\frac{h\nu}{2\pi mc_0^2}\right)^6 r_0^2.$$

Здесь $\alpha = 2\pi e^2/(c_0 h) = 1/137$ — постоянная тонкой структуры, $mc_0^2 = 0{,}511\cdot 10^6$ эВ — энергия покоя электрона, $r_0 = e^2/(mc_0^2) = 2{,}82\cdot 10^{-15}$ м — классический радиус электрона. Порядок величины этого сечения $\sim 10^{-60}$ м^2 и, как правило, указанным процессом пренебрегают.

Реакция рассеяния фотона на электроне (14) при условии $h\nu \ll mc_0^2$ носит название *томпсоновского рассеяния*. Для этого случая

$$\sigma_T = 8\pi r_0^2/3,\ \sigma_T \sim 6{,}65205\cdot 10^{-27}\ \text{м}^2.$$

Реакцию рассеяния фотона на электроне при условии $h\nu \sim mc_0^2$ называют *комптоновским рассеянием*.

Если энергия фотона много больше энергии связи электрона в атоме, то теория комптоновского рассеяния может быть применима и для расчета эффективного сечения реакций рассеяния фотонов на атомах.

---

* В соответствии с английской терминологией иногда говорят о *b—b*-переходах (bound—bound), *b—f*-переходах, (bound-free), *f—f*, переходах (free—free).

Таблица 4.2.1

Механизм возникновения фотона	Название реакции	Реакция
b—*b*-переходы	Спонтанное испускание	1. $A_i^* \longrightarrow A_j^* + h\nu$; $h\nu = E_i - E_j$
	Поглощение	2.* $A_j + h\nu \longrightarrow A_i^*$
	Вынужденное испускание	3. $h\nu + A_i^* \longrightarrow A_j^* + h\nu + h\nu$
	Неупругое рассеяние фотона на атоме	4а. $h\nu + A \longrightarrow A^* + h\nu'$ 4б. $h\nu + A^* \longrightarrow A + h\nu'$
	Резонансное рассеяние	5. $h\nu + A_i^* \longrightarrow A_j^* \longrightarrow A_i^* + h\nu$; $h\nu = E_j - E_i$
b—*f*-переходы	Поглощение фотона с выбросом электрона	6** $h\nu + A \longrightarrow A^+ + e$
	Захват электрона с испусканием кванта (*радиационный захват*)	7а. $e + A^+ \longrightarrow A + h\nu$ 7б. $e + A \longrightarrow A^- + h\nu$
	Вынужденное испускание	8а. $h\nu + e + A^+ \longrightarrow h\nu + h\nu + A$ 8б. $h\nu + e + A \longrightarrow A^- + h\nu + h\nu$
f—*f*-переходы	Свободно-свободное поглощение	9. $h\nu + e + A^+ \longrightarrow e' + A^+$
	Испускание в кулоновском поле иона	10. $e + A^+ \longrightarrow e' + h\nu + A^+$
	Испускание в поле нейтрального атома	11. $e + A \longrightarrow e' + A + h\nu$
	Вынужденное испускание	12. $h\nu + e + A^+ \longrightarrow h\nu + h\nu + A^+ + e'$
Рассеяние фотонов	Рассеяние фотона на фотоне	13. $h\nu_1 + h\nu_2 \longrightarrow h\nu_1' + h\nu_2'$
	Рассеяние фотона на электроне	14. $h\nu + e \longrightarrow h\nu' + e'$
	Упругое рассеяние фотона на атоме (*релеевское рассеяние*)	15. $h\nu + A \longrightarrow h\nu' + A$
	Неупругое рассеяние фотона на молекуле (*комбинационное рассеяние*)	16а. $h\nu + M \longrightarrow M^* + h\nu'$ 16б. $h\nu + M^* \longrightarrow M + h\nu'$

* Реакция 2 является обратной по отношению к реакции 1.
** Реакция 6 возможна только при условии $h\nu \geqslant \mathcal{E}$, где $\mathcal{E}$ — энергия ионизации.

В реакции (15) внутренняя энергия атома A не меняется. Поскольку масса атома много больше массы электрона, из сравнения реакций (14) и (15) видно, что рассеянный фотон будет в случае реакции (15) иметь сдвиг энергии много меньший, чем в случае реакции (14).

Явление комбинационного рассеяния света было открыто Л. И. Мандельштамом и Г. С. Ландсбергом. Оказывается, при прохождении пучка монохроматического света через чистое вещество рассеянный свет содержит помимо основной частоты и ряд измененных частот $\nu_{\text{комб}}$, причем разность $\nu - \nu_{\text{комб}}$ характерна для исследуемого вещества. Итак,

$$\nu_{\text{комб}} = \nu \pm \Delta\nu_i. \tag{4.2.1}$$

Постоянные $\Delta\nu_i$ не зависят от частоты падающего излучения и зависят только от сорта вещества, их можно отождествить с величиной $\nu_{\text{инфр}}$ — частотой инфракрасных колебаний молекул изучаемого вещества. Фотоны типа $\nu_{\text{комб}} = \nu - \Delta\nu_i$ носят название *красных спутников*, фотоны типа $\nu_{\text{комб}} = \nu + \Delta\nu_i$ — *фиолетовых спутников*.

Соотношение (4.2.1) представляет следствие закона сохранения энергии. Чтобы убедиться в этом, достаточно умножить левую и правую части уравнения (4.2.1) на постоянную Планка h.

Когда поток электромагнитного излучения проходит через вещество, то он ослабляется в результате реакций поглощения и рассеяния. Определим относительное ослабление параллельного пучка на элементе $\mathrm{d}x$ уравнением

$$\mathrm{d}L_\nu / L_\nu = -k'_\nu \,\mathrm{d}x. \tag{4.2.2}$$

Коэффициент k'_ν носит название *спектрального коэффициента ослабления*, он складывается из *эффективного спектрального коэффициента поглощения* α'_ν среды и *спектрального коэффициента рассеяния* β_ν:

$$k'_\nu = \alpha'_\nu + \beta_\nu. \tag{4.2.3}$$

Из уравнения (4.2.2) следует, что спектральная плотность энергетической яркости излучения на отрезке $(0, x)$ падает по экспоненциальному закону:

$$L_\nu = L_{\nu 0}\, \mathrm{e}^{-\int_0^x k'_\nu \,\mathrm{d}x}. \tag{4.2.4}$$

Если расстояние dx выражается в м, то k_ν — в $м^{-1}$. Величина

$$l'_\nu = 1/k'_\nu \qquad (4.2.5)$$

(имеющая размерность длины) носит название *длины пробега излучения*, а $t_\nu = l'_\nu/c_\nu$ есть *среднее время жизни фотона*. Таким образом, l'_ν — среднее расстояние, которое проходит квант света, прежде чем он поглотится атомом, ионом, молекулой или будет рассеян.

Величины $l'_{\alpha\nu} = 1/\alpha'_\nu$, $l_{\beta\nu} = 1/\beta_\nu$ носят название *длин пробега света по отношению к поглощению и рассеянию* соответственно. При анализе задач радиационного теплообмена полезно введение *радиационных чисел Кнудсена* как отношений соответствующих средних длин пробега излучения к характерному размеру области.

Величину $\tau_\nu = \int_0^x k'_\nu dx$, характеризующую ослабление пучка света на расстоянии x, называют *оптической толщиной* слоя x по отношению к фотонам частоты ν. Используя определение τ_ν, уравнение (4.2.4) можно написать в виде

$$L_\nu = L_{\nu 0}\, e^{-\tau_\nu}. \qquad (4.2.6)$$

Наряду с ослаблением пучка фотонов, проходящих через вещество, существует процесс испускания фотонов возбужденными атомами вещества.

Количество энергии, самопроизвольно испускаемой единичным объемом вещества за 1 с, пропорционально интервалу частот фотонов $d\nu$, телесному углу $d\Omega$ и равно $j_\nu d\nu d\Omega$, где коэффициент пропорциональности j_ν носит название *спектрального коэффициента излучения*.

Очевидно, самопроизвольное испускание (*спонтанное излучение*), а следовательно, и коэффициент излучения j_ν не зависят от наличия излучения в веществе. Однако помимо спонтанного излучения присутствует еще *индуцированное излучение* в результате реакций 3, 8, 12 (табл. 4.2.1). Найдем спектральную плотность энергетической яркости для состояния термодинамического равновесия. Для этого воспользуемся трактовкой индуцированного излучения по Эйнштейну.

Пусть в результате поглощения и испускания фотонов частоты $\nu_{fn} = (E_f - E_n)/h > 0$ между атомами и излучением установилось состояние термодинамического равновесия.

Скорость, с которой атомы совершают переходы $n \to f$ (поглощение), составляет

$$\frac{dN_{n\to f}}{dt} = B_{nf} N_n L_\nu(\nu_{nf}). \qquad (4.2.7)$$

Скорость обратных переходов $f \to n$, в результате которых испускаются фотоны частоты ν_{fn}, складывается из скоростей спонтанного и индуцированного излучения, причем скорость индуцированного испускания зависит от $L_\nu(\nu_{nf})$. Итак,

$$\frac{dN_{f\to n}}{dt} = A_{fn} N_f + B_{fn} N_f L_\nu(\nu_{nf}). \qquad (4.2.8)$$

В соотношениях (4.2.7), (4.2.8) N_n, N_f — числа атомов в состояниях n и f. Величины A_{fn}, B_{fn} называют *эйнштейновскими вероятностями спонтанных и индуцированных переходов.*

Согласно принципу микроскопической обратимости в условиях равновесия,

$$B_{fn} = B_{nf}. \qquad (4.2.9)$$

Кроме того, при термодинамическом равновесии

$$\frac{dN_{f\to n}}{dt} = \frac{dN_{n\to f}}{dt}. \qquad (4.2.10)$$

Итак,

$$B_{nf} N_n L_\nu(\nu_{nf}) = A_{fn} N_f + B_{nf} N_f L_\nu(\nu_{nf}). \qquad (4.2.11)$$

Отсюда

$$L_\nu(\nu_{nf}) = \frac{A_{fn}}{B_{fn}(N_n/N_f - 1)}. \qquad (4.2.12)$$

В состоянии термодинамического равновесия для статистики Максвелла—Больцмана*

$$\frac{N_n}{N_f} = \frac{e^{-E_n/(kT)}}{e^{-E_f/(kT)}} = e^{h\nu_{nf}/(kT)}. \qquad (4.2.13)$$

---

* Следует подчеркнуть, что формулы (4.2.9) и (4.2.13) справедливы только для невырожденных энергетических уровней. В общем случае имеем $g_f B_{fn} = g_n B_{nf}$, $N_n g_f \exp[-E_f/(kT)] = N_f g_n \times \exp[-E_n/(kT)]$, где g_n и g_f — статистические веса n-го и f-го энергетических уровней.

Следовательно,

$$L_\nu(\nu_{fn}) = \frac{A_{fn}}{B_{fn}} \frac{1}{e^{h\nu_{fn}/(kT)} - 1}. \qquad (4.2.14)$$

В области весьма малых частот, когда $h\nu \ll kT$, показательную функцию в правой части уравнения (4.2.14) можно разложить в ряд по степеням $h\nu/(kT)$. Удерживая два члена разложения, получим

$$L_\nu(\nu_{fn}) = \frac{A_{fn}}{B_{fn}} \frac{kT}{h\nu_{fn}}. \qquad (4.2.15)$$

Но формула (4.2.15) должна совпадать с **формулой Релея—Джинса,** которую можно получить методами классической электродинамики:

$$L_\nu = 2\nu^2 kT/c_\nu^2. \qquad (4.2.16)$$

Следовательно,

$$A_{fn}/B_{fn} = 2h\nu_{fn}^3/c_\nu^2. \qquad (4.2.17)$$

Итак,

$$L_\nu = \frac{2h\nu^3}{c_\nu^2} \frac{1}{e^{h\nu/(kT)} - 1}. \qquad (4.2.18)$$

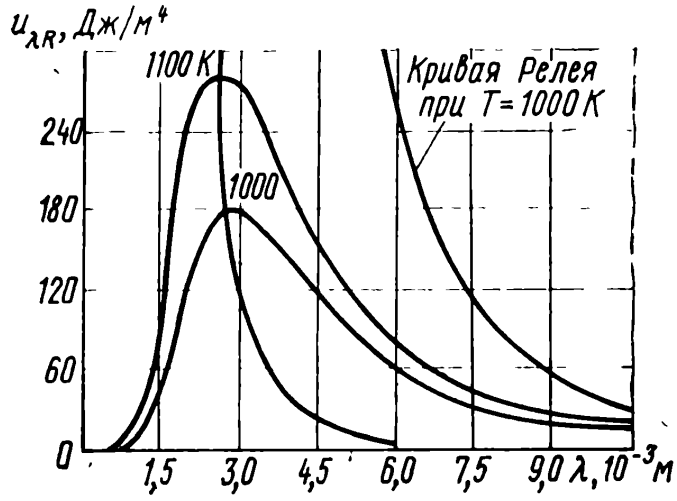


Рис. 4.2.1. Кривые спектральной плотности равновесного излучения

Кривая, проходящая через максимумы, соответствует максимумам спектральной плотности энергетической яркости равновесного излучения при различных температурах

Уравнение (4.2.18), определяющее спектральную плотность энергетической яркости равновесного поля излучения, называют **законом излучения Планка.** Соответствующие кривые для *спектральной объемной плотности энергии излучения* $u_{\lambda R}$ при различных температурах приведены на **рис. 4.2.1.**

Если $h\nu \gg kT$, то из уравнения (4.2.18) следует **закон излучения Вина**

$$L_\nu = \frac{2h\nu^3}{c_\nu^2} e^{-h\nu/(kT)}. \qquad (4.2.19)$$

Формулу (4.2.19) можно записать, используя функцию распределения для фотонов, в виде

$$f_\nu = \frac{2\nu^2}{c_\nu^3} e^{-h\nu/(kT)}. \qquad (4.2.20)$$

Как и следовало ожидать, в том случае, когда $h\nu \gg kT$, зависимость равновесной функции распределения от температуры аналогична максвелловскому распределению для атомов.

Заметим еще, что уравнение (4.2.11) можно записать в иной форме, если ввести *спектральные коэффициенты поглощения* $\alpha_\nu = B_{nf}N_n$ и *излучения среды* $j_\nu = A_{fn}N_f$ (ср. с (4.2.2), (4.2.3)):

$$\alpha_\nu L_\nu = j_\nu + j_\nu L_\nu (B_{fn}/A_{fn}). \qquad (4.2.21)$$

Используя еще (4.2.14), получим

$$\alpha_\nu L_\nu = j_\nu \left(1 + \frac{1}{e^{h\nu/(kT)} - 1}\right). \qquad (4.2.22)$$

Итак,

$$j_\nu = \alpha_\nu L_\nu (1 - e^{-h\nu/(kT)}). \qquad (4.2.23)$$

§ 4.3. Термодинамика излучения

Излучение, находящееся в термодинамическом равновесии с окружающей средой, называют *равновесным тепловым* или *черным*.

Излучение системы, находящейся вблизи состояния термодинамического равновесия, характеризуется интенсивным термодинамическим параметром — *температурой*. Температура излучения может быть введена обычным для термодинамики способом: при равенстве внешних параметров и температуре двух равновесных термодинамических систем в случае теплового контакта этих систем состояние их термодинамического равновесия не нарушается, переноса энергии не существует.

Пусть излучение находится в некоторой полости, стенки полости теплоизолированы. Тогда спустя некоторое время излучение придет в равновесное состояние. Нетрудно убедиться, что спектральная плотность энергетической яркости излучения L_ν в этой полости не зависит от индивидуальных свойств полости, являясь функцией только частоты ν и температуры T. Действительно, в противном случае, выполняя стенки полостей A и B **(рис. 4.3.1)** из разнородного материала и устанавливая в перегородке между этими полостями светофильтр, пропускающий только излучение, интенсивность которого зависит от свойств полости,

можно создать вечный двигатель второго рода, что противоречит второму закону термодинамики. Аналогичным образом убеждаемся, что равновесное излучение не поляризовано (николь в перегородке между полостями A и B) и изотропно (соединительные каналы могут иметь между полостями A и B разные конфигурации).

В состоянии термодинамического равновесия излучение $j_\nu \, d\nu d\Omega d\mathbf{r}$ элементом объема $d\mathbf{r}$ энергии частоты ν, $d\nu$ внутри элементарного телесного угла Ω, $d\Omega$ компенсируется поглощением энергии $\alpha'_\nu L_\nu d\nu d\Omega d\mathbf{r}$ той же частоты. Приравняв выражения для излучения и поглощения, получим

$$j_\nu/\alpha'_\nu = L_\nu(\nu, T). \qquad (4.3.1)$$

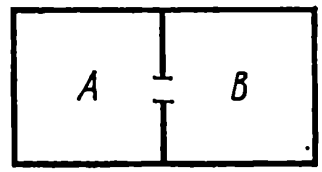


Рис. 4.3.1. Схема вечного двигателя второго рода, использующего излучение

Соотношение (4.3.1), связывающее спектральные коэффициенты поглощения и излучения среды в состоянии лучистого *термодинамического равновесия* (или *локального лучистого термодинамического равновесия* — ЛТР), когда для каждой частоты излучения плотность потока результирующего объемного излучения равна нулю, называют **законом Кирхгофа.**

Уравнение (4.3.1) может быть получено и из формулы (4.2.23), если учесть, что

$$\alpha'_\nu = \alpha_\nu (1 - e^{-h\nu/(kT)}). \qquad (4.3.2)$$

Поскольку равновесное излучение изотропно, нетрудно найти плотность энергии излучения (см. (4.1.7)):

$$u_{\nu R} = (4\pi/c_\nu) L_\nu \qquad (4.3.3)$$

и спектральную плотность потока S^+_ν равновесного излучения, выходящего через единичную площадь в полусферу (см. (4.1.8) и **рис. 4.3.2**):

$$S^+_\nu = 2\pi L_\nu \int_0^{\pi/2} \cos\vartheta \sin\vartheta d\vartheta = \pi L_\nu. \qquad (4.3.4)$$

Из формул (4.3.3), (4.3.4) следует

$$S^+_\nu = c_\nu u_{\nu R}/4. \qquad (4.3.5)$$

Если использовать уравнение (4.2.18), то получим

$$u_{\nu R} = \frac{8\pi h\nu^3}{c_\nu^3} (e^{h\nu/(kT)} - 1)^{-1}, \qquad (4.3.6)$$

$$S_\nu^+ = \frac{2\pi h\nu^3}{c_\nu^2} (e^{h\nu/(kT)} - 1)^{-1}. \qquad (4.3.7)$$

Пусть объем dr поглощает все падающее на него излучение. Тогда $\alpha'_\nu = 1$ и в состоянии термодинамического равновесия $j_\nu = L_\nu(\nu, T)$. Интегрируя по всем частотам и считая скорость распространения фотонов не зависящей от частоты, найдем, что объемная плотность энергии излучения

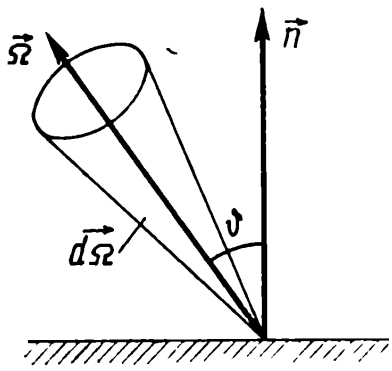


Рис. 4.3.2. К расчету спектрального потока равновесного излучения, выходящего в полусферу

$$u_R = \int_0^\infty u_{\nu R}\, d\nu = \frac{4\sigma_{СБ}}{c} T^4, \qquad (4.3.8)$$

а для излучения, выходящего в полусферу,

$$S^+ = \frac{cu_R}{4} = \sigma_{СБ} T^4. \qquad (4.3.9)$$

В формулах (4.3.8), (4.3.9) $\sigma_{СБ} = 6{,}7032 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м^2·К^4) — *постоянная Стефана — Больцмана.* Соотношение (4.3.9), определяющее плотность потока равновесного излучения, носит название **закона Стефана—Больцмана.** Далее уравнение (4.3.8) будет получено термодинамическим путем.

Пусть теперь эффективный коэффициент поглощения α'_ν отличен от единицы, но не зависит от частоты ν. В этом случае (при $c'_\nu = c = \text{const}$)

$$u_R = \frac{4\sigma_{СБ}}{c} \alpha' T^4. \qquad (4.3.10)$$

Излучение с распределением энергии в спектре, подобным распределению энергии (4.3.6) равновесного теплового излучения при той же температуре, называют *серым.* Формула (4.3.10) соответствует серому излучению.

Рассмотрим теперь баланс энергии на поверхности некоторой полости, внутри которой находится равновесное

излучение. Явления рассеяния и флуоресценции вначале исключим из рассмотрения. Поверхность считаем непрозрачной; следовательно, все неотраженное излучение поглощается. Пусть $S_{T\nu\Omega}$ — спектральная плотность энергетической яркости собственного излучения поверхности, a_ν — доля спектральной плотности энергетической яркости излучения, поглощающаяся на поверхности. При лучистом равновесии

$$S_{T\nu}/a_\nu = L_\nu(\nu, T). \qquad (4.3.11)$$

Это соотношение выражает **закон Кирхгофа для излучения поверхности.** Если существует рассеяние, то верно лишь интегральное соотношение

$$\int S_{T\nu\Omega} \cos\vartheta \, d\Omega = \int a_\nu L_\nu \cos\vartheta' \, d\Omega'. \qquad (4.3.12)$$

Наконец, если поверхность флуоресцирует, то при записи уравнения сохранения энергии необходимо произвести еще и интегрирование по всем частотам:

$$\int S_{T\nu\Omega} \cos\vartheta \, d\Omega d\nu = \int a_\nu L_\nu \cos\vartheta' \, d\Omega' \, d\nu. \qquad (4.3.13)$$

Если тело прозрачно для излучения, то интегрировать необходимо и по поверхности тела. Нетрудно установить связь между коэффициентом поглощения тела и величиной a_ν:

$$\alpha = \int a_\nu L_\nu \cos\vartheta \, d\Omega d\nu ds / \int L_\nu \cos\vartheta \, d\Omega d\nu ds. \qquad (4.3.14)$$

Для абсолютно черного тела из уравнения (4.3.11) следует, что

$$S_{T\nu} = L_\nu(\nu, T). \qquad (4.3.15)$$

Плотность потока излучения, выходящего в полусферу, с поверхности (излучательность) абсолютно черного тела при термодинамическом равновесии

$$S_T = \int_0^\infty L_\nu(\nu, T) \, d\nu \int_0^{\pi/2} 2\pi \cos\vartheta \sin\vartheta d\vartheta = \sigma_{СБ} T^4. \qquad (4.3.16)$$

Для серого излучения

$$S_{T\varepsilon} = \varepsilon \sigma_{СБ} T^4, \qquad (4.3.17)$$

где коэффициент ε, не зависящий от частоты, называют *интегральной полусферической степенью черноты* поверх-

ности. Аналогично можно ввести *спектральную степень черноты* для нормального излучения ($\vartheta = 0$)

$$S_{T\nu 0} = \varepsilon_{\nu,0} L_\nu, \tag{4.3.18}$$

спектральную полусферическую степень черноты

$$S_{T\nu} = \varepsilon_\nu \int_{2\pi} L_\nu \, d\Omega \tag{4.3.19}$$

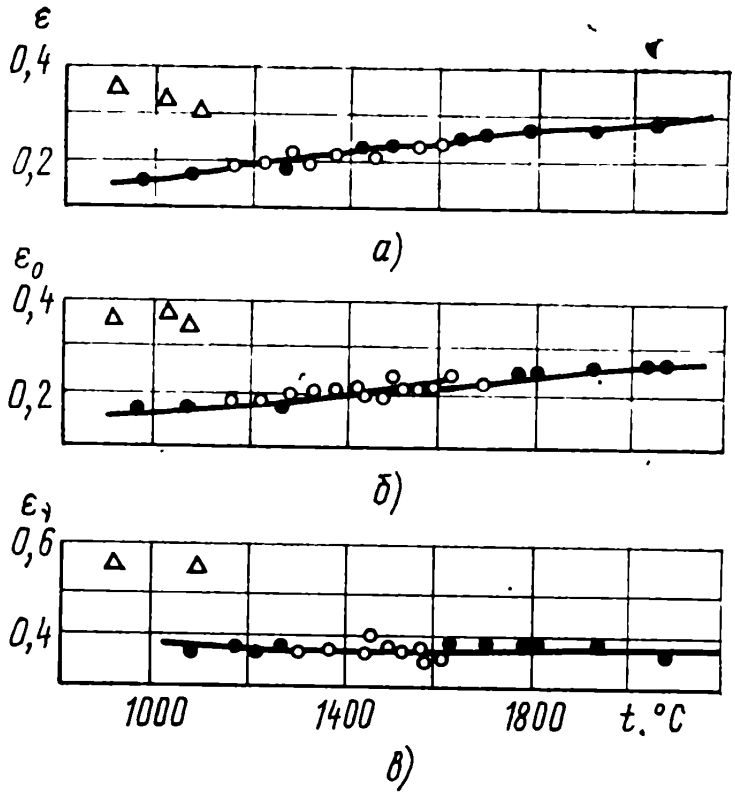


Рис. 4.3.3. Излучательные свойства молибдена в зависимости от температуры:
а **— интегральная полусферическая степень черноты,** ***б*** **— интегральная нормальная степень черноты,** ***в*** **— спектральная для λ=0,65 мкм степень черноты (○ — опыты в вакууме, ● — опыты в аргоне, △ — первоначальный нагрев)**

и интегральную степень черноты для нормального излучения

$$S_{T0} = \varepsilon_0 \int_0^\infty L_\nu \, d\nu. \tag{4.3.20}$$

Заметим, что из уравнения (4.3.4) для изотропного излучения следует

$$\varepsilon_{\nu,\vartheta}/\varepsilon_{\nu,0} = 1. \tag{4.3.21}$$

Однако для больших углов ϑ соотношение (4.3.21) не выполняется. На **рис. 4.3.3—4.3.6** приведены (по литератур-

ным данным) излучательные свойства молибдена, графита, ниобия и карбида ниобия в зависимости от температуры поверхности, длины волны, направления и поверхности.

Термодинамика позволяет установить существование светового давления (Бартоли, 1876). В самом деле, пусть между двумя абсолютно черными телами A и B **(рис. 4.3.7)** помещены поршни l_1 и l_2, выполняющие роль экранов; для определенности $T_1 > T_2$. Вынимая поршень l_2, заполним

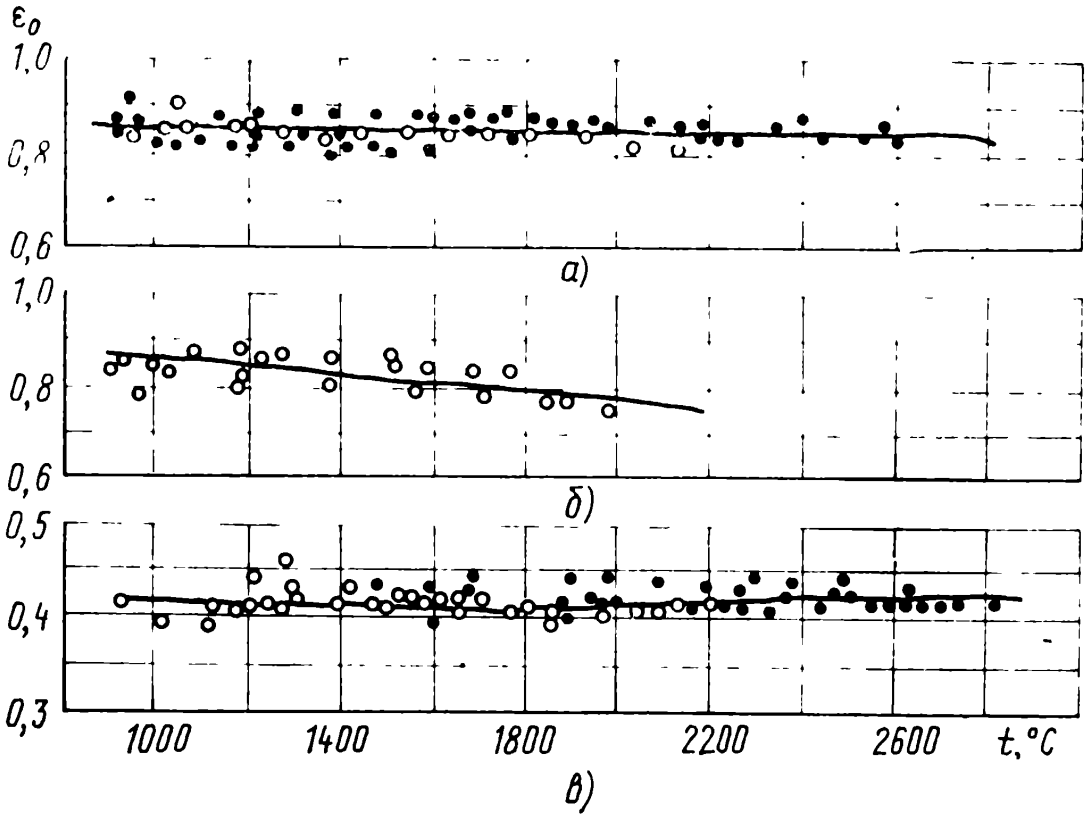


Рис. 4.3.4. Интегральная нормальная степень черноты в зависимости от температуры:

а — реакторный графит, *б* — электродный графит, *в* — карбид ниобия (○ — опыты в вакууме, ● — опыты в аргоне)

полость между телами A и B излучением тела B. Вставляя затем поршень l_2 на место, вынимая поршень l_1 и перемещая поршень l_2 в положение l_1, переведем часть лучистой энергии от тела B к телу A. Повторяя процедуру, можно переводить любое количество энергии от тела B к телу A, в результате чего нагревалось бы тело с более высокой первоначальной температурой. Если бы при этом не производилось работы против сил давления излучения, то это противоречило бы второму закону термодинамики. Давление света термодинамическими методами рассчитать невозможно. Его можно определить с помощью **тензора напряжений Максвелла:**

$$\| T_{ik} \| = \frac{1}{4\pi} \times$$

$$\times \left\| \begin{array}{lll} H_x^2 + E_x^2 - \frac{1}{2}(H^2 + E^2), & H_x H_y + E_x E_y, & \\ H_x H_y + E_x E_y, & H_y^2 + E_y^2 - \frac{1}{2}(H^2 + E^2), & \rightarrow \ldots \\ H_x H_z + E_x E_z, & H_y H_z + E_y E_z, & \end{array} \right.$$

$$\left. \begin{array}{l} H_x H_z + E_y E_z \\ \ldots \rightarrow \quad H_y H_z + E_y E_z \\ H_z^2 + E_z^2 - \frac{1}{2}(H^2 + E^2) \end{array} \right\| . \qquad (4.3.22)$$

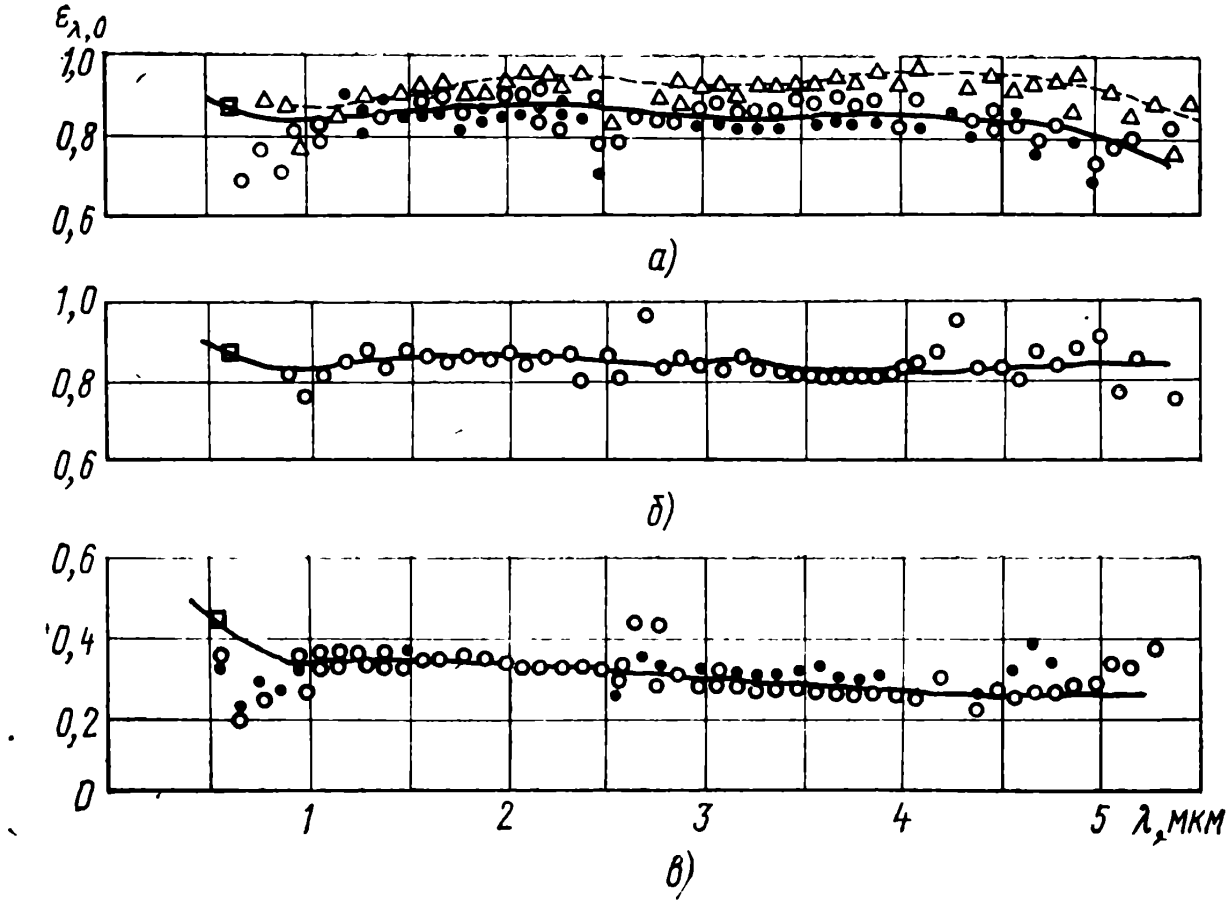


Рис. 4.3.5. Спектральная степень черноты в зависимости от длины волны:

а — реакторный графит (○ — метод эталонного источника, $T = 1584$°C, ● — метод интегрального излучения, $T = 1584$°C, Δ — $T = 2040$°C, □ — измерения оптическим пирометром); *б* — электродный графит (○ — измерение спектрометром, $T = 1188$°C, □ — измерения оптическим пирометром); *в* — карбид ниобия (○ — измерения спектрометром, $T = 1520$°C, ● — измерения спектрометром, $T = 2217$°C, □ — измерения оптическим пирометром)

Как и в гидродинамике,

$$p_R = -\frac{1}{3}(T_{xx}+T_{yy}+T_{zz}) = \frac{1}{3}\frac{1}{8\pi}(H^2+E^2) =$$

$$= \frac{u_R}{3}, \qquad (4.3.23)$$

поскольку $u_R = (8\pi)^{-1}(H^2+E^2)$ для вакуума есть плотность энергии электромагнитного поля, E и H — его электрическая и магнитная напряженности.

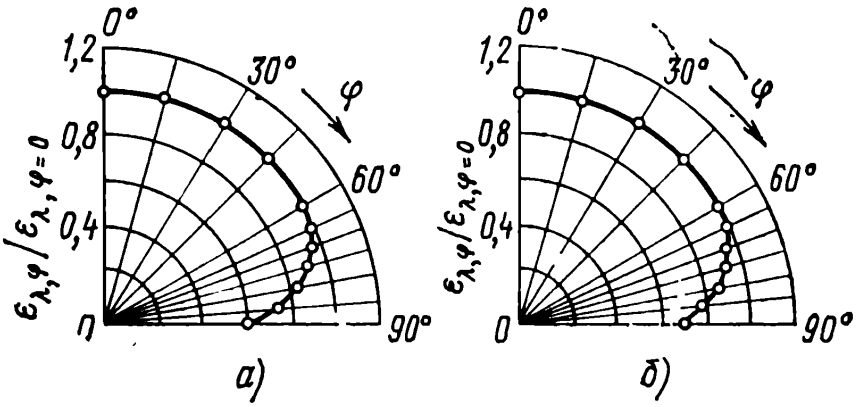


Рис. 4.3.6. Излучательные свойства графита в зависимости от направления к поверхности:
а — λ=0,655 мкм, T=1408°С; *б* — λ=0,655 мкм, T=1620°С

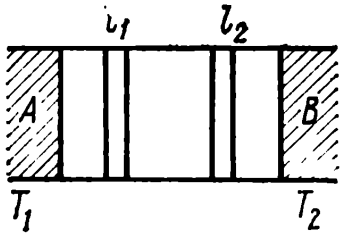


Рис. 4.3.7. Схема мысленного эксперимента по обнаружению светового давления

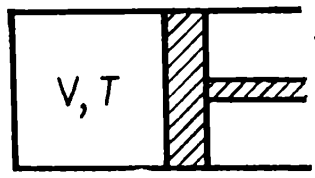


Рис. 4.3.8. Схема мысленного эксперимента по обнаружению закона Стефана — Больцмана

Пусть равновесное излучение заполняет некоторый цилиндр, в котором находится поршень **(рис. 4.3.8)** Тогда в соответствии с первым законом термодинамики

$$dQ = d(Vu_R) + p_R\,dV, \qquad (4.3.24)$$

здесь Vu_R — полная внутренняя энергия излучения, занимающего объем V, или

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{V}{T}du_R + \frac{u_R+p_R}{T}dV.$$

Условие полного дифференциала приводит к равенству (см. также гл. 2)

$$T\left(\frac{\mathrm{d}u_R}{\mathrm{d}T}\right)=T^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{p_R+u_R}{T}\right).$$

Если еще учесть, что $p_R = u_R/3$, то из уравнения получим

$$T\frac{\mathrm{d}u_R}{\mathrm{d}T}=4u_R \qquad (4.3.25)$$

или

$$u_R=\sigma' T^4,\quad \sigma'=4\sigma_{\text{СБ}}/c. \qquad (4.3.26)$$

Уравнение (4.3.26), связывающее плотность энергии равновесного излучения с температурой, носит название **закона Стефана — Больцмана.** Методами статистической физики, а также экспериментально найдено, что постоянная $\sigma' = 7{,}56\cdot10^{-18}$ Вт/(К$^4\cdot$м^2).

Термодинамическими методами можно установить и зависимость длины волны, соответствующей максимуму спектральной плотности энергетической яркости, от температуры:

$$\lambda_{\max}T = \text{const}\ (\text{const} = 2{,}898\cdot10^{-3}\ \text{м}\cdot\text{К}). \qquad (4.3.27)$$

Соотношение (4.3.27), утверждающее, что *максимум спектральной плотности энергетической яркости равновесного излучения с увеличением температуры смещается в сторону более коротких волн*, носит название **закона смещения Вина.**

Формула (4.3.27) может быть легко выведена и из уравнения Планка (4.2.18), если продифференцировать его правую часть и приравнять нулю полученное выражение.

§ 4.4. Уравнение переноса излучения

Выведем уравнение переноса излучения, описывающее изменение спектральной плотности энергетической яркости во времени и в пространстве. Рассмотрим процесс распространения излучения частоты ν в единичном интервале частот и некотором направлении Ω. Для этого выделим в среде элементарный цилиндр с площадью основания, равной $\mathrm{d}S$, и образующей длиной $\mathrm{d}l$; образующая цилиндра параллельна вектору Ω **(рис. 4.4.1).** Изменение спектральной плотности энергетической яркости излучения при переходе от основа-

ния с координатой l к основанию с координатой $l + \mathrm{d}l$ может быть найдено из соотношения

$$\mathrm{d}L_\nu = \frac{\partial L_\nu}{\partial t}\frac{\mathrm{d}l}{c_\nu} + \frac{\partial L_\nu}{\partial l}\mathrm{d}l, \qquad (4.4.1)$$

где $c_\nu = c_0/n_\nu$ — скорость распространения фотонов частоты ν в среде. Изменение L_ν на единичной длине

$$\frac{\mathrm{d}L_\nu}{\mathrm{d}l} = \frac{1}{c_\nu}\frac{\partial L_\nu}{\partial t} + \Omega \cdot \mathrm{grad}\, L_\nu. \qquad (4.4.2)$$

С другой стороны, это изменение L_ν излучения связано с физическими процессами:

а) спонтанного излучения

$$(\mathrm{d}L_\nu/\mathrm{d}l)_{\text{сп}} = j_\nu; \qquad (4.4.3)$$

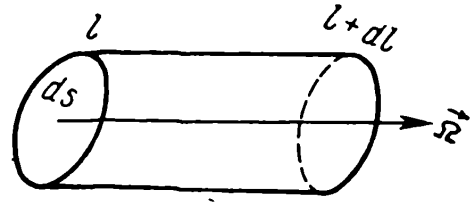


Рис. 4.4.1. Элементарный цилиндр с образующей, параллельной направлению распространения излучения

б) ослабления лучистого потока из-за рассеяния и поглощения. Если обозначить $k_\nu = \alpha_\nu + \beta_\nu$, то

$$(\mathrm{d}L_\nu/\mathrm{d}l)_{\text{осл}} = -k_\nu L_\nu(\Omega); \qquad (4.4.4)$$

в) усиление лучистого потока за счет попадания фотонов в единичный телесный угол около направления Ω в результате процесса рассеяния:

$$\left(\frac{\mathrm{d}L_\nu}{\mathrm{d}l}\right)_{\text{ус}} = \beta_\nu \int L_\nu(\Omega')\,\gamma_\nu(\Omega, \Omega')\,\mathrm{d}\Omega'. \qquad (4.4.5)$$

Введем $\gamma_\nu = \gamma_\nu(\mathbf{r}, t, \nu, \Omega, \Omega')$ — *спектральную индикатрису рассеяния*, представляющую собой долю рассеянной лучистой энергии, попадающей за единичное время в единичный телесный угол около направления Ω из-за рассеяния фотонов, первоначально движущихся вдоль вектора Ω'. Для спектральной индикатрисы рассеяния можно написать условие нормировки:

$$\int \gamma_\nu(\Omega, \Omega')\,\mathrm{d}\Omega = 1; \qquad (4.4.6)$$

г) усиления лучистого потока в результате процесса вынужденного испускания

$$(\mathrm{d}L_\nu/\mathrm{d}l)_{\text{в.исп}} = \alpha_\nu L_\nu\, \mathrm{e}^{-h\nu/(kT)}. \qquad (4.4.7)$$

При записи соотношения (4.4.7) использовано уравнение (4.2.23), которое справедливо вблизи состояния термодинамического равновесия

Итак, **кинетическое уравнение переноса излучения** может быть записано в виде

$$\frac{1}{c_\nu}\frac{\partial L_\nu}{\partial t}+\Omega\cdot\operatorname{grad} I_\nu = j_\nu+\alpha_\nu L_\nu e^{-h\nu/(kT)} -$$

$$-k_\nu L_\nu+\beta_\nu\int L_\nu(\Omega')\,\gamma_\nu(\Omega,\Omega')\,d\Omega'. \qquad (4.4.8)$$

Второй и третий члены интегродифференциального уравнения (4.4.8) можно объединить, если ввести спектральный коэффициент ослабления

$$k'_\nu=\alpha'_\nu+\beta_\nu=\alpha_\nu(1-e^{h\nu/(kT)})+\beta_\nu. \qquad (4.4.9)$$

Тем самым устанавливается физический смысл спектрального коэффициента поглощения, который был определен уравнением (4.2.3). Вынужденное испускание можно рассматривать как некоторое уменьшение поглощения: после захвата атомом фотонов происходит испускание фотонов той же энергии в том же направлении. Таким образом,

$$\frac{1}{c_\nu}\frac{\partial L_\nu}{\partial t}+\Omega\cdot\operatorname{grad} L_\nu=$$

$$=j_\nu-k'_\nu L_\nu+\beta_\nu\int L_\nu(\Omega')\,\gamma_\nu(\Omega,\Omega')\,d\Omega'. \qquad (4.4.10)$$

Нетрудно записать уравнение (4.4.10) через функцию распределения фотонов. Для этого следует воспользоваться уравнением (4.1.5):

$$\frac{\partial f}{\partial t}+c_\nu\,\Omega\cdot\operatorname{grad} f=\frac{j_\nu}{h_\nu}-k'_\nu c_\nu f+$$

$$+\beta_\nu c_\nu\int f(\Omega')\,\gamma_\nu(\Omega,\Omega')\,d\Omega'. \qquad (4.4.11)$$

Сформулируем начальные и граничные условия для уравнения переноса излучения (4.4.10). В начальный момент времени необходимо знать поле спектральной плотности энергетической яркости:

$$L_\nu(\mathbf{r},t,\nu,\Omega)\,|_{t=0}=\varphi_1(\mathbf{r},\nu,\Omega). \qquad (4.4.12)$$

Введем следующие обозначения:

$L_{\nu,-n}(\mathbf{M},\Omega,t,\nu)$ — спектральная плотность энергетической яркости излучения, исходящего от граничной поверхности с координатами **M**; **n** — внешняя нормаль по отношению к полю излучения **(рис. 4.4.2);**

ε_ν $(\mathbf{M}, \Omega, \nu, t)$ — спектральная степень черноты поверхности;

$L_{T,\nu}$ $(\mathbf{M}, T, \nu) = n_\nu^2 L^0_{T,\nu} = n_\nu^2 \frac{2h\nu^3}{c_0^3} (e^{h\nu/(kT)} - 1)$ — спектральная плотность энергетической яркости абсолютно черной поверхности, для которой спектральный показатель преломления n_ν;

$L_{\nu,+n}$ $(\mathbf{M}, \Omega', \nu, t)$ — спектральная плотность энергетической яркости излучения, падающего на выделенный элемент поверхности;

s_ν $(\mathbf{M}, \Omega', \tau, \nu)$ — спектральный коэффициент отражения лучистого потока частоты ν в момент времени τ для элемента граничной поверхности $\mathbf{M}$ и направления Ω'.

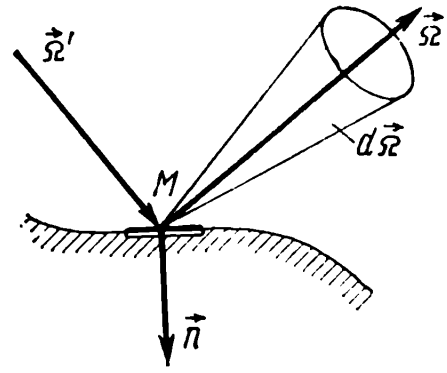


Рис. 4.4.2. Схема взаимодействия излучения с криволинейной поверхностью

Спектральный коэффициент отражения выделяет количество лучистого потока энергии, отраженного от элемента поверхности. Наконец, введем еще *индикатрису отражения* p_ν $(\mathbf{M}, \Omega, \Omega', \tau, \nu)$ так, чтобы произведение $L_{\nu,+n}(\mathbf{M}, \Omega') \times \cos(\Omega', \mathbf{n})\, s_\nu(\mathbf{M}, \Omega')\, p_\nu(\mathbf{M}, \Omega, \Omega') \times d\Omega'$ представляло собой количество лучистой энергии, заключенной в единичном интервале частот в единичном телесном угле около направления Ω и проходящей в единичное время через единичную площадку, расположенную перпендикулярно направлению Ω, $d\Omega$, в результате отражения от поверхности фотонов, первоначально двигающихся в телесном угле Ω', $d\Omega'$. Очевидно, индикатриса отражения обладает следующим свойством замыкаемости:

$$\int_{2\pi} p_\nu(\Omega', \Omega) |\cos(\Omega, n)| \, d\Omega = 1. \qquad (4.4.13)$$

Тогда уравнение баланса энергии для непрозрачной поверхности запишем так:

$$L_{\nu,-n}(\mathbf{M}, \Omega) = \varepsilon_\nu(\Omega, \mathbf{M}) L_{T,\nu}(\mathbf{M}) + \int_{(2\pi,+n)} L_{\nu,+n}(\mathbf{M}, \Omega') \cos(\widehat{\Omega', \mathbf{n}})\, s_\nu(\mathbf{M}, \Omega') \times p_\nu(\mathbf{M}, \Omega, \Omega')\, d\Omega'. \qquad (4.4.14)$$

Уравнение (4.4.14) представляет собой необходимое граничное условие для выделения однозначного решения уравнения лучистого переноса (4.4.10).

§ 4.5. Некоторые приближенные методы описания поля излучения

Уравнение лучистого переноса энергии (4.4.10) является интегродифференциальным. Найти его решение для практически интересных задач чрезвычайно сложно, даже если использовать современные ЭВМ. Поэтому на практике часто используют приближенные методы описания поля излучения; к изложению некоторых из них мы сейчас и переходим.

Приближение «вперед—назад» (метод Шустера—Шварцшильда). Впервые метод был применен к исследованию процессов радиационного переноса в плотных слоях атмосферы. Идея метода заключается в представлении вектора потока излучения в виде разности двух встречных потоков. Введем в излучающей среде координатную ось и рассмотрим процесс переноса излучения в положительном и отрицательном направлениях оси x_i. С этой целью введем следующие обозначения:

$$S_{\pm x_i} = \int_{\nu=0}^{\infty} d\nu \int_{(2\pi, \pm x_i)} L_\nu(\Omega) \,|\cos(\Omega, \mathbf{x}_i)|\, d\Omega. \quad (4.5.1)$$

Очевидно, S_{+x_i} и S_{-x_i} — это полусферические плотности потоков излучения, проходящего соответственно в положительном и отрицательном направлениях оси x_i. Далее,

$$m^*_{\pm x_i} = \frac{\int_0^{\infty} d\nu \int_{(2\pi, \pm x_i)} \frac{\partial L_\nu(\Omega)}{\partial \Omega} d\Omega}{\int_0^{\infty} d\nu \int_{(2\pi, \pm x_i)} \frac{\partial L_\nu(\Omega)}{\partial x_i} |\cos(\Omega, x_i)|\, d\Omega} \quad (4.5.2)$$

— коэффициенты, учитывающие изменение спектральной плотности энергетической яркости излучения по различным направлениям для всех частот в телесных углах

$$(2\pi, +x_i), \quad (2\pi, -x_i);$$

$$m_{\pm x_i} = \frac{\int_0^\infty d\nu \int_{(2\pi, \pm x_i)} L_\nu(\Omega)\, d\Omega}{\int_0^\infty d\nu \int_{(2\pi, \pm x_i)} L_\nu(\Omega) |\cos(\Omega, x_i)|\, d\Omega} \quad (4.5.3)$$

— коэффициенты, учитывающие распределение спектральной плотности энергетической яркости по частотам и направлениям;

$$c_{\pm x_i} = \frac{\int_0^\infty d\nu \int_{(2\pi, \pm x_i)} L_\nu(\Omega, d\Omega)}{\int_0^\infty \frac{d\nu}{c_\nu} \int_{(2\pi, \pm x_i)} L_\nu(\Omega)\, d\Omega} \quad (4.5.4)$$

— средние по всем частотам скорости распространения излучения в положительном $+x_i$ и отрицательном $-x_i$ направлениях оси x_i;

$$\alpha'_{\pm x_i} = \frac{\int_0^\infty \alpha'_\nu d\nu \int_{(2\pi, \pm x_i)} L_\nu(\Omega)\, d\Omega}{\int_0^\infty d\nu \int_{(2\pi, \pm x_i)} L_\nu(\Omega)\, d\Omega}, \quad (4.5.5)$$

$$\beta_{\pm x_i} = \frac{\int_0^\infty \beta_\nu d\nu \int_{(2\pi, \pm x_i)} L_\nu(\Omega)\, d\Omega}{\int_0^\infty d\nu \int_{(2\pi, \pm x_i)} L_\nu(\Omega)\, d\Omega} \quad (4.5.6)$$

— средние по всем частотам соответственно коэффициенты эффективного поглощения α' и рассеяния β в направлениях $+x_i$ и $-x_i$;

$$\delta_{\pm x_i} = \frac{\int_0^\infty \beta_\nu d\nu \int_{(2\pi, \mp x_i)} d\Omega \int_{(2\pi, \pm x_i)} L_\nu(\Omega')\, \gamma_\nu(\Omega, \Omega')\, d\Omega'}{\int_0^\infty \beta_\nu d\nu \int_{(2\pi, +x_i)} L_\nu(\Omega')\, d\Omega'} \quad (4.5.7)$$

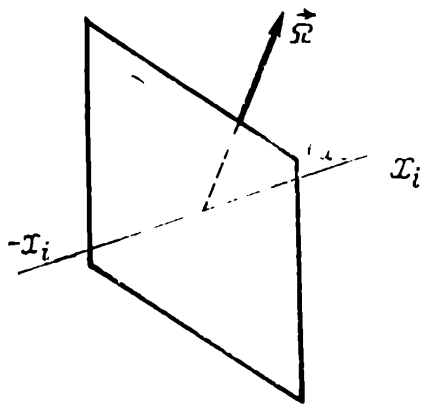


Рис. 4.5.1. Схема вычисления коэффициентов δ, характеризующих распространение излучения в приближении Андрианова

— усредненные по всем частотам коэффициенты, учитывающие поступление лучистой энергии в результате процесса рассеяния из правой полусферы в левую (δ_{+x_i}) и из левой — в правую (δ_{-x_i}) **(рис. 4.5.1).**

Проинтегрируем теперь уравнение переноса (4.4.10) по всем частотам от 0 до ∞ и в пределах полусферического телесного угла, когда вектор спектральной плотности энергетической яркости направлен в правую полусферу (π, $+x_i$). Используя обозначения (4.5.1)—(4.5.7), получим

$$m^*_{+x_i}\frac{\partial S_{+x_i}}{\partial x_i}+\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{m_{+x_i}S_{+x_i}}{c_{+x_i}}\right)=$$

$$=2\pi j+\alpha'_{+x_i}m_{+x_i}S_{+x_i}-\beta_{+x_i}m_{+x_i}S_{+x_i}+$$

$$+\delta_{-x_i}\beta_{-x_i}m_{-x_i}S_{-x_i}+$$

$$+\int_0^\infty \beta_\nu\,d\nu\int_{(2\pi,+x_i)}d\Omega\int_{(2\pi,+x_i)}L_\nu(\Omega')\,\gamma_\nu(\Omega,\Omega')\,d\Omega'. \qquad (4.5.8)$$

Но, как можно видеть,

$$\int_0^\infty \beta_\nu\,d\nu\int_{(2\pi,+x_i)}d\Omega\int_{(2\pi,+x_i)}L_\nu(\Omega')\,\gamma_\nu(\Omega,\Omega')\,d\Omega'-$$

$$-\beta_{+x_i}m_{+x_i}S_{+x_i}=-\delta_{+x_i}\beta_{+x_i}m_{+x_i}S_{+x_i}. \qquad (4.5.9)$$

Следовательно,

$$m^*_{+x_i}\frac{\partial S_{+x_i}}{\partial x_i}+\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{m_{+x_i}S_{+x_i}}{c_{+x_i}}\right)=$$

$$=2\pi j-(\alpha'_{+x_i}+\beta_{+x_i}\delta_{+x_i})m_{+x_i}S_{+x_i}+$$

$$+\delta_{-x_i}\beta_{-x_i}m_{-x_i}S_{-x_i}. \qquad (4.5.10)$$

Аналогичное уравнение переноса можно написать и для левой полусферы:

$$m^*_{-x_i}\frac{\partial S_{-x_i}}{\partial x_i}+\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{m_{-x_i}S_{-x_i}}{c_{-x_i}}\right)=$$
$$=2\pi j-(\alpha'_{-x_i}+\beta_{-x_i}\delta_{-x_i})\,m_{-x_i}S_{-x_i}+$$
$$+\delta_{-x_i}\beta_{-x_i}m_{-x_i}S_{-x_i}. \qquad (4.5.11)$$

Система уравнений (4.5.10), (4.5.11), представляющая собой обобщение известного дифференциально-разностного приближения Шустера—Шварцшильда на случай селективного излучения при произвольных индикатрисах рассеяния, была получена В. Н. Андриановым [20]. Пусть теперь выполняются следующие допущения:

а) процесс распространения излучения является стационарным;

б) угловые распределения L (Ω) в каждой из двух полусфер считаем изотропными (рис. 4.5.2.);

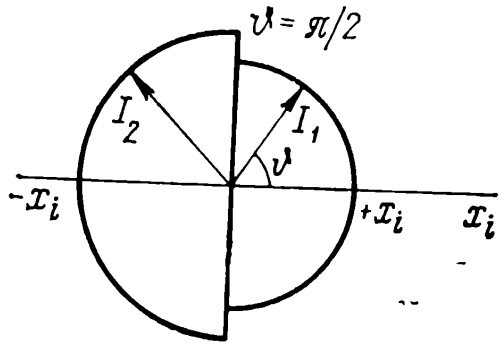


Рис. 4.5.2. Схема распределения излучения в приближении Шустера — Шварцильда

в) процессом рассеяния пренебрегаем.

Тогда из уравнений (4.5.10) и (4.5.11) получаем **уравнения переноса излучения в форме Шустера—Шварцшильда:**

$$\frac{1}{2}\frac{dL_1}{dx}=\alpha'(L_p-L_1), \qquad (4.5.12)$$

$$-\frac{1}{2}\frac{dL_2}{dx}=\alpha'(L_p-L_2). \qquad (4.5.13)$$

В уравнениях (4.5.12), (4.5.13) L_1, L_2 — энергетические яркости излучения «вперед» и «назад», множитель 1/2 появляется после усреднения $\cos\nu$ по всем значениям угла ν: $<\cos\vartheta>=\pm 1/2$. При записи уравнений использовано также соотношение (4.2.23).

Пусть внешняя (по отношению к полю излучения) нормаль на поверхности тела совпадает с направлением оси x_i. Нетрудно написать в этом случае граничные условия для системы уравнений (4.5.10), (4.5.11). Действительно, инте-

грируя уравнение (4.4.14) по всем частотам и телесным углам, лежащим в соответствующих полусферах, получим:

$$S_{-x_i}(\mathbf{M}) = \varepsilon(\mathbf{M})\, S_{\mathrm{T}}(\mathbf{M}) + s(\mathbf{M})\, S_{+x_i}(\mathbf{M}), \qquad (4.5.14)$$

$$S_{+x_i}(\mathbf{M}) = \varepsilon(\mathbf{M})\, S_{\mathrm{T}}(\mathbf{M}) + s(\mathbf{M})\, S_{-x_i}(\mathbf{M}). \qquad (4.5.15)$$

В уравнениях (4.5.14), (4.5.15) $s(\mathbf{M})$ — коэффициент отражения поверхности в граничной точке:

$$s(\mathbf{M}) = \frac{\int_0^\infty d\nu \int_{(2\pi,+x_i)} L_{\nu,+x_i}(\mathbf{M}, \boldsymbol{\Omega}') \cos(\boldsymbol{\Omega}', \mathbf{x}_i)) s_\nu(\mathbf{M}, \boldsymbol{\Omega}')\, d\boldsymbol{\Omega}'}{\int_0^\infty d\nu \int_{(2\pi,+x_i)} L_{\nu,+x_i}(\mathbf{M}, \boldsymbol{\Omega}') \cos(\boldsymbol{\Omega}', \mathbf{x}_i)\, d\boldsymbol{\Omega}'}. \qquad (4.5.16)$$

Диффузионное приближение. Дальнейшее развитие дифференциальных методов расчета процесса переноса излучения привело к созданию диффузионного приближения (В. А. Фок, С. Росселанд). В рамках указанного приближения можно показать, что связь вектора лучистого потока энергии $\mathbf{q}_R$ с полной объемной плотностью энергии излучения аналогична известному соотношению между диффузионным потоком и градиентом концентрации. Далее сформулирован метод расчета поля излучения в рамках диффузионного приближения с учетом селективности излучения и произвольной формы индикатрис рассеяния [20].

Проинтегрируем уравнение переноса излучения (4.4.10) по всем частотам ν от 0 до ∞ и всевозможным направлениям вектора направления распространения излучения $\boldsymbol{\Omega}$. В результате получим **уравнение энергии для полного излучения**

$$\operatorname{div} \mathbf{q}_R + \frac{\partial u_R}{\partial t} = 4\pi j - \alpha' c u_R. \qquad (4.5.17)$$

В уравнении (4.5.17) вектор плотности потока излучения

$$\mathbf{q}_R = \int_0^\infty d\nu \int_{4\pi} L_\nu(\boldsymbol{\Omega})\, \boldsymbol{\Omega} d\boldsymbol{\Omega},$$

объемная плотность излучения

$$u_R = \int_0^\infty \frac{d\nu}{c_\nu} \int_{4\pi} L_\nu(\Omega)\, d\Omega,$$

j — объемная плотность спонтанного излучения. Для теплового излучения в равновесных условиях (см. (4.3.1)

$$j = \int_0^\infty j_\nu\, d\nu = \frac{\alpha'_T}{\pi} n^2 \sigma_0 T^4.$$

Далее, средняя по частотам скорость распространения излучения в данной точке

$$c = \frac{\int_0^\infty d\nu \int_{4\pi} L_\nu(\Omega)\, d\Omega}{\int_0^\infty \frac{d\nu}{c_\nu} \int_{4\pi} L_\nu(\Omega)\, d\Omega},$$

осредненный по всем частотам эффективный коэффициент поглощения

$$\alpha' = \frac{\int_0^\infty \alpha'_\nu\, d\nu \int_{4\pi} L_\nu(\Omega)\, d\Omega}{\int_0^\infty d\nu \int_{4\pi} L_\nu(\Omega)\, d\Omega}.$$

Как и следовало ожидать, при интегрировании (4.4.10) по всевозможным направлениям вектора Ω исчезают члены, связанные с рассеянием лучистой энергии. Найдем теперь явное выражение для составляющих вектора плотности потока лучистой энергии $\mathbf{q}_R$:

$$q_{Ri} = \int_0^\infty d\nu \int_{4\pi} L_\nu(\Omega) \cos(\Omega, \mathbf{x}_i)\, d\Omega. \qquad (4.5.18)$$

С этой целью умножим почленно уравнение переноса излучения на $\cos(\Omega, \mathbf{x}_i)$ и проинтегрируем по всем значениям частоты ν и всевозможным ориентациям вектора Ω. Имеем

$$\int_0^\infty d\nu \int_{4\pi} \frac{\partial L_\nu(\Omega)}{\partial \Omega} \cos(\Omega, \mathbf{x}_i)\, d\Omega + \int_0^\infty \frac{d\nu}{c_\nu} \int_{4\pi} \frac{\partial L_\nu(\Omega)}{\partial t} \times$$

$$\times \cos(\Omega, \mathbf{x}_i)\, d\Omega = -\int_0^\infty k'_\nu\, d\nu \int_{4\pi} L_\nu(\Omega) \cos(\Omega, \mathbf{x}_i)\, d\Omega +$$

$$+ \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty \beta_\nu\, d\nu \int_{4\pi} \cos(\Omega, \mathbf{x}_i)\, d\Omega \int_{4\pi} L_\nu(\Omega')\, \gamma_\nu(\Omega, \Omega')\, d\Omega'. \quad (4.5.19)$$

После интегрирования обратился в нуль (в силу нечетности на интервале 0, π функции $\cos(\Omega, \mathbf{x}_i)$ член, связанный со спонтанным излучением. После простых преобразований, возвращаясь к векторной форме, получим

$$\mathbf{q}_R = -\mathrm{L}_{эф} \cdot \mathrm{grad}\,(cu_R) - \tau \cdot \frac{\partial \mathbf{q}_R}{\partial t}, \quad (4.5.20)$$

где $\mathrm{L}_{эф}$ — *тензор эффективной длины свободного пробега фотонов*. Его компоненты

$$L_{ik} =$$

$$= \begin{cases} \dfrac{\int_0^\infty d\nu \int_{4\pi} L_\nu(\Omega) \cos(\Omega, \mathbf{x}_i)\, d\Omega \int_0^\infty d\nu \int_{4\pi} \dfrac{\partial L_\nu(\Omega)}{\partial \Omega} \cos(\Omega, \mathbf{x}_i)\, d\Omega}{\int_0^\infty (\alpha'_\nu + \delta_{\nu,i}\beta_\nu) d\nu \int_{4\pi} L_\nu(\Omega) \cos(\Omega, \mathbf{x}_i)\, d\Omega \int_0^\infty d\nu \int_{4\pi} \dfrac{\partial L_\nu(\Omega)}{\partial x_i}\, d\Omega}, & i = k, \\ 0, & i \neq k; \end{cases}$$

компоненты тензора времени свободного пробега фотонов τ

$$\tau_{ik} =$$

$$= \begin{cases} \dfrac{\int_0^\infty d\nu \int_{4\pi} L_\nu(\Omega) \cos(\Omega, \mathbf{x}_i)\, d\Omega \int_0^\infty \dfrac{d\nu}{c_\nu} \int_{4\pi} \dfrac{\partial L_\nu(\Omega)}{\partial t} \cos(\Omega, \mathbf{x}_i)\, d\Omega}{\int_0^\infty (\alpha'_\nu + \delta_{\nu,i}\beta_\nu)\, d\nu \int_{4\pi} L_\nu(\Omega) \cos(\Omega, \mathbf{x}_i)\, d\Omega \int_0^\infty d\nu \int_{4\pi} \dfrac{\partial L_\nu(\Omega)}{\partial t} \times \cos(\Omega, \mathbf{x}_i)\, d\Omega}, & i = k, \\ 0, & i \neq k. \end{cases}$$

Коэффициенты $\delta_{\nu,i}$ учитывают вид индикатрисы рассеяния:

$$\delta_{\nu,i} = 1 - \frac{1}{4\pi} \frac{\int\limits_{4\pi} \cos(\Omega, \mathbf{x}_i)\, d\Omega \int\limits_{4\pi} L_\nu(\Omega')\gamma_\nu(\Omega, \Omega')\, d\Omega'}{\int\limits_{4\pi} L_\nu(\Omega) \cos(\Omega, \mathbf{x}_i)\, d\Omega}$$

$$(i = 1, 2, 3). \qquad (4.5.21)$$

Нетрудно убедиться в том, что для симметричных индикатрис рассеяния, удовлетворяющих условию $\gamma_\nu(\Omega, \Omega_i') = \gamma_\nu(\vartheta)$, для всех значений i коэффициенты $\delta_{\nu,i}$ равны между собой:

$$\delta_{\nu,i} = \delta_\nu. \qquad (4.5.22)$$

Действительно, пусть система координат x_1', x_2', x_3' выбрана так, что направление падающего луча Ω' совпадает с направлением x_3', положение остальных осей произвольно **(рис. 4.5.3)**:

$$\vartheta = (\widehat{\Omega', \Omega}) = (\widehat{\Omega, \mathbf{x}_3'}).$$

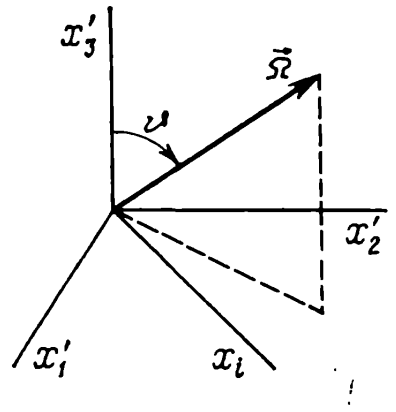


Рис. 4.5.3. Система координат x_1', x_2', x_3' и направление распространения излучения

Рассматривая скалярное произведение единичных векторов Ω и $\mathbf{x}_i$, найдем, что

$$\cos(\widehat{\Omega, \mathbf{x}_i}) = \cos(\widehat{\Omega, \mathbf{x}_1'}) \cos(\widehat{\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_1'}) + \cos(\widehat{\Omega_i, \mathbf{x}_2'}) \cos(\widehat{\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_2'}) + \cos(\widehat{\Omega, \mathbf{x}_3'}) \cos(\widehat{\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_3'}).$$

Заметим, что

$$\int\limits_{4\pi} \gamma_\nu(\Omega', \Omega) \cos(\widehat{\Omega, \mathbf{x}_i})\, d\Omega = \cos(\widehat{\mathbf{x}_i, \Omega'}) \int\limits_{4\pi} \gamma_\nu(\Omega, \Omega') \times \cos(\widehat{\Omega, \Omega'})\, d\Omega = 2\pi \cos(\widehat{\mathbf{x}_i, \Omega'}) \int\limits_0^\pi \gamma_\nu(\vartheta) \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta, \qquad (4.5.23)$$

поскольку из-за осесимметричности индикатрисы рассеяния

$$\int\limits_{4\pi} \gamma_\nu(\Omega, \mathbf{x}_1') \cos(\widehat{\Omega, \mathbf{x}_1'})\, d\Omega = \int\limits_{4\pi} \gamma_\nu(\Omega, \mathbf{x}_1') \cos(\widehat{\Omega, \mathbf{x}_2'})\, d\Omega = 0.$$

Используя уравнение (4.5.23), получим

$$\delta_\nu = 1 - 1/4 \int_0^\pi \gamma_\nu(\vartheta) \sin 2\vartheta d\vartheta. \qquad (4.5.24)$$

Для осесимметричных индикатрис рассеяния выражения для компонент L, τ несколько упрощаются:

$$L_{ik} =$$

$$\mathrm{L}_{ik} = \begin{cases} \dfrac{\int_0^\infty d\nu \int_{4\pi} L_\nu(\Omega)\cos(\Omega, \widehat{x_i})\, d\Omega \int_0^\infty d\nu \int_{4\pi} \dfrac{\partial L_\nu(\Omega)}{\partial \Omega} \cos(\Omega, \widehat{x_i})\, d\Omega}{}, & i = k, \\ \int_0^\infty k'_\nu\, d\nu \int_{4\pi} L_\nu(\Omega) \cos(\Omega, \widehat{x_i})\, d\Omega \int_0^\infty d\nu \int_{4\pi} \dfrac{\partial L_\nu(\Omega)}{\partial x_i} d\Omega & \\ 0, & i \neq k, \end{cases}$$

$$\tau_{ik} =$$

$$\tau_{ik} = \begin{cases} \dfrac{\int_0^\infty d\nu \int_{4\pi} L_\nu(\Omega)\cos(\Omega, \widehat{x_i})\, d\Omega \int_0^\infty \dfrac{d\nu}{c_\nu} \int_{4\pi} \dfrac{\partial L_\nu(\Omega)}{\partial t} \cos(\Omega, \widehat{x_i})\, d\Omega}{}, & i = k, \\ \int_0^\infty k'_\nu d\nu \int_{4\pi} L_\nu(\Omega)\cos(\Omega, \widehat{x_i})\, d\Omega \int_0^\infty d\nu \int_{4\pi} \dfrac{\partial L_\nu(\Omega)}{\partial t} \cos(\Omega, \widehat{x_i})\, d\Omega & \\ 0, & i \neq k. \end{cases}$$

Здесь $k'_\nu = \alpha'_\nu + \delta_\nu \beta_\nu$ — коэффициент ослабления среды. Для серой среды, для которой, по определению, $k'_\nu = k' = \mathrm{const}$, $c_\nu = c = \mathrm{const}$, выражения для компонент тензора L, τ еще более упрощаются:

$$L_{ik} = \begin{cases} \dfrac{\dfrac{1}{k'} \int_0^\infty d\nu \int_{4\pi} \dfrac{\partial L_\nu(\Omega)}{\partial \Omega} \cos(\Omega, x_i)\, d\Omega}{\int_0^\infty d\nu \int_{4\pi} \dfrac{\partial L_\nu(\Omega)}{\partial x_i} d\Omega}, & i = k, \\ 0, & i \neq k. \end{cases} \qquad (4.5.25)$$

Тензор τ в этом случае вырождается в скаляр:

$$\tau = 1/(ck'). \qquad (4.5.26)$$

Для стационарных процессов, а также для большинства реальных процессов нестационарным членом в уравнении (4.5.20) можно пренебречь и, следовательно, в этом случае

$$\mathbf{q}_K = -\mathrm{L}_{эф} \cdot \mathrm{grad}\, cu_K. \qquad (4.5.27)$$

Уравнения (4.5.17), (4.5.20) образуют систему дифференциальных уравнений диффузионного приближения. Получим граничные условия для этой системы уравнений. Для этого умножим почленно уравнения (4.4.14) на $|\cos(\Omega, \widehat{\mathbf{n}})|$ и проинтегрируем по всем частотам ν от 0 до ∞ и всевозможным направлениям вектора Ω в пределах телесного угла $(2\pi, \widehat{-\mathbf{n}})$. Получим

$$\int_0^\infty d\nu \int_{(2\pi, -n)} L_{\nu, -n}(\mathbf{M}, \Omega) |\cos(\Omega, \mathbf{n})| \, d\Omega =$$

$$= \int_0^\infty L_{T,\nu}(\mathbf{M})\, d\nu \int_{(2\pi, -n)} \varepsilon_\nu(\mathbf{M}, \Omega) |\cos(\Omega, \mathbf{n})| \, d\Omega +$$

$$+ \int_0^\infty d\nu \int_{(2\pi, +n)} L_{\nu, +n}(\mathbf{M}, \Omega') \cos(\Omega', \mathbf{n})\, s_\nu(\mathbf{M}, \Omega')\, d\Omega'. \qquad (4.5.28)$$

При записи уравнений (4.5.28) использовано еще условие нормировки для индикатрисы отражения (4.4.13). Уравнение (4.5.28) устанавливает связь между полусферическими потоками на граничной поверхности:

$$S_э(\mathbf{M}) = \varepsilon(\mathbf{M})\, S_T(\mathbf{M}) + s(\mathbf{M})\, S_n(\mathbf{M}). \qquad (4.5.29)$$

Здесь $S_э(\mathbf{M}) = \int_0^\infty d\nu \int_{(2\pi, -n)} L_{\nu, -n}(\mathbf{M}, \Omega) |\cos(\Omega, \mathbf{n})| \, d\Omega$ —

— *энергетическая светимость поверхности*,

$$\varepsilon(\mathbf{M}) = \frac{\int_0^\infty S_{T,\nu}(\mathbf{M})\, d\nu \int_{(2\pi, -n)} \varepsilon^{(\nu)}(\mathbf{M}, \Omega) (\cos(\Omega, \mathbf{n}) | \, d\Omega}{\pi \int_0^\infty M_{T,\nu}(\mathbf{M})\, d\nu}$$

— интегральная полусферическая степень черноты граничной поверхности в точке $\mathbf{M}$; $S_T(\mathbf{M}) = L_T \pi = n^2 \sigma_0 T^4(\mathbf{M})$ —

поверхностная плотность потока энергии равновесного черного излучения (см. (4.3.9));

$$s(\mathbf{M}) = \frac{\int_0^\infty d\nu \int_{(2\pi,\,+n)} L_{\nu,\,+n}(\mathbf{M}, \boldsymbol{\Omega}') \cos(\boldsymbol{\Omega}', \mathbf{n})\, s_\nu(\mathbf{M}, \boldsymbol{\Omega})\, d\boldsymbol{\Omega}'}{\int_0^\infty d\nu \int_{(2\pi,\,+n)} L_{\nu,\,+n}(\mathbf{M}, \boldsymbol{\Omega}') \cos(\boldsymbol{\Omega}', \mathbf{n})\, d\boldsymbol{\Omega}}$$

— коэффициент отражения поверхности в точке **M**;

$$S_n(\mathbf{M}) = \int_0^\infty d\nu \int_{(2\pi,\,+n)} L_{\nu,\,+n}(\mathbf{M}, \boldsymbol{\Omega}') \,|\cos(\boldsymbol{\Omega}', \mathbf{n})|\, d\boldsymbol{\Omega}'$$

— поверхностная плотность потока падающего излучения. Очевидно, возможна и следующая запись:

$$S_p(\mathbf{M}) = S_n(\mathbf{M}) - S_э(\mathbf{M}) = a(\mathbf{M})\, S_n(\mathbf{M}) - \varepsilon(\mathbf{M})\, S_T(\mathbf{M}). \quad (4.5.30)$$

Здесь $a(\mathbf{M}) = 1 - s(\mathbf{M})$ — коэффициент поглощения в точке M поверхности. Отметим существование следующего тождества:

$$S_n(\mathbf{M}) + S_э(\mathbf{M}) = cu_R/m, \quad (4.5.31)$$

где

$$m = \int_0^\infty d\nu \int_{4\pi} L(\boldsymbol{\Omega})\, d\boldsymbol{\Omega} \Big/ \int_0^\infty d\nu \int_{4\pi} L(\boldsymbol{\Omega}) \,|\cos(\boldsymbol{\Omega}, \mathbf{n})|\, d\mathbf{n}.$$

Из уравнений (4.5.30), (4.5.31) следует

$$S_p = q_n = \frac{1}{\gamma}\left(\frac{cu_R}{2m} - \frac{\varepsilon}{a} S_T\right), \quad (4.5.32)$$

где $\gamma = 1/a - 1/2$.

Уравнение (4.5.32) представляет собой граничное условие для системы дифференциальных уравнений (4.5.17), (4.5.20) диффузионного приближения. Коэффициенты в указанной системе уравнений являются функциями температуры, давления, концентраций поглощающих и излучающих компонентов, $L_\nu(\boldsymbol{\Omega})$ и должны быть заданы. Если эти коэффициенты известны (с увеличением оптической толщины среды эти коэффициенты быстро приближаются к своим асимптотическим значениям), то для однозначного решения задачи лучистого переноса в рамках диффузионного приближения достаточно задания на границе величин S_T или S_p.

Приближение лучистой теплопроводности (приближение Росселанда). Приближение Росселанда является частным случаем диффузионного приближения. Здесь принимают, что излучение находится в локально-равновесном состоянии. Из уравнения (4.5.17) следует (см. также (4.3.10)):

$$cu_R = 4\pi j/\alpha' = (4\alpha_T'/\alpha')\, n^2 \sigma_{\text{СБ}} T^4. \qquad (4.5.33)$$

Вектор потока излучения для стационарного процесса переноса излучения

$$\mathbf{q}_R = -16\sigma_{\text{СБ}} \frac{\alpha_T'}{\alpha'} n^2 T^3 \mathrm{L}\cdot\operatorname{grad} T - 4\sigma_{\text{СБ}} T^4 \mathrm{L}\cdot\operatorname{grad}(n^2 \alpha'/\alpha_T). \qquad (4.5.34)$$

Для «серой» среды ($\alpha_T' = \alpha'$), когда коэффициент преломления $n_\nu = \text{const}$,

$$\mathbf{q}_R = -16\sigma_{\text{СБ}} n^2 T^3 \mathrm{L}\cdot\operatorname{grad} T. \qquad (4.5.35)$$

Из уравнения (4.5.17) следует **уравнение переноса излучения в рамках стационарного приближения радиационной теплопроводности** (см. также (5.1.26)):

$$\operatorname{div}(\lambda\cdot\operatorname{grad} T) = 0. \qquad (4.5.36)$$

Уравнение (4.5.36) аналогично известному уравнению анизотропной теплопроводности. Тензор

$$\lambda = 16 n^2 \sigma_{\text{СБ}} T^3 \mathrm{L}_{\text{эф}}. \qquad (4.5.37)$$

Применение метода сферических гармоник при расчетах теплообмена излучением в диффузионном приближении. Эффективным средством решения уравнения переноса является метод сферических гармоник. Этот метод достаточно хорошо разработан в приложении к решению кинетического уравнения переноса нейтронов. Запишем уравнение переноса излучения в предположении, что процесс является стационарным и рассеянием можно пренебречь, излучение серое. Кроме того, предположим, что излучение находится в *локальном термодинамическом равновесии** и, следовательно, спонтанное испускание излучения зависит только от локальной температуры T. Тогда

$$\boldsymbol{\Omega}\cdot\operatorname{grad} L + k' L = (\sigma/\pi) k' T^4. \qquad (4.5.38)$$

---

* В локальном термодинамическом равновесии индуцированное испускание и поглощение излучения зависят от энергетической яркости излучения, которое, вообще, говоря, отличается от излучения черного тела.

Уравнение (4.5.38) совпадает с односкоростным уравнением Больцмана для нейтронного газа, находящегося в нерассеивающей и неделящейся среде с изотропным источником нейтронов. Как известно, всякая дважды непрерывно дифференцируемая функция, определенная на поверхности сферы любого радиуса, может быть разложена в ряд (аналогичный ряду Фурье) по сферическим функциям. Тогда

$$L(\mathbf{r}, \Omega) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{n} (A_{nm}(\mathbf{r}) \cos m\varphi + B_{nm}(\mathbf{r}) \sin m\varphi) P_n^{(m)}(\cos\theta). \quad (4.5.39)$$

Здесь $P_n^m(\cos\theta)$ — присоединенные сферические функции, θ, φ — сферические координаты, A_{nm}, B_{nm} — коэффициенты Фурье, определяемые формулами

$$A_{nm}(\mathbf{r}) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} L(\mathbf{r}, \theta, \varphi)\, P_n^m(\cos\theta) \cos m\varphi \sin\theta d\theta d\varphi / \| Y_n^{(m)} \|^2 \quad (4.5.40)$$

$$B_{nm}(\mathbf{r}) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} L(\mathbf{r}, \theta, \varphi)\, P_n^m(\cos\theta) \sin m\varphi \sin\theta d\theta d\varphi / \| Y_n^m \|^2, \quad (4.5.41)$$

$$\| Y_n^m \|^2 = \frac{2\pi\varepsilon_m (n+m)!}{(2n+1)(n-m)!}, \quad \varepsilon_m = \begin{cases} 2 \text{ при } m = 0, \\ 1 \text{ при } m > 0. \end{cases}$$

Подставляя разложение (4.5.39) функции $P(\mathbf{r}, \Omega)$ в уравнение (4.5.38), получим бесконечную систему дифференциальных уравнений для моментов $A_{nm}(\mathbf{r})$. В P_0-приближении $L(\mathbf{r}, \Omega) = A_{00}(\mathbf{r})$ и из уравнения (4.5.38) следует

$$L(\mathbf{r}, \Omega) = (\sigma/\pi) T^4. \quad (4.5.42)$$

Таким образом, в P_0-приближении энергетическая яркость излучения не зависит от направления Ω и соответствует энергетической яркости излучения черного тела. Далее, в P_1-приближении

$$L(\mathbf{r}, \Omega) = A_{00}(\mathbf{r}) + A_{10}(\mathbf{r}) \cos\theta + A_{11}(\mathbf{r}) \cos\varphi \sin\theta + B_{11}(\mathbf{r}) \sin\varphi \sin\theta, \quad (4.5.43)$$

поскольку $P_1^{(0)} = \cos\theta$, $P_1^{(1)} = \sin\theta$. Из условия (4.5.40) следует, что $A_{00} = cu_R/(4\pi)$. Таким образом, возможно следующее представление:

$$L(\mathbf{r}, \Omega) = \frac{cu_R(\mathbf{r})}{4\pi} + \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \Omega, \quad (4.5.44)$$

где вектор $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ имеет составляющие ($A_{11}(\mathbf{r})$, $B_{11}(\mathbf{r})$, $A_{10}(\mathbf{r})$). Используя уравнение (4.5.44), из формулы (4.5.38) получим

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\frac{c}{4\pi k'} \operatorname{grad} u_R(\mathbf{r}). \qquad (4.5.45)$$

Итак, в P_1-приближении

$$L(\mathbf{r}, \Omega) = \frac{c}{4\pi}\left[u_R(\mathbf{r}) - \frac{1}{k'(\mathbf{r})}\,\Omega\cdot\operatorname{grad} u_R(\mathbf{r})\right]. \qquad (4.5.46)$$

Учитывая (4.5.46), из уравнения (4.5.38) легко получить путем интегрирования по Ω уравнение, содержащее только объемную плотность энергии излучения $u_R(\mathbf{r})$:

$$\operatorname{div}\frac{c}{3k'}\operatorname{grad} u_R - k' c u_R = -4\sigma_{\text{СБ}} k' T^4. \qquad (4.5.47)$$

Аналогичным образом может быть получено уравнение диффузии фотонного газа в P_2-приближении и т. д. Точность получаемого решения возрастает вместе с увеличением числа оставленных членов в разложении энергетической яркости излучения L по сферическим гармоникам. Уравнения в различных приближениях получают рекуррентным образом. Сравним уравнение (4.5.47) с уравнением (4.5.20), определяющим радиационный поток $\mathbf{q}$ в диффузионном приближении. Легко видеть, что в P_1-приближении при перечисленных выше предположениях компоненты тензора $L_{ik} = (3k')^{-1}$ при $i = k$; $L_{ik} = 0$ при $i \neq k$.

Рассмотрим еще вопрос о постановке граничных условий в P_1-приближении для некоторой границы γ, которую можно считать непрозрачной, так что оказывается возможным пренебречь потоком излучения извне ($\mathbf{n}$ — единичный вектор внешней нормали к области, занятой фотонным газом). Приравнивая нулю поток падающего извне излучения и пользуясь представлением (4.5.46), получим на γ

$$u_R(\mathbf{r}) \int\limits_{\Omega\cdot\mathbf{n}<0} (\Omega\cdot\mathbf{n})\,d\Omega - \frac{1}{k'(\mathbf{r})} \int\limits_{\Omega\cdot\mathbf{n}<0} [\Omega\cdot\operatorname{grad} u_R(\mathbf{r})] \times$$

$$\times [\Omega\cdot\mathbf{n}]\,d\Omega = 0. \qquad (4.5.48)$$

При вычислении интегралов в уравнении (4.5.48) удобно использовать сферическую систему координат. Начало координат для отсчета Ω поместим в рассматриваемую точку, ось x_3 совпадает с направлением внешней нормали $\mathbf{n}$. Орты $\boldsymbol{\tau}_1$, $\boldsymbol{\tau}_2$ осей x_1, x_2 расположены в плоскости, касательной к поверхности γ и нормальной к вектору $\mathbf{n}$. Полярный

угол θ, как обычно, отсчитывают от положительного направления внешней нормали $\mathbf{n}$; меридиональный угол φ есть угол между проекцией вектора Ω на плоскость x_1, x_2 и положительным направлением вектора τ_1. Тогда

$$u_R(\mathbf{r})\int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\pi/2}^{\pi} \cos\theta \sin\theta d\theta - \frac{1}{k'(\mathbf{r})}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\pi/2}^{\pi} \left(\frac{\partial u_R}{\partial n}\cos\theta + \right.$$

$$\left. + \frac{\partial u_R}{\partial x_1}\sin\theta\cos\varphi + \frac{\partial u_R}{\partial x_2}\sin\theta\sin\varphi\right)\cos\theta\sin\theta d\theta = 0. \quad (4.5.49)$$

Отсюда

$$u_R(\mathbf{r}) + \frac{2}{3k'(\mathbf{r})}\frac{\partial u_R(\mathbf{r})}{\partial n} = 0. \quad (4.5.50)$$

Нетрудно написать и граничное условие для неизлучающей поверхности, когда полный поток лучистой энергии через стенку равен нулю. Это означает, что выполняется соотношение

$$\int_{\Omega\cdot\mathbf{n}<0} L(\mathbf{r})[\Omega\cdot\mathbf{n}]\,d\Omega + \int_{\Omega\cdot\mathbf{n}>0} L(\mathbf{r})[\Omega\cdot\mathbf{n}]\,d\Omega =$$

$$= \int_{4\pi} L(\mathbf{r})[\Omega\cdot\mathbf{r}]\,d\Omega = 0, \quad (4.5.51)$$

откуда $\partial u_R(\mathbf{r})/\partial n = 0$.

Приближение объемного высвечивания. Уравнение переноса излучения допускает существенные упрощения и в том случае, когда длина среднего пробега фотонов много больше характерного размера рассматриваемой области. Это означает, что для достаточно прозрачного объема следует учитывать лишь член, соответствующий излучению газа: членами, учитывающими поглощение газа и рассеяние, можно пренебречь.

Уравнение переноса излучения в приближении объемного высвечивания записывают так:

$$\frac{1}{c_\nu}\frac{\partial L_\nu}{\partial t} + \Omega\cdot\mathrm{grad}\,L_\nu = j_\nu.$$

Примеры упрощения задач теории переноса излучения при помощи теории размерностей приведены в § 5.4, а роль излучения при анализе процессов переноса в пограничном слое у поверхности тела, обтекаемого с гиперзвуковой скоростью потоком воздуха, показана в § 7.10.

Глава 5. СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ АЭРОТЕРМОХИМИИ. КРИТЕРИИ ПОДОБИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ ЯВЛЕНИЙ АЭРОТЕРМОХИМИИ

§ 5.1. Система уравнений механики реагирующих газов

Ввиду важности газодинамических уравнений реагирующей смеси газов мы дадим их вывод путем составления уравнений балансов, как это обычно делают в гидродинамике. Выделим в газе некоторый объем V, движущийся со средней массовой скоростью $\mathbf{v}_0$. Поток массы компонента α через поверхность объема за счет диффузии $\mathbf{j}_\alpha = m_\alpha n_\alpha \times \times <\mathbf{V}_\alpha>$. Но в силу (1.9.8) $\sum_{\alpha=1}^{\mu} \mathbf{j}_\alpha = 0$; следовательно, и при наличии диффузии масса выделенного объема сохраняется. Заметим еще, что $\sum_{\alpha=1}^{\mu} R_\alpha = 0$, так как при химических реакциях общая масса сохраняется. Следовательно,

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_V \rho dV = 0, \tag{5.1.1}$$

откуда следует **уравнение неразрывности**

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \mathbf{v}_0 = 0. \tag{5.1.2}$$

Получим уравнение неразрывности для компонента α. Для этого запишем в интегральной форме уравнение сохранения массы компонента α в объеме V:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_V \rho_\alpha \,\mathrm{d}V = -\int_S \mathbf{j}_\alpha \mathbf{n} \mathrm{d}s + \int_V R_\alpha \,\mathrm{d}V. \tag{5.1.3}$$

Здесь $\mathbf{n}$ — внешняя нормаль к поверхности S объема V. Используя теорему Гаусса—Остроградского, получим

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_\alpha \mathbf{v}_0 + \mathbf{j}_\alpha) = R_\alpha, \quad \alpha = 1, 2, \ldots, \mu. \tag{5.1.4}$$

Суммируя уравнения (5.1.4) по α от 1 до μ, получаем, как и следовало ожидать, уравнение неразрывности (3.3.14), которое совпадает с уравнением (5.1.2).

При обычных предположениях относительно связи тензора напряжений и тензора скоростей деформации получим

для смеси реагирующих газов **уравнение движения в форме Навье—Стокса.** Следует лишь подчеркнуть, что в уравнение движения аэротермохимии входит средняя массовая скорость потока:

$$\rho \frac{d\mathbf{v}_0}{dt} = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha - \operatorname{grad} p + \mathbf{f}, \quad \mathbf{f} = \sum_{k=1}^{3} \frac{\partial \tau_k}{\partial x_k}, \tag{5.1.5}$$

$$\tau_{kk} = 2\eta \frac{\partial v_{0k}}{\partial x_k} + \eta^0 \operatorname{div} \mathbf{v}_0, \quad k = 1, 2, 3,$$

$$\tau_{kj} = \frac{1}{2} \eta \left(\frac{\partial v_{0k}}{\partial x_j} + \frac{\partial v_{0j}}{\partial x_k} \right), \quad k \neq j. \tag{5.1.6}$$

Здесь $\eta^0 = -{}^2/_3 \eta$ при $\varkappa = 0$.

Таким образом, уравнение движения (5.1.5) совпадает с ранее полученным уравнением (3.8.22).

Рассмотрим уравнение энергии для объема V, движущегося со средней массовой скоростью:

$$\frac{d}{dt} \int_V \left[\rho \left(\frac{\mathbf{v}_0^2}{2} + \widehat{u} \right) \right] dV = \int_V \sum_{\alpha=1}^{\mu} \rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha \cdot \langle \mathbf{v}_\alpha \rangle \, dV -$$

$$- \int_s p v_{0n} \, ds + \int_s \sum_{k=1}^{3} \tau_k \cdot \mathbf{v}_0 \cos(\widehat{n, x_k}) \, ds +$$

$$+ \int_s \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} ds - \int_s \sum_{\alpha=1}^{\mu} j_{\alpha n} h_\alpha \, ds. \tag{5.1.7}$$

Уравнение энергии записано в форме, аналогичной первому закону термодинамики. Левая часть уравнения соответствует изменению со временем кинетической и внутренней энергии движущегося объема. Первый член правой части учитывает работу массовых сил, второй — работу сил давления, третий — работу сил трения, четвертый — поступление энергии в объем за счет теплопроводности, пятый — за счет диффузии. Поскольку, как уже упоминалось, масса M объема V, движущегося со средней массовой скоростью, сохраняется, возможно обычное преобразование:

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho \left(\frac{\mathbf{v}_0^2}{2} + \widehat{u} \right) dV = \frac{d}{dt} \int_M \left(\frac{\mathbf{v}_0^2}{2} + \widehat{u} \right) dm =$$

$$= \int_V \rho \frac{d}{dt} \left(\widehat{u} + \frac{\mathbf{v}_0^2}{2} \right) dV. \tag{5.1.8}$$

Преобразуя с помощью теоремы Гаусса—Остроградского интегралы по поверхности S в интегралы по объему V и учитывая произвольность значения V, получим

$$\rho \frac{d}{dt}\left(\frac{\mathbf{v}_0^2}{2}+\widehat{u}\right)=\sum_{\alpha=1}^{\mu}\rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha<\mathbf{v}_\alpha>-\operatorname{div} p\mathbf{v}_0+$$

$$+\sum_{k=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x_k}(\tau_k\cdot\mathbf{v}_0)+\operatorname{dip}\mathbf{q}-\operatorname{div}\sum_{\alpha=1}^{\mu}\mathbf{j}_\alpha h_\alpha. \qquad (5.1.9)$$

Умножая уравнение движения скалярно на $\mathbf{v}_0$, получим

$$\rho\mathbf{v}_0\frac{d\mathbf{v}_0}{dt}=\sum_{\alpha=1}^{\mu}\rho_\alpha\mathbf{F}_\alpha\cdot\mathbf{v}_0-\mathbf{v}_0\cdot\operatorname{grad}p+\sum_{i=0}^{\mu}\mathbf{v}_0\cdot\frac{\partial\tau_k}{\partial x_k}. \qquad (5.1.10)$$

Уравнение (5.1.9) с учетом (5.1.10) упрощается и приводится к виду

$$\rho\frac{d\widehat{u}}{dt}=\sum_{i=1}^{3}\tau_i\frac{\partial\mathbf{v}_0}{\partial x_i}-p\operatorname{div}\mathbf{v}_0+\operatorname{div}\mathbf{q}-$$

$$-\operatorname{div}\sum_{\alpha=1}^{\mu}\mathbf{j}_\alpha h_\alpha+\sum_{\alpha=1}^{\mu}\rho_\alpha\mathbf{F}_\alpha<\mathbf{V}_\alpha>. \qquad (5.1.11)$$

Внутренняя энергия единичной массы реагирующего газа (см. § 2.10, знак $\bigwedge$ здесь означает, что величина отнесена к единичной массе)

$$\widehat{u}=h-p/\rho. \qquad (5.1.12)$$

Взяв полную производную от (5.1.12) и используя уравнение неразрывности, получаем

$$\frac{d\widehat{u}}{dt}=\frac{dh}{dt}-\frac{1}{\rho}\frac{dp}{dt}-\frac{p}{\rho}\operatorname{div}\mathbf{v}_0. \qquad (5.1.13)$$

Используя (5.1.13) и определение плотности диффузионного потока, получим

$$\rho\frac{dh}{dt}=\frac{dp}{dt}+\sum_{k=1}^{3}\tau_k\cdot\frac{\partial\mathbf{v}_0}{\partial x_k}+\operatorname{div}q-$$

$$-\operatorname{div}\sum_{\alpha=1}^{\mu}\mathbf{j}_\alpha h_\alpha+\sum_{\alpha=1}^{\mu}\mathbf{F}_\alpha\cdot\mathbf{j}_\alpha. \qquad (5.1.14)$$

Нетрудно установить тождественность гидродинамических уравнений, полученных из кинетической теории газов, с уравнениями, выведенными феноменологическим путем (сравните уравнения (3.8.23) и (5.1.14)). Может показаться, что уравнения, полученные феноменологическим путем, свободны от некоторых ограничений (так, например, от учета только двойных столкновений), наложенных на уравнение Больцмана. Однако на самом деле коэффициенты переноса смеси газов получают из решения уравнения Больцмана, поэтому соответствующие ограничения имеют место и в этом случае.

При химических реакциях существенными оказываются тройные соударения. В дальнейшем всюду будем считать, что выписанные уравнения справедливы и в случае, когда в смеси газов реакции проходят через тройные столкновения (см. § 2.9).

Преобразуем уравнения сохранения массы отдельных компонентов. Известно, что $\rho_\alpha = c_\alpha \rho$. Подставляя это выражение в уравнение (5.1.4) и используя уравнение неразрывности для всей смеси в целом, получим уравнения неразрывности для отдельных компонентов в следующей форме:

$$\rho\left[\frac{\partial c_\alpha}{\partial t} + \left(\mathbf{v}_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right) c_\alpha\right] = R_\alpha - \operatorname{div} \mathbf{j}_\alpha,$$

$$\alpha = 1, \ldots, \mu - 1, \quad \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_\alpha = 1, \tag{5.1.15}$$

$$\mathbf{j}_\alpha = \frac{n c_\alpha}{x_\alpha}\left[\sum_{h=1}^{\mu} m_h D_{\alpha h}\left(\frac{\partial x_h}{\partial \mathbf{r}} + (x_h - c_h)\frac{\partial \ln p}{\partial \mathbf{r}} - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{c_h}{p}\left(\rho \mathbf{F}_h - \sum_{\beta=1}^{\mu} \rho_\beta \mathbf{F}_\beta\right)\right)\right] - D_\alpha^T \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}}, \tag{5.1.16}$$

$$R_\alpha = M_\alpha \sum_{r=1}^{l} (\nu'_{\alpha r} - \nu_{\alpha r})\left[k_{fr} \rho^{m_r} \prod_{\beta=1}^{\mu}\left(\frac{c_\beta}{M_\beta}\right)^{\nu_{\beta r}} - \right.$$

$$\left. - k_{br} \rho^{m'_r} \prod_{\beta=1}^{\mu}\left(\frac{c_\beta}{M_\beta}\right)^{\nu'_{\beta r}}\right], \tag{5.1.17}$$

где l — полное число реакций, в их число входят однотипные реакции, идущие на различных каталитических те-

лах, а индекс у среднемассовой скорости здесь и всюду далее в уравнениях механики реагирующих газов опущен. При записи уравнений (5.1.15) учтен тот факт, что не все μ уравнений (5.1.15) независимы, так как по определению массовых концентраций выполняется алгебраическое соотношение (5.1.15).

Скорости образования α-компонентов за счет всех химических реакций, вообще говоря, зависят от концентраций c_α (см. § 2.9 и (5.1.16)). Таким образом, уравнения неразрывности для компонентов, записанные через массовые концентрации отдельных компонентов смеси, неоднородны из-за наличия гомогенных химических реакций в потоке газа. Иногда удобно оперировать с однородными уравнениями. При отсутствии внутриядерных реакций из μ уравнений неразрывности могут быть получены ν однородных уравнений диффузии для элементов, где ν — число элементов в смеси газов. Действительно, так как элемент в химических реакциях не образуется и не исчезает, то

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} \frac{n_{\tau\alpha} M_\tau}{M_\alpha} R_\alpha = 0. \qquad (5.1.18)$$

Здесь $n_{\tau\alpha} M_\tau R_\alpha / M_\alpha$ представляет собой массовую скорость перехода элемента τ в состав вещества α за счет всех химических реакций; $n_{\tau\alpha}$ — число атомов элемента τ в составе α-компонента, M_τ — масса атома элемента τ. Таким образом, умножая (5.1.15) на $n_{\tau\alpha} M_\tau / M_\alpha$ и суммируя по τ от 1 до μ, получим уравнение неразрывности для элементов:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho \sum_{\alpha=1}^{\mu} \frac{n_{\tau\alpha} c_\alpha}{M_\alpha}\right) + \operatorname{div} \sum_{\alpha=1}^{\mu} \frac{n_{\tau\alpha}}{M_\alpha} (\rho c_\alpha \mathbf{v}_0 + \mathbf{j}_\alpha) = 0, \quad \tau = 1, 2, \ldots, \nu. \qquad (5.1.19)$$

Впервые концентрации элементов при изучении процессов горения ввел в рассмотрение Я. Б. Зельдович.

При решении задач механики реагирующих газов обычно используют $\mu - \nu - 1$ уравнений неразрывности для компонентов, ν уравнений неразрывности для элементов и уравнение неразрывности для смеси газов. Часто для расчета диффузионных потоков оказывается удобным использовать соотношения Стефана—Максвелла (3.6.22). В этом случае $\mathbf{j}_\alpha$ представляют собой дополнительные искомые

функции, определяемые из $\mu - 1$ линейно независимых уравнений (3.6.22) и дополнительного уравнения

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} \mathbf{j}_\alpha = 0. \tag{5.1.20}$$

Получим еще одну форму записи уравнения сохранения энергии.

Уравнение сохранения энергии (3.8.23) можно преобразовать, вводя явно температуру в качестве искомой функции:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_\alpha h_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_\alpha \frac{dh_\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} + \sum_{\alpha=1}^{\mu} h_\alpha \frac{dc_\alpha}{dt} =$$

$$= c_p \frac{dT}{dt} + \sum_{\alpha=1}^{\mu} h_\alpha \frac{dc_\alpha}{dt}. \tag{5.1.21}$$

Следует отметить, что формула (5.1.21) справедлива только для таких аэротермохимических явлений, при которых энтальпия излучения мала по сравнению с энтальпией компонентов. В противном случае необходимо учитывать и энтальпию излучения.

Из уравнения неразрывности (5.1.15) после умножения на h_α и суммирования по α имеем

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} h_\alpha \frac{dc_\alpha}{dt} = \frac{1}{\rho} \left(\sum_{\alpha=1}^{\mu} R_\alpha h_\alpha - \sum_{\alpha=1}^{\mu} h_\alpha \operatorname{div} \mathbf{j}_\alpha \right). \tag{5.1.22}$$

Заметим, что

$$-\operatorname{div} \left(\sum_{\alpha=1}^{\mu} h_\alpha \mathbf{j}_\alpha \right) + \sum_{\alpha=1}^{\mu} h_\alpha \operatorname{div} \mathbf{j}_\alpha = - \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_{p\alpha} \mathbf{j}_\alpha \cdot \operatorname{grad} T. \tag{5.1.23}$$

С учетом (5.1.21)—(5.1.23) уравнение (5.1.14) принимает вид

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = \frac{dp}{dt} + \sum_{k=1}^{3} \tau_k \cdot \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x_k} + \sum_{\alpha=1}^{\mu} \mathbf{F}_\alpha \cdot \mathbf{j}_\alpha + \operatorname{div} (\lambda \operatorname{grad} T) -$$

$$- \operatorname{grad} T \cdot \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_{p\alpha} \mathbf{j}_\alpha - \sum_{\alpha=1}^{\mu} R_\alpha h_\alpha -$$

$$- \operatorname{div} \left[\frac{RT}{\rho} \sum_{\alpha=1}^{\mu} \sum_{\beta=1}^{\mu} \frac{x_\beta D_\alpha^T}{M_\beta D_{\alpha\beta}} \left(\frac{\mathbf{j}_\alpha}{c_\alpha} - \frac{\mathbf{j}_\beta}{c_\beta} \right) \right]. \tag{5.1.24}$$

Шестой член правой части уравнения (5.1.24) представляет собой приток энергии в единичный объем за 1 с вследствие химических реакций, протекающих в изучаемой термодинамической системе.

Используя понятие независимых химических реакций, этот член можно преобразовать:

$$-\sum_{\alpha=1}^{\mu} h_\alpha R_\alpha = \sum_{k=1}^{N_r} q_k R_k, \qquad (5.1.25)$$

где q_k — тепловой эффект k-й независимой реакции, число которых N_r.

При математическом описании некоторых задач механики реагирующих сред существенную роль играет перенос энергии излучением (см. § 5.3, 5.4 и 7.12). Поэтому выпишем **полную систему уравнений аэротермохимии** еще раз с учетом переноса энергии излучением с использованием обозначений, принятых в механике реагирующих газов:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \mathbf{v} = 0,$$

$$\rho \left(\frac{\partial c_\alpha}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \operatorname{grad} c_\alpha \right) = R_\alpha - \operatorname{div} \mathbf{J}_\alpha, \quad \alpha = 1, 2 \ldots \mu - \nu - 1,$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho \sum_{\alpha=1}^{\mu} \frac{n_{\tau\alpha} c_\alpha M_\tau}{M_\alpha} \right) + \operatorname{div} \sum_{\alpha=1}^{\mu} \frac{M_\tau n_{\tau\alpha}}{M_\alpha} (\rho c_\alpha \mathbf{v} + \mathbf{J}_\alpha) = 0,$$

$$\tau = 1, 2, \ldots, \nu,$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \rho \mathbf{F} - \operatorname{grad} p + \mathbf{f}, \quad \mathbf{F} = \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_\alpha \mathbf{F}_\alpha,$$

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = \frac{dp}{dt} + \operatorname{div} (\lambda \operatorname{grad} T) + \sum_{k=1}^{3} \tau_k \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x_k} +$$

$$+ \sum_{\alpha=1}^{\mu} \mathbf{F}_\alpha \mathbf{j}_\alpha + \operatorname{div} \mathbf{q}_R - \operatorname{grad} T \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_{p\alpha} \mathbf{J}_\alpha + \sum_{k=1}^{N_r} q_k R_k -$$

$$- \operatorname{div} \left[\frac{RT}{\rho} \sum_{\alpha=1}^{\mu} \sum_{\alpha=1}^{\mu} \frac{x_\beta D_\alpha^T}{M_\alpha D_{\alpha\beta}} \left(\frac{\mathbf{J}_\alpha}{c_\alpha} - \frac{\mathbf{J}_\beta}{c_\alpha} \right) \right], \qquad (5.1.26)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} c_\alpha = 1, \quad \sum_{\alpha-1}^{\mu} \mathbf{J}_\alpha = 0, \quad p = \frac{\rho RT}{M}, \quad \frac{1}{M} =$$

$$= \sum_{\alpha=1}^{\mu} \frac{c_\alpha}{M_\alpha}, \quad \mathbf{q}_R = \int_0^\infty d\nu \int_{4\pi} L_\nu(\Omega)\, \Omega d\Omega,$$

$$\frac{1}{c_\nu} \frac{\partial L_\nu}{\partial t} + \Omega \cdot \operatorname{grad} L_\nu = j_\nu - k'_\nu L_\nu +$$

$$+ \beta_\nu \int_{4\pi} L_\nu(\Omega')\, \gamma(\Omega\Omega')\, d\Omega',$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} \frac{x_\alpha x_\beta}{\rho D_{\alpha\beta}} \left(\frac{\mathbf{J}_\beta}{c_\beta} - \frac{\mathbf{J}_\alpha}{c_\alpha} \right) = \mathbf{d}_\alpha -$$

$$- \left[\sum_{\beta=1}^{\mu} \frac{x_\alpha x_\beta}{\rho D_{\alpha\beta}} \left(\frac{D_\beta^T}{c_\beta} - \frac{D_\alpha^T}{c_\alpha} \right) \right] \operatorname{grad}(\ln T), \quad \alpha = 1, \ldots \mu - 1,$$

$$\mathbf{d}_\alpha = \operatorname{grad} c_\alpha + (x_\alpha - c_\alpha) \operatorname{grad}(\ln p) - \frac{c_\alpha}{p} \left(\mathbf{F}_\alpha \rho - \sum_{\beta=1}^{\mu} \rho_\beta \mathbf{F}_\beta \right).$$

Здесь j_ν — объемная спектральная плотность спонтанного излучения частоты ν, k'_ν — спектральный коэффициент ослабления излучения, β_ν — спектральный коэффициент рассеяния, γ_ν — спектральная индикатриса рассеяния лучистой энергии, попадающей за 1 с в единичный телесный угол около направления Ω из-за рассеяния фотонов, первоначально двигавшихся вдоль вектора Ω'.

Таким образом, в общем случае течений излучающего многокомпонентного химически реагирующего газа необходимо решать одно скалярное уравнение неразрывности для всей смеси в целом, $\mu - \nu - 1$ скалярных уравнений сохранения массы компонентов, ν уравнений для концентраций химических элементов, одно векторное уравнение (или три скалярных) для определения компонент скорости, одно скалярное уравнение сохранения энергии, интегродифференциальное уравнение для определения спектральной плотности энергетической яркости, $\mu - 1$ векторных уравнений (или $3\mu - 3$ скалярных) для определения плотности диффузионного потока компонентов с учетом двух алгебраических соотношений для c_α и $\mathbf{J}_\alpha$, уравнение состояния

и формулы, определяющей лучистый тепловой поток через спектральную энергетическую яркость.

Поскольку число неизвестных функций совпадает с числом уравнений (имеем $4\mu + 7$ скалярных уравнений и неизвестных), система замкнута.

Если использовать явное выражение для вектора плотности диффузионного потока, то будем иметь $\mu + 7$ неизвестных и уравнений.

Как уже отмечалось ранее, уравнения неразрывности для всей смеси и соотношения Стефана—Максвелла имеют первый порядок, а уравнения сохранения массы компонентов, импульса и энергии — второй порядок по пространственным независимым переменным.

Если не учитывать излучения, то система уравнений аэротермохимии имеет смешанный тип — уравнение неразрывности для всей смеси в целом гиперболического типа, а остальные уравнения являются параболическими.

В связи с тем что основная система уравнений представляет собой сложную совокупность нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных и интегродифференциального уравнения для спектральной плотности энергетической яркости излучения, обычно для ее решения используют численные методы и современные электронно-вычислительные машины.

§ 5.2. Приведение основной системы уравнений к безразмерному виду и критерии подобия

Приведение основной системы уравнений к безразмерному виду связано с понятием *физического подобия*. Термин «подобие» заимствован из геометрии:

два физических явления подобны, если отношения сходственных физических величин одинаковы в сходственные моменты времени в сходственных точках пространства.

Иными словами, физические явления подобны, если все физические характеристики одного явления могут быть получены из характеристик другого явления путем умножения последних на постоянный множитель. Если индексом 1 помечать характеристики одного явления, а индексом 2 — другого, то из предыдущего утверждения следует

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{y_1}{y_2} = \frac{z_1}{z_2} = \pi_l, \quad v_1 = \pi_v v_2, \quad p_1 = \pi_p p_2, \qquad (5.2.1)$$

Первое из соотношений (5.2.1) представляет собой количественную формулировку понятия сходственных точек Таким образом, можно дать еще одно определение физического подобия:

два физических явления подобны, если по заданным характеристикам одного явления можно получить характеристики другого явления умножением на переходные множители, что аналогично переходу от одной системы единиц к другой.

Из последнего определения физического подобия следует, что *для всякой совокупности подобных явлений все безразмерные характеристики* (безразмерные комбинации размерных величин) *имеют одинаковые числовые значения.* Справедливо и обратное заключение: *если безразмерные характеристики одинаковы, то явления подобны.* Для подобных явлений вид уравнений и граничных условий не будет зависеть от выбора единиц, если величины, определяющие физическое явление, выразить в безразмерной форме, т. е. отнести данную величину к характерному масштабу.

Приведем к безразмерному виду основную систему уравнений аэротермохимии, взятую для простоты без учета членов, характеризующих излучение. Примем за масштаб переменных величин какое-либо определенное значение этих величин в фиксированный момент времени в фиксированной точке пространства.

Предполагая физическое подобие аэротермохимических процессов, будем обозначать безразмерные величины теми же буквами, что и размерные, масштабам переменных величин припишем индекс 0, а размерным величинам — индекс $'$. Таким образом, имеем, например,

$$\eta' = \eta_0 \eta, \ \rho' = \rho_0 \rho, \ \mathbf{v}' = v_0 \mathbf{v}, \ \lambda' = \lambda_0 \lambda. \qquad (5.2.2)$$

С учетом (5.2.2) система уравнений примет вид

$$\frac{\rho_0}{t_0} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\rho_0 v_0}{l_0} \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0, \qquad (5.2.3)$$

$$\rho \rho_0 \left[\frac{1}{t_0} \frac{\partial c_\alpha}{\partial t} + \frac{v_0}{l_0} \left(\mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) c_\alpha \right] = \frac{\rho_0}{t_0} R_\alpha - \frac{D_{\alpha 0} \rho_0}{l_0^2} \nabla \mathbf{J}_\alpha, \qquad (5.2.4)$$

$$\frac{v_0}{t_0} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \frac{v_0^2}{l_0} \left(\mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \mathbf{v} = \frac{p_0}{\rho_0 l_0} \frac{\operatorname{grad} p}{\rho} + F_0 \mathbf{F} + \frac{\eta_0 v_0}{\rho_0 \rho l_0^2} \mathbf{f}, \qquad (5.2.5)$$

$$\rho\left[\frac{\rho_0 c_{p0} T_0}{t_0}\frac{\partial h}{\partial t}+\frac{\rho_0 c_{p0} T_0 v_0}{l_0}\left(\mathbf{v}\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right)h\right]=$$

$$=\frac{p_0}{t_0}\frac{\partial p}{\partial t}+\frac{p_0 v_0}{l_0}\left(\mathbf{v}\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right)p+$$

$$+\frac{\eta_0 v_0^2}{l_0^2}\sum_{i=1}^{3}\tau_i\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x_i}-\frac{\lambda_0 T_0}{l_0^2}\operatorname{div}\mathbf{q}+\frac{\rho_0}{l_0}\sum_{\alpha=1}^{\mu}\mathbf{F}_\alpha\cdot\mathbf{j}_\alpha F_{\alpha 0} D_{\alpha 0}, \tag{5.2.6}$$

$$p_0 p=\frac{\rho_0 R T_0}{M_0}\sum_{\alpha=1}^{\mu}\frac{c_\alpha}{\pi_{M_\alpha}}\rho T. \tag{5.2.7}$$

При записи уравнений (5.2.4)—(5.2.6) предполагалось, что процессы диффузии и молекулярной теплопроводности следуют законам Фика и Фурье с эффективными значениями коэффициентов диффузии и теплопроводности.

В качестве характерной молекулярной массы M_0 можно взять, например, молекулярную массу компонента, концентрация которого в смеси газов является наибольшей, тогда для него $\pi_{M_\alpha}=1$.

Поделим во всех уравнениях все члены на размерные множители при вторых членах соответствующих левых частей. В результате после простых преобразований получим **систему уравнений аэротермохимии в безразмерном виде:**

$$\frac{1}{\mathrm{Sh}}\frac{\partial \rho}{\partial t}+\operatorname{div}(\rho\mathbf{v})=0, \tag{5.2.8}$$

$$\frac{1}{\mathrm{Sh}}\frac{\partial c_\alpha}{\partial t}+\left(\mathbf{v}\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right)c_\alpha=\mathrm{Dam}_\alpha^{(1)} R_\alpha-\frac{1}{\mathrm{Sc}_\alpha\cdot\mathrm{Re}}\nabla\mathbf{J}_\alpha, \tag{5.2.9}$$

$$\frac{1}{\mathrm{Sh}}\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}+\left(\mathbf{v}\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right)\mathbf{v}=-\frac{1}{\mathrm{Eu}}\frac{\operatorname{grad} p}{\rho}+\mathrm{Fr}^{-1}\mathbf{F}+\frac{\mathbf{f}}{\rho\,\mathrm{Re}}, \tag{5.2.10}$$

$$\rho\left[\frac{1}{\mathrm{Sh}}\frac{\partial h}{\partial t}+\left(\mathbf{v}\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right)h\right]=\frac{\gamma-1}{\mathrm{Sh}}\frac{\partial p}{\partial t}-(\gamma-1)\left(\mathbf{v}\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right)p+$$

$$+\frac{\mathrm{Ma}^2(\gamma-1)}{\mathrm{Re}}\sum_{i=1}^{3}\tau_i\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x_i}-\frac{1}{\mathrm{Re}\cdot\mathrm{Pr}}\operatorname{div}\mathbf{q}+$$

$$+\frac{(\gamma-1)\,\mathrm{Ma}^2}{\mathrm{Re}}\sum_{\alpha=1}^{\mu}\mathbf{F}_\alpha\mathbf{j}_\alpha/(\mathrm{Fr}_\alpha\cdot\mathrm{Sc}_\alpha), \tag{5.2.11}$$

$$p = \rho T \sum_{\alpha=1}^{\mu} \frac{c_\alpha}{\pi_{M_\alpha}}. \qquad (5.2.12)$$

где $\mathrm{Sh} = v_0 t_0 / l_0$ — *число Струхаля*, $\mathrm{Sc}_\alpha = D_{\alpha 0}/\nu_0$ — *число Шмидта*, соответствующее компоненту α, $\mathrm{Re} = v_0 \nu_0 / l_0$ — *число Рейнольдса*, $\mathrm{Eu} = \rho_0 v_0^2 / p_0$ — *число Эйлера*, $\mathrm{Fr}_\alpha = v_0^2/(F_{\alpha 0} l_0)$ — *число Фруда*, $\gamma = c_{p0}/c_{V0}$ — отношение характерных теплоемкостей; $\mathrm{Ma} = v_0/a_0$ — *число Маха*, где a_0 — характерная скорость звука; $\mathrm{Pr} = \nu_0 c_{p0} \rho_0 / \lambda_0$ — *число Прандтля*, $\mathrm{Dam}_j^{(1)} = l_0/(t_j v_0)$ — *первый критерий Дамкеллера* для наиболее характерной j-й реакции* (отношение характерного «механического» $t_м = l_0/v_0$ и «химического» t_j времен), а t_j — *характерное время* этой реакции (например, полупериод реакции). Иногда вводят *числа Льюиса* $\mathrm{Le}_\alpha = \mathrm{Sc}_\alpha \cdot \mathrm{Pr}$.

При выводе системы уравнений (5.2.8)—(5.2.12) предполагалось, что

$$p_0 = \rho_0 R T_0 / M_0, \qquad (5.2.13)$$

а индекс j у числа Дамкеллера появился вследствие того, что число независимых реакций $j = 1, \ldots, k$ не совпадает с числом компонентов $\alpha = 1, \ldots, \mu$.

Для подобных аэротермохимических явлений основная система уравнений, записанная в безразмерном виде (5.2.8)—(5.2.12), должна быть одной и той же.

Таким образом, для подобных явлений числа Sh, Sc_α, Re, Eu, Fr_α, γ, Ma, Pr, $\mathrm{Dam}_j^{(1)}$, определяемые по заданным параметрам, должны быть одинаковы, поэтому эти числа называют также *критериями подобия*.

Выше выписаны наиболее распространенные критерии подобия. Если, в частности, явно ввести теплоты химических реакций, то при приведении системы уравнений к безразмерному виду появится *второй критерий Дамкеллера* $\mathrm{Dam}_j^{(2)} = q_j/(c_{p0} T_0)$, равный отношению характерной теплоты j-й реакции к характерной термодинамической энтальпии.

---

* Выражение для скорости образования (исчезновения) α-компонента представляет собой линейную комбинацию скоростей реакций, в которых он участвует. Поэтому в выражение для безразмерной скорости R_α входят отношения характерных химических времен этих реакций к характерному времени j-й реакции. В качестве наиболее характерной удобно выбирать так называемую *лимитирующую реакцию*, скорость которой определяет скорость всех других химических превращений.

Следует отметить, что выражения для ряда критериев не являются общепринятыми. В частности, Т. Карман считает более показательным сопоставлять в первом критерии Дамкеллера характерное химическое время с характерным механическим временем, относящимся к процессам переноса в газах. Это время можно вычислить, например, в случае газа или газовой смеси с помощью равенства

$$t_{\text{м}} = \frac{\lambda_0}{c_{p0}\rho_0}\frac{1}{a_0^2},\quad a_0^2 = \frac{\gamma p_0}{\rho_0}, \tag{5.2.14}$$

где a_0 — характерная скорость звука. Используя выражение для скорости звука и вторую из формул (3.2.14), выражение для $t_{\text{м}}$ можно переписать в виде

$$t_{\text{м}} = \frac{\lambda_0 \rho_0}{c_{p0}\gamma p_0 \rho_0} = \frac{\eta_0 \,\text{Pr}^{-1}}{\gamma p_0}. \tag{5.2.15}$$

Имея в виду, что $p_0 = n_0 k T_0$, а η_0 определяется формулой (3.2.13) вместо (5.2.14), получаем

$$t_{\text{м}} = \frac{2\text{Pr}^{-1}}{3\pi\sigma^2 c_{V0} n_0 \sqrt{kT_0/(\pi m_\alpha)}} = \frac{\text{const}}{\Gamma_0}, \tag{5.2.16}$$

где Γ_0 — *характерное число упругих столкновений молекул*. Таким образом, $1/t_{\text{м}}$ представляет собой характерную частоту молекулярных столкновений, дающих механический эффект, связанный с молекулярными процессами переноса массы, импульса и энергии.

Если $t_j \gg t_{\text{м}}$, то реакцию считают *медленной*, если же эти величины одного порядка, то говорят о *быстрой* реакции.

Следует отметить, что приведение основной системы уравнений к безразмерному виду — не единственный способ получения безразмерных критериев. Вторым способом получения безразмерных критериев является прием, основанный на применении **π-теоремы Виши—Бэкингема—Фурье—Рябушинского—Релея**, которая формулируется следующим образом:

> *пусть* $Q_1, Q_2, \ldots, Q_n$ — *параметры, которые играют определенную роль в некоторой задаче, а* m — *число основных единиц измерения в этой задаче, тогда полное решение этой задачи может быть записано в виде размерной функциональной зависимости*
>
> $$\varphi(Q_1, Q_2, \ldots, Q_n) = 0, \tag{5.2.17}$$

которой соответствует безразмерная функциональная зависимость

$$f(\pi_1, \pi_2, \ldots, \pi_{n-m}) = 0, \qquad (5.2.18)$$

где безразмерные числа $\pi_1, \pi_2, \ldots, \pi_{n-m}$ *образованы из размерных величин* Q.

Основой π-теоремы является положение о том, что формулировка физических закономерностей не зависит от выбора единиц и поэтому всякое соотношение между размерными величинами можно привести к соотношению безразмерных величин.

Поскольку по теории размерности и подобия имеется обширная литература (см. [23]), мы не будем доказывать эту теорему, а только поясним, что здесь понимается под *основными независимыми единицами*. Основной единицей называют единицу первичной величины.

Первичная величина вводится для данного класса явлений безотносительно к другим величинам, и ее числовое значение определяется посредством прямого измерения.

Совокупность m единиц называют совокупностью *независимых единиц*, если размерность любой единицы из этой совокупности не может быть выражена в виде одночлена от размерности других величин этой совокупности.

Единицу, размерность которой может быть представлена в виде степенного одночлена от размерностей независимых величин, называют *производной*. Наиболее представительную совокупность независимых единиц называют совокупностью *основных единиц*.

Таким образом, число основных единиц m равно максимальному числу независимых единиц, в конечном счете оно определяется всей совокупностью законов природы.

Рассмотрим поле течения за отошедшей ударной волной, возникающей при обтекании с гиперзвуковой скоростью тела вращения, при условии, когда непосредственно за ударной волной влияние излучения на течение существенно, а влиянием вязкости и теплопроводности газа можно пренебречь. Решение поставленной задачи, очевидно, будут определять следующие параметры:

$Q_1 = l_0$ — *характерная макродлина* (характерный размер обтекаемого тела),

$Q_2 = v_0$ — *характерная скорость* (скорость потока на бесконечности или за ударной волной),

$Q_3 = \rho_0$ — *характерная плотность* (плотность потока на ∞ или за ударной волной),

$Q_4 = T_0$ — *характерная температура* (температура на бесконечном удалении от тела или за ударной волной),
$Q_5 = p_0$ — *характерное давление* (давление на бесконечном удалении от тела или за ударной волной),
$Q_6 = R$ — *газовая постоянная*,
$Q_7 = t_0$ — *характерное время*,
$Q_8 = l_R$ — *средняя длина свободного пробега излучения*, которая характеризует теплообмен излучением,
$Q_9 = c$ — *скорость света*, являющаяся скоростью фотонов,
$Q_{10} = \sigma'$ — *постоянная*, которая характеризует плотность энергии излучения.

В качестве основных можно взять единицы длины, скорости, плотности и температуры. Появление последней единицы связано с законом Стефана—Больцмана.

На основании π-теоремы заключаем, что $n = 10$, $m = 4$ и решению задачи соответствует функциональная зависимость

$$f(\pi_1, \pi_2, \ldots, \pi_6) = 0, \tag{5.2.19}$$

где $\pi_1, \ldots, \pi_6$ — критерии подобия.

Определим вид критерия π_1, связанного с постоянной Стефана—Больцмана. В силу того, что σ' может быть представлена в виде одночлена от размерностей основных величин, имеем

$$\pi_1 = \sigma' l_0^{b_1} v_0^{b_2} \rho_0^{b_3} T_0^{b_4}. \tag{5.2.20}$$

Так как размерность σ' известна, а величина π_1 должна быть безразмерной, то для определения b_1, b_2, b_3, b_4 получаем следующую систему линейных уравнений:

$$\begin{cases} b_1 + b_2 - 3b_3 = 1, \\ b_2 = -2,\ b_3 = -1,\ b_4 = 4 \end{cases} \tag{5.2.21}$$

Таким образом, первый критерий подобия

$$\pi_1 = \frac{{}^1/_3 \sigma' T_0^4}{{}^1/_2 \rho_0 v_0^2} = \frac{\text{давление излучения}}{\text{динамическое давление}}. \tag{5.2.22}$$

Аналогичным образом можно получить следующие критерии:

$$\pi_2 = \frac{{}^1/_2 \rho_0 v_0^2}{p_0} = \frac{\text{динамическое давление}}{\text{давление газа}}, \tag{5.2.23}$$

$$\pi_3 = \frac{\rho_0 R T_0}{p_0} — \textit{фактор сжимаемости}, \tag{5.2.24}$$

$$\pi_4 = \frac{t_0 v_0}{l_0} = \mathrm{Sh} — \textit{критерий гомохронности}, \tag{5.2.25}$$

$$\pi_5 = \frac{l_R}{l_0} = \mathrm{Kn}_R — \textit{радиационное число Кнудсена},$$

(5.2.26)

$$\pi_6 = \frac{v_0}{c} = R_r — \textit{релятивистский параметр}. \quad (5.2.27)$$

Из полученных критериев подобия можно образовывать другие безразмерные параметры путем различных комбинаций выписанных выше параметров. В частности, комбинируя π_2 и π_3, получим $\pi_2/\pi_3 = \gamma \mathrm{Ma}^2/2$. Часто критерии подобия обозначают начальными буквами фамилии ученого, внесшего крупный вклад в развитие науки. В частности, выше были введены критерии Струхаля (Sh) и Маха (Ma).

§ 5.3. Классификация критериев подобия и физическое моделирование аэротермохимических явлений

Критерии подобия часто классифицируют по способу их конструирования.

Критерием подобия комплексного типа называют безразмерную совокупность разных по физической природе характерных величин. К критериям комплексного типа относят, в частности, числа Рейнольдса, Шмидта, Струхаля.

Критерием параметрического типа называют безразмерную совокупность одинаковых по физической природе постоянных размерных величин. К критериям параметрического типа относят, например, критерий $\pi_l = l_{01}/l_{02}$, который возникает в задачах, где имеют место не менее двух характерных длин, а также отношения характерных времен химических реакций (см. сноску в § 5.2).

Безразмерной переменной называют безразмерный параметр, сконструированный из непостоянных физических величин.

Безразмерные переменные могут быть *зависимыми* (безразмерная функция) и *независимыми*. К безразмерным функциям относят, в частности, безразмерную температуру $T = T'/T_0$, а к безразмерным независимым переменным — безразмерное время $t = t'/t_0$.

Из способа получения безразмерных критериев подобия, основанного на приведении основной системы уравнений к безразмерному виду, следует, что безразмерные критерии характеризуют вес каждого члена уравнения по отношению

к априори выбранному члену. В частности, число Рейнольдса показывает, во сколько раз член, характеризующий силы трения, меньше члена, характеризующего силы инерции. Сравнивая значения всех членов уравнения энергии со значением члена $\rho\left(v\frac{\partial}{\partial r}\right)h$, можно аналогично установить и энергетический смысл критериев подобия. Таким образом, *каждый критерий подобия характеризует относительный вес того члена уравнения, при котором он стоит в качестве множителя.*

Приведенные выше рассуждения справедливы только в том случае, если порядки всех безразмерных членов уравнения можно считать одинаковыми.

При конкретной оценке веса членов возникают трудности, связанные с неоднозначным выбором характерных величин. Например, при исследовании проблемы входа тела в плотные слои атмосферы при оценке числа $\mathrm{Sh} = v_0 t_0 / l_0$ в качестве характерного времени t_0 можно выбирать время спуска на активном участке (порядка минуты), механическое время $t_м$, определяемое формулой (5.2.15) и характеризующее процессы переноса в газах, а также характерное химическое время t_j. Поскольку характерная длина l_0 (например, радиус для гиперзвукового аппарата сферической формы) и характерная скорость v_0 (скорость аппарата до входа на активный участок спуска) известны, порядок числа Sh зависит от того, какое из времен мы выбираем в качестве характерного. Если за t_0 взять время спуска и принять $v_0 = 1{,}2 \cdot 10^4$ м/с, а $l_0 = 1$ м, то

$$\mathrm{Sh} = v_0 t_0 / l_0 \approx 10^6. \qquad (5.3.1)$$

Из оценки (5.3.1) следует, что членами, содержащими Sh^{-1}, можно пренебречь, т. е. процесс входа тел в плотные слои атмосферы можно считать квазистационарным, так как выпадают члены, содержащие производные $\partial/\partial t$.

В то же время, если за t_0 взять характерное химическое время t_j, которое в зависимости от температуры может иметь разный порядок (порядок t_j уменьшается с ростом температуры), величина Sh может стать порядка единицы.

Для полного подобия аэротермохимических явлений безразмерные формы уравнений и граничных условий для натуры и модели должны быть тождественными, т. е., иначе говоря, должны быть тождественными безразмерные формы математических моделей этих явлений. Для этого, очевидно, необходимо, чтобы критерии подобия были одина-

ковыми. Это требование приводит, в частности, к необходимости удовлетворения следующих условий:

$$
\begin{array}{lll}
\mathrm{Sh} = \mathrm{idem}, & \mathrm{Eu} = \mathrm{idem}, & \mathrm{Pr} = \mathrm{idem}, \\
\mathrm{Sc}_\alpha = \mathrm{idem}, & \mathrm{Re} = \mathrm{idem}, & Ma = \mathrm{idem}, \\
\mathrm{Fr}_\alpha = \mathrm{idem}, & \mathrm{Dam}_j^{(1)} = \mathrm{idem}, & \gamma = \mathrm{idem}, \\
\pi_{M_\alpha} = \mathrm{idem}, & \mathrm{Dam}_j^{(2)} = \mathrm{idem}, & \mathrm{Kn}_R = \mathrm{idem}, \\
\alpha = 1, \ldots, \mu & j = 1, \ldots, l, & R_r = \mathrm{idem}.
\end{array}
\qquad (5.3.2)
$$

Здесь символ idem означает «одинаковый».

В систему условий (5.3.2) должны входить также условия, накладываемые на критерии подобия, которые получают при приведении конкретных граничных условий к безразмерному виду. Наоборот, если выполняются условия (5.3.2), можно утверждать, что безразмерные формы рассматриваемых математических уравнений натурного явления и его модели тождественны; следовательно, эти явления подобны. Таким образом, мы приходим к следующему утверждению:

необходимым и достаточным условиями полного физического подобия двух аэротермохимических явлений являются их геометрическое подобие, равенство числа компонентов и химических реакций и одинаковость критериев подобия.

Следует отметить, что требование равенства числа компонентов и числа химических реакций вытекает из второго, третьего, четвертого, седьмого и восьмого условий (5.3.2), а условия геометрического подобия фиксируются в граничных условиях и структуре уравнений (плоская, цилиндрическая, сферическая симметрия).

В отдельных случаях на ряд критериев условия (5.3.2) накладывать не нужно, так как они удовлетворяются тождественно. В частности, если течение установившееся, то локальная производная $\partial/\partial t = 0$ и условие $\mathrm{Sh} = \mathrm{idem}$ удовлетворяется тождественно.

Если смесь бинарна, то необходимо выполнить только одно условие, накладываемое на число Шмидта, а если имеет место только одна химическая реакция, то накладывается только по одному условию на числа Дамкеллера. Если движение происходит в объеме, где нет свободной поверх-

ности или отсутствует массовая сила, то выпадает число Фруда, и т. д.

В случае если в задаче не присутствует характерная длина или время, можно путем введения «внутренних» масштабов длины или времени, присущих только данной задаче, обратить в единицу какой-либо из критериев подобия (например, Sh или Re) и тем самым уменьшить их количество.

Во многих даже простых случаях, несмотря на выпадение ряда критериев подобия, всем условиям подобия полностью удовлетворить не удается. Рассмотрим, например, нестационарное обтекание однородным нереагирующим вязким газом двух тел с геометрическим подобием. В этом случае условия подобия имеют вид

$$l_{01}/l_{02} = \pi_l = \text{idem},\ \text{Sh} = \text{idem},\ \text{Re} = \text{idem},\ \text{Ma} = \text{idem}, \quad (5.3.3)$$

$$\frac{l_{01}}{l_{02}} = \pi_l;\quad \frac{v_{01}\,t_{01}}{l_{01}} = \frac{v_{02}\,t_{02}}{l_{02}};\quad \frac{\rho_0\,v_{01}\,l_{01}}{\eta_0} =$$

$$= \frac{\rho_0\,v_{02}\,l_{02}}{\eta_0};\quad \frac{v_{01}}{a_0} = \frac{v_{02}}{a_0}. \quad (5.3.4)$$

Используя первое из условий (5.3.4), все остальные условия подобия приведем к виду

$$v_{01}\,t_{01} = \pi_l\,v_{01}\,t_{02};\quad v_{01} = \pi_l^{-1}\,v_{02};\quad v_{01} = v_{02}. \quad (5.3.5)$$

Удовлетворить условиям (5.3.5) при $\pi_l \neq 1$, $t_{01} \neq t_{02}$ невозможно, а при $\pi_l = 1$ и $t_{01} = t_{02}$ имеем полное совпадение натуры и модели.

При рассмотрении более сложных аэротермохимических явлений трудности, связанные с полным физическим моделированием, только возрастают. Обсудим, например, возможности полного физического моделирования процессов в химическом реакторе.

Химическим реактором называют техническое устройство, в котором с помощью контролируемой подачи исходных веществ, подвода (отвода) энергии извне и катализаторов из исходных продуктов получают необходимые продукты реакций.

Так как законы элементарных актов химических превращений не зависят от масштабов эксперимента, то, казалось бы, это дает основание переносить результаты измерений

в лабораторных условиях на химические реакторы любых масштабов. Однако при изменении масштабов изменяется гидродинамический режим работы, а также режим процессов тепломассообмена, вследствие чего изменяются скорости химических превращений в реакторе и его температурный режим. В свою очередь, из-за изменения скоростей химических превращений изменяются коэффициенты переноса. В связи с вышеизложенным возникает опасность изменения механизма химических реакций, вследствие чего можно не получить желаемых продуктов химических реакций.

Таким образом, в большинстве случаев вследствие несовместности гидродинамических, тепловых и химических условий подобия нельзя обеспечить условия, при которых физические факторы оказывают одинаковое влияние на скорости и механизм химических реакций в реакторах разного масштаба. Неслучайно, например, отладка технологии, разработанной в лабораторных условиях, занимает на химических заводах долгие месяцы, а в некоторых случаях и годы.

Вышеизложенные соображения справедливы и для любых аэротермохимических процессов. Поскольку полное физическое моделирование аэротермохимических явлений невозможно, на практике условия подобия соблюдаются приближенно: выполняются те условия подобия, которые существенны для данной задачи. При этом имеют место искажения при переносе результатов исследования модели на натурный объект. Искажения, возникающие при приближенном подобии, называют *масштабным эффектом*; их устраняют, используя эмпирические формулы пересчета.

В связи с проблемой приближенного моделирования аэротермохимических явлений [80, 81] необходимо выявить *существенные* и *вырожденные* критерии подобия. Критерий подобия называют вырожденным или несущественным, если при изменении критерия подобия результаты измерения или вычисления аэротермохимических характеристик в пределах заданной точности не изменяются.

Вырождение критерия подобия, следовательно, связано с ослаблением его влияния на характеристики явления. Для вырожденности критерия необходимо, чтобы его значение было достаточно мало или достаточно велико. Действительно, пусть реагирующий газ заключен в цилиндр конечной высоты. В этом случае критерий параметрического типа $\pi_l = h_0/r_0$, где h_0 — высота цилиндра, r_0 — радиус его основания. Если $\pi_l \gg 1$, то цилиндр можно считать бесконечным и вместо пространственной термохимической

задачи решать плоскую. В другом предельном случае $\pi_l \ll 1$ можно считать, что термохимическое явление имеет место в пространстве, ограниченном двумя бесконечными пластинами, и задача также становится плоской.

Отметим, что подобие по числу Струхаля существенно для неустановившихся течений, по числу Прандтля — для течений с учетом теплообмена, по числу Дамкеллера — для течений с химическими реакциями, по числам Маха и Рейнольдса — для течений с учетом сжимаемости и вязкости соответственно.

Однако признак вырожденности критерия достаточно условен, а суждения, основанные на нем, зависят от степени точности экспериментальных или расчетных данных.

Таким образом, определение вырожденности критерия в конечном счете связано с вопросом о требуемой степени точности решения поставленной задачи.

§ 5.4. О классификации явлений в механике реагирующих газов

В связи с многообразием явлений в механике реагирующих газов возникает проблема их классификации. Классификация явлений целиком основана на числовых значениях критериев подобия и представляет собой не что иное, как выделение таких режимов течений, при которых существенной является та или иная группа критериев подобия.

Обсудим прежде всего вопрос о том, когда поля скорости, давления, плотностей температур и концентраций компонентов стационарны. Решение этого вопроса позволяет существенно упростить постановку и последующее решение задачи, так как для стационарного течения все газодинамические параметры не зависят от времени.

С практической точки зрения вопрос о квазистационарности процессов переноса в газовой фазе сводится к оценке членов с локальной производной $\partial/\partial t$ в системе уравнений аэротермохимии (см. § 5.1) т. е., иначе говоря, к оценке числа Струхаля $\mathrm{Sh} = t_к v_0/l_0$, значение которого сильно зависит от того, какое из времен $t_к$, характеризующих процессы переноса, принимают в качестве определяющего. Например, при течении газа в пограничном слое могут быть выбраны либо время полета обтекаемого тела $t_п$, либо характерные времена гомогенных и гетерогенных химических реакций t_j, либо характерное аэродинамическое время $t_м = l_0/v_0$, которое по порядку величины может совпадать

со значениями времен процессов релаксации (диффузии и теплопроводности) в пограничном слое.

Для стационарности течения в пограничном слое достаточно, чтобы выполнялось неравенство

$$\mathrm{Sh}_{\text{п}} = t_{\text{к}} v_0 / l_0 \gg 1. \qquad (5.4.1)$$

Иначе говоря, стационарность процессов переноса имеет место только в том случае, когда любое из перечисленных выше времен значительно больше характерного аэродинамического времени. Если считать, что в твердом теле могут иметь место химические реакции, в ходе которых появляются градиенты концентраций и температур, время возникновения которых $\sim t_{js}$, для существования квазистационарного режима тепломассообмена должны выполняться неравенства $t_s \ll t_{js}$, где t_s — характерное время процессов переноса в твердом теле.

Таким образом, в общем случае для квазистационарности процесса тепломассообмена достаточно, чтобы одновременно выполнялись следующие неравенства:

$$t_{\text{м}} \ll t_{\text{п}}; \quad t_{\text{м}} \ll t_j; \quad t_{\text{м}} \ll t_s; \quad t_s \ll t_{js}. \qquad (5.4.2)$$

Из условий (5.4.2) как частный случай следует условие квазистационарности для тепломассообмена инертных сред.

Если в реакционноспособной системе

$$t_j \ll t_{\text{м}}, \qquad (5.4.3)$$

то скорость возникновения неоднородностей полей температур и концентраций выше скоростей их исчезновения (выравнивания, релаксации) и вопрос о квазистационарности состояния газовой фазы требует дополнительного исследования. Иными словами, неравенства (5.4.3) можно рассматривать как необходимое условие нестационарности процессов переноса в реакционноспособных системах. В случае если в реакционноспособной системе отсутствует течение реагента, вместо $t_{\text{м}}$ следует использовать характерное время наиболее медленного процесса релаксации (диффузии или теплопроводности). В связи с вышеизложенным можно говорить о том, что нестационарность процесса порождается внешними и внутренними причинами. В первом случае нестационарность обусловлена изменением граничных условий (например, на внешней границе пограничного слоя) с течением времени (*нестационарность первого типа*), а во втором случае — неравновесными химическими реакциями

(*нестационарность второго типа*). Нестационарность первого типа может возникнуть при нарушении первого из неравенств (5.4.2), а второго — при выполнении неравенства (5.4.3).

Надо сказать, что нестационарность первого типа может порождать нестационарность второго типа, и наоборот. Например, при решении задачи о горении падающих угольных частиц нестационарность процесса горения может вызвать быстрое изменение размера частицы, что, в свою очередь, приводит к изменению условий обтекания частицы и граничных условий на внешней границе пограничного слоя. Аналогичная ситуация может иметь место и при термохимическом разрушении тела, входящего в атмосферу планеты с большой скоростью.

Существование нестационарных процессов переноса второго типа тесно связано с вопросом о существовании и единственности условий химического равновесия в открытых реакционноспособных системах. Как показано Я. Б. Зельдовичем, такое равновесие существует и единственно для изолированных термодинамических систем, для открытых же систем эта проблема остается не решенной.

Для более подробной классификации аэротермохимических явлений необходимо привлекать дополнительно и другие определяющие критерии.

В настоящее время применяют различные **приемы классификации аэротермохимических явлений:** Цянь-Сюэ-Сэня—Пробстина [24, 25], Бай-ши-и, а также способ Т. Кармана классификации явлений горения, который мы изложим в следующей главе.

Цянь-Сюэ-Сэнь выделяет различные режимы течений, основываясь на значениях числа Кнудсена $\mathrm{Kn} = l/l_0$, где l — длина свободного пробега молекул, а l_0 — характерный размер области течения. Используя выражение (2.6.12) для средней тепловой скорости и (3.2.13) для η, получаем следующее выражение для числа Кнудсена:

$$\mathrm{Kn} = \frac{l}{l_0} = \frac{3\nu_0}{\Omega_0 l_0} = \frac{3\nu_0}{\sqrt{\frac{8}{\pi\gamma}}\, a_0 l_0} =$$

$$= \frac{3\sqrt{\gamma\pi}}{2\sqrt{2}} \frac{\mathrm{Ma}}{\mathrm{Re}} = \frac{3}{2}\sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{\mathrm{Ma}\sqrt{\gamma}}{\mathrm{Re}}. \qquad (5.4.4)$$

Для течения в пограничном слое характерным размером, как известно из теории пограничного слоя (см. также гл. 7), является толщина пограничного слоя

$$\delta \sim l_0/\sqrt{\mathrm{Re}}, \tag{5.4.5}$$

Число Кнудсена для подобных течений имеет вид

$$\mathrm{Kn} = \mathrm{Ma}/\sqrt{\mathrm{Re}}. \tag{5.4.6}$$

С помощью числа Кнудсена можно выделить следующие типы аэротермохимических течений: *течение сплошной среды*, *течение со скольжением*, *переходный режим течения* и *свободно-молекулярное течение*. Течением сплошной среды называют аэротермохимическое течение, при котором выполняются неравенства

$$\mathrm{Re} < 1, \frac{\mathrm{Ma}}{\mathrm{Re}} \ll 1, \text{ или } \mathrm{Re} \gg 1; \frac{\mathrm{Ma}}{\mathrm{Re}} \ll 1, \text{ или } \mathrm{Re} \gg 1,$$

$$\frac{\mathrm{Ma}}{\sqrt{\mathrm{Re}}} \leqslant 10^{-2}. \tag{5.4.7}$$

Следует отметить, что течение сплошной среды, в свою очередь, имеет несколько режимов. В частности, при выполнении первых двух неравенств (5.4.7) реализуется «медленное» течение типа Стокса, а при выполнении третьего и четвертого, пятого и шестого неравенств (5.4.7) реализуются течения с большими числами Рейнольдса. Эти течения разбиваются на *течения в пограничном слое*, для которого выполняются пятое и шестое неравенства (5.4.7), и *течение вне пограничного слоя*, для которого выполняются третье и четвертое неравенства (5.4.7).

Дальнейшая классификация течений с большими членами Рейнольдса производится по числу Маха. Если $\mathrm{Ma} < 1$, то течение называют *дозвуковым*, если $\mathrm{Ma} > 1$, — *сверхзвуковым* и, наконец, если скорость течения существенно превосходит скорость звука, — *гиперзвуковым*.

Течением со скольжением называют аэротермохимическое течение, при котором выполняются неравенства

$$\mathrm{Re} < 1;\ 0{,}01 < \frac{\mathrm{Ma}}{\mathrm{Re}} < 0{,}1, \text{ или } \mathrm{Re} > 1;\ 0{,}01 <$$

$$< \frac{\mathrm{Ma}}{\sqrt{\mathrm{Re}}} < 0{,}1. \tag{5.4.8}$$

Одним из наиболее примечательных эффектов такого течения является то, что слой газа, непосредственно примыкающий к твердой поверхности, не находится в покое, как это было для течения сплошной среды, а имеет конечную скорость, направленную по касательной к поверхности твердого тела. Этот эффект называют *скольжением*, и в связи с этим эффектом второй режим течения назван течением со скольжением.

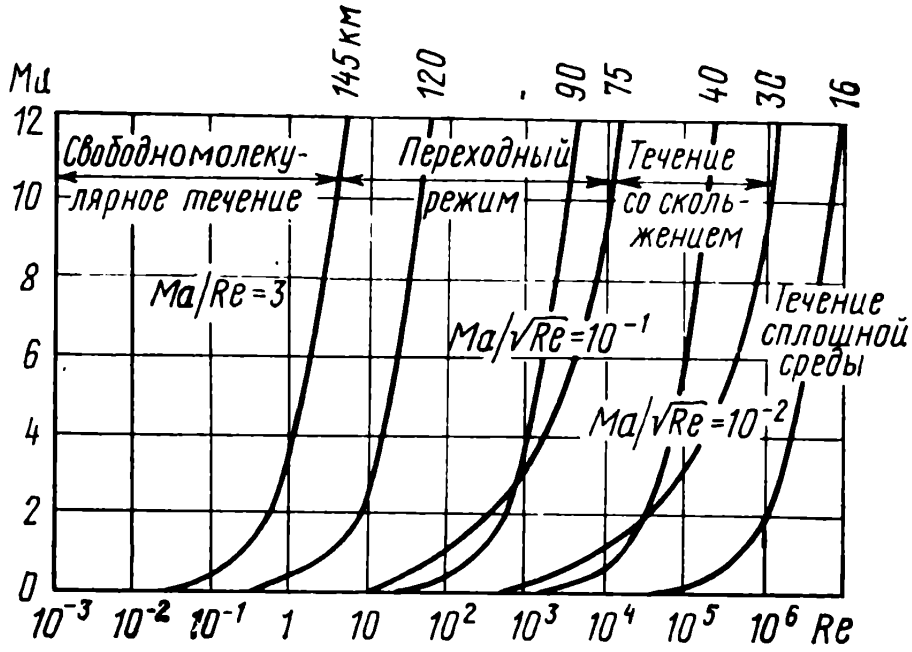


Рис. 5.4.1. Режимы течений в аэротермохимии

Переходным режимом течения называют аэротермохимическое течение, при котором выполняется условие

$$\mathrm{Kn} < 1, \text{ или } \mathrm{Ma/Re} \leqslant 3, \mathrm{Ma}/\sqrt{\mathrm{Re}} \geqslant 0{,}1. \qquad (5.4.9)$$

В случае переходного режима течения длина свободного пробега молекул имеет порядок характерного размера обтекаемого тела и столкновения молекул между собой столь же существенны, как и столкновения молекул с обтекаемой поверхностью.

Свободно-молекулярным течением называют аэротермохимическое явление, при котором выполняется неравенство

$$\mathrm{Kn} = \mathrm{Ma/Re} \geqslant 3. \qquad (5.4.10)$$

В случае свободно-молекулярного течения $l \gg l_0$ и молекулы, отраженные обтекаемой поверхностью, не сталкиваются с молекулами в невозмущенном потоке до тех пор, пока не оказываются достаточно далеко от тела.

Режимы течений в механике реагирующих газов удачно иллюстрируются графиками **(рис. 5.4.1)** [14].

Приведенная выше классификация течений является весьма общей. При изучении конкретных задач может быть дана более подробная классификация течений. Рассмотрим, в частности, гиперзвуковое обтекание осесимметричного затупленного тела радиуса r_b в окрестности лобовой критической точки **(рис. 5.4.2)** и дадим классификацию режимов течений по Пробстину.

В качестве характерной макроскопической длины здесь удобно выбрать Δ — расстояние от затупленного тела до головной ударной волны, возникающей перед телом.

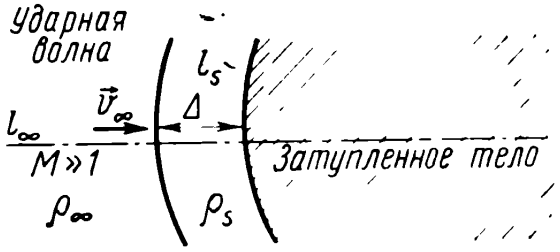


Рис. 5.4.2. Схемы обтекания затупленного твердого тела гиперзвуковым потоком газа

Для гиперзвукового течения, применяя закон сохранения массы при переходе через ударную волну и определение длины свободного пробега молекул, получаем

$$\Delta r_b \approx K_\rho = \rho_\infty/\rho_s \approx l_s/l_\infty \ll 1, \quad (5.4.11)$$

где l_∞ и ρ_∞ — длина свободного пробега и плотность газа на бесконечном удалении от тела, l_s и ρ_s — длина свободного пробега и плотность газа за ударной волной. Обычно величина K_ρ при переходе через гиперзвуковую ударную волну имеет порядок от 0,1 до 0,07 или меньше.

Пробстин выделяет следующие шесть режимов течения в окрестности лобовой критической точки: *режим вихревого взаимодействия*, *режим вязкого слоя*, *режим частично смыкающихся слоев*, *режим полностью сомкнувшихся слоев*, *режим переходного слоя и режим однократных столкновений.*

Режимом вихревого взаимодействия называют режим обтекания, при котором

$$\mathrm{Kn} = l_s/\Delta \ll K_\rho. \quad (5.4.12)$$

Этот режим — частный случай режима течения сплошной среды. Толщина ударной волны пренебрежимо мала. Сразу за ударной волной течение с хорошей точностью можно рассматривать как невязкое и завихренное, а к поверхности тела прилегает очень тонкий пограничный слой.

Режимом вязкого слоя называют такой режим обтекания, при котором

$$\mathrm{Kn} = l_s/\Delta \approx \sqrt{K_\rho}. \quad (5.4.13)$$

Число Рейнольдса для этого режима течения меньше, чем для первого, толщина ударной волны мала, однако течение в непосредственной окрестности волны должно рассматриваться с учетом вязкости и теплопроводности.

Режимом полностью сомкнувшихся слоев называют режим, при котором

$$\mathrm{Kn} = l_s/\Delta = 1. \qquad (5.4.14)$$

В этом режиме ударная волна не может моделироваться поверхностью разрыва, и строгое исследование этого режима требует использования кинетической теории газов.

Режимом переходного слоя называют режим обтекания, при котором

$$\mathrm{Kn} = l_0/\Delta > 1. \qquad (5.4.15)$$

Этот случай полностью соответствует третьему режиму течения по классификации Цянь-Сюэ-Сэня [23].

Последний режим по классификации Пробстина — режим однократных столкновений — соответствует свободно-молекулярному режиму течения по классификации Цяня.

Удобно ввести следующую классификацию свойств излучающей среды, различая *оптически толстую среду, промежуточный случай и оптически тонкую среду* [18].

Оптически толстой называется среда, для которой радиационное число Кнудсена

$$\mathrm{Kn}_R = l_R/l_0 \ll 1. \qquad (5.4.16)$$

Длина свободного пробега излучения характеризует поглощение излучения, т. е. представляет собой средний путь, который проходит фотон, прежде чем он будет поглощен:

$$l_{R\nu} = 1/k_\nu, \qquad (5.4.17)$$

где k_ν — *спектральный коэффициент поглощения. Средней длиной свободного пробега излучения* называют величину

$$l_R = \frac{1}{\rho K_R} = \int_0^\infty \frac{1}{k_\nu}\frac{\partial L_\nu}{\partial T}\,d\nu \Bigg/ \int_0^\infty \frac{\partial L_\nu}{\partial T}\,d\nu, \qquad (5.4.18)$$

где K_R — *средний коэффициент поглощения*. Следует отметить, что l_R и K_R — функции термодинамических параметров ρ, T.

Оптически тонкой называют среду, для которой радиационное число Кнудсена

$$\mathrm{Kn}_R = l_R/l_0 \gg 1. \qquad (5.4.19)$$

Промежуточному случаю соответствует равенство

$$\mathrm{Kn}_R = l_R/l_0 \simeq 1. \qquad (5.4.20)$$

В этом случае для описания переноса излучения необходимо использовать интегродифференциальное кинетическое уравнение (4.4.8) для определения спектральной плотности энергетической яркости излучения L_ν. Примеры таких расчетов содержатся в [1].

В случае оптически тонкой и толстой сред уравнения переноса энергии излучения удается существенно упростить. В частности, оптически тонкую среду можно считать прозрачной, т. е. в этом случае фотоны перемещаются в газе без поглощения и испускания, так как они не испытывают столкновений. Поэтому в уравнении баланса энергии (5.1.18) величину q_R следует считать равной нулю. Выражение для лучистого теплового потока на непрозрачной серой поверхности твердого тела имеет вид

$$q_{Rw} = \varepsilon\sigma (T_w^4 - T_e^4), \qquad (5.4.21)$$

где ε — коэффициент черноты поверхности, T_w — температура поверхности тела, T_e — температура газовой среды.

Для оптически толстого слоя хорошую точность имеет рассмотренное в гл. 4 приближение лучистой теплопроводности, т. е. в этом случае также нет необходимости решать сложное интегродифференциальное уравнение (4.4.8).

В заключение заметим, что в зависимости от значений чисел Дамкеллера система уравнений механики реагирующих газов допускает существенные упрощения в двух предельных случаях. Рассмотрим уравнения неразрывности для компонентов. В них входят члены, учитывающие перенос компонента α через поверхность элементарного объема V в газовой фазе и образование в нем компонента α за счет химических реакций. В случае если макроскопический и микроскопический перенос вещества существенно больше образования компонента за счет химических реакций, правыми частями уравнений неразрывности по сравнению с левыми можно пренебречь и мы приходим к уравнению *химически замороженного течения*. Химически замороженным течение называют в том случае, если за время пребывания жидкой частицы многокомпонентной реакционноспособной смеси в окрестности обтекаемого твердого тела концентрации компонентов жидкой частицы изменяются только вследствие конвекции и диффузии компонентов. Это может произойти, когда числа Дамкеллера $\mathrm{Dam}_j \ll 1$, что характер-

но для низких температур или очень высоких энергий активации.

Итак, уравнение диффузии для химически замороженного течения

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho c_\alpha + \operatorname{div}(\rho c_\alpha \mathbf{v} + \mathbf{J}_\alpha) = 0,\ \alpha = 1,\ \ldots,\ \mu. \quad (5.4.22)$$

Одно из этих соотношений можно заменить уравнением

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0. \quad (5.4.23)$$

При высоких температурах или при низких энергиях активации реализуется второй предельный случай — *химически равновесные течения*, для которых $\mathrm{Dam}_j \gg 1$. Течение называют химически равновесным, если во время пребывания жидкой частицы в окрестности обтекаемого тела состав этой частицы практически мгновенно подстраивается под локальное значение температуры частицы.

Из определения химически равновесных течений следует, что конвективный и диффузионный перенос вещества практически не влияет на состав жидкой частицы и концентрации компонентов жидкой частицы следует вычислять на основании закона действующих масс.

Таким образом, мы приходим к системе уравнений

$$R_\alpha = 0,\ \alpha = 1,\ 2,\ \ldots,\ \mu. \quad (5.4.24)$$

Использование методов линейной алгебры в химической кинетике позволяет найти *инварианты химических реакций*, т. е. линейные комбинации концентраций компонентов, которые не меняются в ходе той или иной совокупности химических реакций. К инвариантам химических реакций можно, в частности, отнести концентрацию атомов. Использование того факта, что концентрации элементов не меняются при химических превращениях, позволяет упростить некоторую часть уравнений диффузии, используя систему уравнений сохранения для отдельных элементов (5.1.19).

Помимо уравнений (5.1.19) для равновесных течений из (5.5.1) получаем $\mu - \nu$ независимых соотношений для определения равновесных концентраций:

$$\prod_{\beta=1}^{\mu} \bar{c}_\beta^{\nu_{\beta r}} = \frac{p^{n_r}}{k_{pr}\left(\sum_{\alpha=1}^{\mu} \bar{c}_\alpha\right)^{n_r}} \prod_{\beta=1}^{\mu} \bar{c}_\beta^{\nu'_{\beta r}},\ \bar{c}_\alpha = c_\alpha / M_\alpha, \quad (5.4.25)$$

где $n_r = m_r - m_r'$. Если равновесные концентрации известны, то соотношения (5.4.25) могут служить для определения констант равновесия.

Надо сказать, что понятия замороженных и равновесных течений являются одними из основных в механике реагирующих газов. Для этих течений могут быть сформулированы понятия *замороженной* и *равновесной скоростей звука*.

Равновесной скоростью звука называют величину, определяемую по формуле

$$a_e = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{s,\ c_\alpha = c_{\alpha e}}},\ \alpha = 1, 2, \ldots, \mu, \qquad (5.4.26)$$

где $c_{\alpha e}$ — равновесные значения концентраций компонентов.

Замороженной скоростью звука называют скорость газовой смеси, состав которой остается неизменным, т. е.

$$a_\infty = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{s,\ c_\alpha = c_{\alpha 0}}},\ \alpha = 1, 2, \ldots, \mu. \qquad (5.4.27)$$

Равновесная и замороженная скорости звука являются основными понятиями физической газодинамики. В связи с этим определением зависимости скорости звука от скорости релаксационных процессов занимались такие выдающиеся ученые, как А. Эйнштейн, Л. И. Мандельштам, М. А. Леонтович, которые заложили основы феноменологической релаксационной теории, пригодной для описания любых неравновесных процессов в любых веществах. Основы этой теории изложены в книге И. Г. Михайлова и др.* В этой книге, а также в [2] показано, что скорость звука зависит от скоростей неравновесных химических реакций, однако при проведении оценок можно использовать a_e или a_∞, как это сделано, например, в §5.2, где под характерной скоростью звука a_0 понимается a_e или a_∞ в зависимости от того, к какому типу течения ближе всего подходит рассматриваемое аэротермохимическое явление.

---

* Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П. Основы молекулярной акустики. М., 1964.

§ 5.5. Основные начальные и граничные условия. Понятие о сопряженных задачах механики реагирующих сред

Для математического моделирования конкретных течений многокомпонентного реагирующего газа необходимо поставить соответствующие начальные и граничные условия Все задачи аэротермохимии можно разбить на *внешние и внутренние.* В первом случае газовый поток полностью охватывает обтекаемое тело (типичный пример — полет летательного аппарата в атмосфере), а во втором случае, наоборот, поток газа ограничен твердыми стенками (типичный пример — течение газа в трубах). Поэтому граничные и начальные условия различают в зависимости от типа задачи.

Начальные условия в общем случае имеют вид

$$\mathbf{v}|_{t=0} = \mathbf{v}_{\text{н}}(x, y, z);\ c_\alpha|_{t=0} = c_{\alpha\text{н}}(x, y, z);$$
$$T|_{t=0} = T_{\text{н}}(x, y, z); \qquad (5.5.1)$$
$$p|_{t=0} = p_{\text{н}}(x, y, z),\ L_{\text{v}}|_{t=0} = L_{\text{vн}}(x, y, z),$$

где индексом н помечены функции, определяющие параметры аэротермохимического течения в начальный момент времени. Конкретный вид этих функций определяется для каждой конкретной задачи в отдельности.

Если, например, твердое тело приводится в движение в покоящейся реагирующей жидкости, то течение жидкости вначале будет безвихревым, затем в жидкости в окрестности твердого тела возникнет вихревая пелена, которая будет диффундировать во внешний поток, в результате чего вблизи тела образуется пограничный слой газа. Для описания течения в пограничном слое при обтекании тела вязкой несжимаемой жидкостью начальные условия записываются в виде (5.5.1), но вместо индекса н следует использовать индекс *е*, который означает, что в качестве начальных условий принимаются параметры для безвихревого течения невязкой жидкости.

Если твердое тело внезапно приводится в движение в покоящемся многокомпонентном газе и движется затем в нем с постоянной сверхзвуковой скоростью, то впереди тела сразу образуется ударная волна (тело действует как поршень). Если тело движется из состояния покоя ускоренно, то оно генерирует в газе волны сжатия, которые затем также образуют криволинейную ударную волну вследствие

того, что последующие волны сжатия догоняют предыдущие.

Начальные условия в этом случае можно также записать в виде (5.5.1), однако индекс н следует приписывать значениям аэротермохимических параметров, характеризующих невязкое (но не безвихревое) течение за ударной волной. Если интенсивность ударной волны мала, то начальные условия в первом и во втором случаях совпадают.

Следует подчеркнуть, что если нас интересуют все этапы развития течения при движении тела в вязком газе, в том числе и этап формирования ударной волны, то в (5.5.1) в качестве функций, характеризующих начальное состояние газа, надо брать параметры, соответствующие покоящемуся газу. Обычно систему координат связывают с твердым телом, поэтому в последнем случае $\mathbf{v}_0(x, y, z) = -\mathbf{v}_н$, где $\mathbf{v}_н$ — скорость тела в начальный момент времени.

Наряду с начальными условиями для решения системы уравнений (5.1.27)—(5.1.32) необходимо поставить и граничные условия.

Для типичной внутренней задачи (течения газа в трубе) начальные условия имеют вид (5.5.1), а функции, помеченные индексом 0 характеризуют состояние покоящегося газа.

Если жидкость вязкая, то на поверхности тела скорости жидкости (или достаточно плотного газа) и тела равны друг другу и в системе координат, связанной с телом, как для внешних, так и для внутренних задач имеем известное **условие прилипания**

$$\mathbf{v}|_Г = 0, \tag{5.5.2}$$

где $Г$ — непроницаемая поверхность обтекаемого тела. Векторное условие (5.5.2) эквивалентно трем скалярным, т. е. оно справедливо для любой проекции скорости при обтекании тела потоком вязкой жидкости.

Если рассматривается течение разреженного газа, то вместо условия прилипания (5.5.2) используют **условие скольжения**, которое имеет вид

$$v_τ|_Г = \varkappa_v \left.\frac{\partial v_τ}{\partial n}\right|_Г, \tag{5.5.3}$$

где $\varkappa_v$ — коэффициент пропорциональности, который положителен или равен нулю; $v_τ$ — проекция скорости на направление касательной к обтекаемой поверхности, $\partial/\partial n$ — производная по нормали к обтекаемой поверхности.

Величина $\varkappa_v$ пропорциональна длине свободного пробега. Если $\varkappa_v = 0$, то из (5.5.3) получаем **условие прилипания для касательной составляющей скорости.**

Для течения невязкого газа (модель Эйлера) условие прилипания не выполняется и для непроницаемой поверхности используют **условие непротекания**

$$v_n|_\Gamma = 0. \tag{5.5.4}$$

Если поверхность обтекаемого тела проницаема, то для определения нормальной компоненты скорости задают расход газа на его поверхности:

$$(\rho v_n)_w = f(s, t) \tag{5.5.5}$$

где s — координата по обводу обтекаемого тела, а $f(s, t)$ — функция, характеризующая массовую скорость вдува или отсоса газа. Если обтекаемое пористое тело горит и сублимирует в потоке газа, то условие (5.5.5) вырабатывается в процессе решения задачи не только для газовой фазы, но и для твердого тела, т. е. в результате решения сопряженной задачи [27].

Количество и тип граничных условий зависят от принятой для математического описания газа модели течения. В частности, для течений невязкого газа для скорости на обтекаемой поверхности используют только одно условие — (5.5.4) или (5.5.5). Для течений вязкого газа применяют условия прилипания при обтекании непроницаемой поверхности или же условие прилипания для касательной составляющей скорости и условие (5.5.5), если через поверхность обтекаемого тела вдувают или отсасывают газ. Наконец, при использовании модели Барнетта на обтекаемой поверхности приходится дополнительно накладывать условие на градиент скорости.

В настоящее время используют четыре граничных условия для температуры — *условия первого, второго, третьего и четвертого* рода:

$$T|_\Gamma = T_{sw};\quad -\lambda \frac{\partial T_s}{\partial n}\Big|_\Gamma = q_w;\quad -\lambda \frac{\partial T}{\partial n}\Big|_\Gamma = \alpha (T_w - T_e);$$

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial n}\Big|_\Gamma = \lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial n}\Big|_\Gamma, \tag{5.5.6}$$

где T_s — температура в твердом теле, α — так называемый *коэффициент теплоотдачи*.

Граничное условие первого рода используют, если тело обладает настолько большой теплопроводностью, что внутри его нет пространственных градиентов температуры.

Условия второго рода реализуются в том случае, если тепловой поток из газовой фазы — известная функция времени.

Условия третьего рода широко используют при решении задач конвективного теплообмена.

Наконец, условия четвертого рода используют при математическом описании кондуктивного и конвективного теплообмена в инертных средах [26]. На границе раздела двух сред при интегрировании уравнения энергии записывают условия равенства температур* и тепловых потоков. Иными словами, при использовании граничных условий четвертого рода температура внутри твердого тела является неизвестной функцией времени и координат. Условия четвертого рода являются *условиями сшивки*, или *сопряжения*. Поэтому задачи теплообмена, при решении которых используют эти условия, также приводят к сопряженным задачам [26]. Существенно, что при использовании упомянутых условий сопряжения необходимо определять поля температур в газовом потоке (T) и обтекаемом твердом теле (T_s).

В этом случае наиболее полно учитывается изменение температуры потока и тела в ходе процесса теплообмена. Заметим, что условие равенства тепловых потоков представляет собой математическую формулировку закона сохранения энергии на границе раздела инертных сред. Поэтому в общем случае реагирующих сред под сопряженной будет пониматься такая задача, при анализе которой одновременно решаются уравнения сохранения массы, импульса и энергии в газовом потоке и обтекаемом твердом теле с использованием энергетического и материального баланса на границе раздела сред**. Например, соответствующие граничные условия при осесимметричном обтекании высокоэнтальпийным потоком газа при достаточно больших числах Рейнольдса реагирующего монолитного твердого неиз-

---

* Если нет необходимости учитывать скачок температуры на поверхности, обтекаемой разреженным газом.

** Легко видеть, что это определение вытекает из более общего определения сопряженных задач механики реагирующих газов, приведенного в § 3.8.

лучающего тела и системы координат, связанной с поверхностью тела, имеют вид

$$T|_{y-0} = T_s|_{y=0}; \quad \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} + \sum_{i=1}^{N_s} R_{is} q_{si}\right)\Bigg|_{y=0} =$$

$$= \lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial y}\Bigg|_{y=0}; \qquad (5.5.7)$$

$$J_\alpha + (\rho v)_w c_\alpha = R_\alpha \text{ для } \alpha = 1, 2, \ldots, \mu - 1$$

$$\text{при } y = 0, \ t > 0; \qquad (5.5.8)$$

$$(\rho v)|_{y=0} = (\rho v)_w = \rho_s v_s = \sum_{\alpha=1}^{\mu} R_{\alpha s} \text{ при } y = 0, \ t > 0; \qquad (5.5.9)$$

$$u = u_e; \ v = 0, \ c_\alpha = c_{\alpha e}; \ T = T_e \text{ при } y \to \infty, \ t > 0; \qquad (5.5.10)$$

$$T_s|_{y=-\Delta_s} = T_{s\text{и}} \text{ или } \lambda_s \frac{\partial T}{\partial n}\Bigg|_{y=-\Delta_s} = 0. \qquad (5.5.11)$$

Здесь использована естественная система координат, оси которой x и y направлены по касательной и по нормали к обтекаемой поверхности, R_{is} и q_{is} — соответственно массовая скорость образования компонентов и тепловой эффект i-й независимой гетерогенной химической реакции; N_s — число независимых гетерогенных реакций, J_α — плотность диффузионного потока α-компонента, R_α — массовая скорость образования α-компонента в результате гетерогенных химических реакций и сублимации, $(\rho v)_w$ — массовая скорость термохимического разрушения тела, Δ_s — толщина слоя теплозащитного материала, индексы w и e приписывают параметрам на границе раздела сред и на внешней границе пограничного слоя, u, v — компоненты скорости.

Условия (5.5.7) представляют собой условие равенства температур и запись закона сохранения энергии на границе раздела сред соответственно, (5.5.8) — условия сохранения массы α-компонента, (5.5.9) — условие сохранения массы всех компонентов, а (5.5.10) — условия, характеризующие состояние реагирующего газа на внешней границе пограничного слоя. Наконец, условия (5.5.11) характеризуют тепловое состояние материала на границе слоя теплозащитного материала. Следует подчеркнуть, что при записи условий (5.5.11) молчаливо предполагалось, что в теплозащит-

ном слое перетеканием теплоты по образующей тела пренебрегают по сравнению с ее переносом по нормали к обтекаемой поверхности. Иначе для описания поля температур в твердом теле пришлось бы привлечь двумерное нестационарное уравнение теплопроводности, что сильно усложнило бы решение задачи. Вывод условий (5.5.7)—(5.5.11) как частный случай следует из более общих условий, полученных в § 6.3.

По существу, все задачи механики реагирующих газов являются сопряженными, так как при динамическом и тепловом взаимодействии материальных тел и сред имеет место влияние взаимодействия на состояние этих тел и сред. Проводя аналогию, можно сказать, что в динамике, части классической механики, этот эффект взаимодействия материальных тел описывается третьим законом Ньютона, а в механике реагирующих газов учет взаимодействия приводит к сопряженной постановке задачи.

При решении сопряженных задач механики реагирующих газов приходится преодолевать многочисленные математические трудности. В частности, уравнения описывающие состояние газовой и конденсированной фаз, имеют различную структуру, а иногда применяется и другой тип уравнений. Например, уравнения пограничного слоя имеют параболический тип, а уравнения теплопроводности в твердом теле для стационарного случая — эллиптический тип. Поэтому при решении задач конвективного теплообмена часто используют понятие *коэффициента теплообмена* α и граничные условия третьего рода. При этом используют следующую схему решения задач конвективного теплообмена:

а) решают уравнения сохранения массы, энергии и импульса, описывающие состояние газового потока отдельно от уравнений сохранения в обтекаемом твердом теле, и по формуле* определяют α:

$$\alpha = -\frac{\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial n}\right)\Big|_{\Gamma}}{T_w - T_e}, \quad T_w = T_s|_{\Gamma}; \qquad (5.5.12)$$

* Коэффициент теплообмена может быть определен и опытным путем. Во всяком случае, α положителен по определению, так как граничные условия третьего рода фиксируют при заданной разности $T_w - T_e$ направление теплового потока.

б) решают уравнения сохранения, описывающее состояние твердого тела при граничном условии третьего рода.

Аналогичный алгоритм применяют и для решения задач тепло- и массообмена при наличии химических превращений во взаимодействующих средах. Приведем, например, одну из первых формул для расчета конвективного теплового потока в точке торможения:

$$q_w = 0{,}94\,(\rho_w \eta_w)^{0,1}\,(\rho_e \eta_e)^{0,4}\left[1-(\mathrm{Le}^{0,52}-1)\frac{h_0}{h_e}\right]\times$$

$$\times\sqrt{\left(\frac{du_e}{dx}\right)_e}\,(h_e - h_w). \qquad (5.5.13)$$

При записи (5.5.13) использована естественная система координат, связанная с образующей тела вращения, индексы e и w приписывают параметрам на внешней границе пограничного слоя и на поверхности твердого тела соответственно, h_0 — энтальпия образования смеси газов при 0 К.

Формула (5.5.13) была получена в результате интерполяции числовых значений теплового потока, найденных путем численного интегрирования уравнений гиперзвукового равновесного пограничного слоя. Она, в сущности, не отличается по структуре от граничных условий третьего рода, но вместо разности температур использована разность энтальпий газа на внешней границе пограничного слоя и на поверхности твердого тела.

В работах А. В. Лыкова (см. [25]) показано, что в ряде случаев применение граничных условий третьего рода для задач конвективного теплообмена инертных тел с инертными газовыми потоками приводит к отрицательности коэффициента α, что противоречит физическому смыслу этой величины. Иными словами, в этих случаях задачу конвективного теплообмена недопустимо решать в раздельной простановке, так как это приводит к парадоксальным результатам. Аналогичный вывод на основании анализа ряда задач механики реагирующих газов содержится в книгах [4, 26, 27]. Поэтому любую задачу механики реагирующих газов целесообразно первоначально ставить как сопряженную.

Сопряженная постановка задачи позволяет наиболее полно описать динамическое и тепловое взаимодействия материальных тел и сред и избежать ошибок при математическом описании этого процесса. Современные вычислитель-

ные средства позволяют решать такие сложные сопряженные задачи механики реагирующих газов, как вход тел в плотные слои атмосферы [27, 28]. Такой подход не отменяет обоснованного упрощения задачи, в том числе и использования в тех случаях, когда это возможно, простейших граничных условий первого, второго и третьего рода. Например, из простейшего балансового соотношения (5.5.7) в том случае, если отсутствуют гетерогенные реакции, а твердым телом является термостат, следует граничное условие первого рода для температуры. Если нет гетерогенных реакций, а тепловой поток из газовой фазы можно представить в виде $\alpha (T_w - T_e)$, то из второго соотношения (5.5.7) получим граничное условие третьего рода.

Наиболее простые граничные условия для концентраций компонентов на поверхности обтекаемого реагирующего твердого тела, имеющие вид

$$c_\alpha|_\Gamma = c_{\alpha w}, \quad \left.\frac{\partial c_\alpha}{\partial n}\right|_\Gamma = 0 \qquad (5.5.14)$$

(где $c_{\alpha w}$ — известная функция времени и координат точек поверхности обтекаемого тела), также могут быть получены, как предельные случаи из балансовых соотношений (5.5.8).

Первое условие (5.5.14) справедливо для так называемого *идеально каталитического твердого тела*, которое характеризуется тем, что на его поверхности выполняются условия химического равновесия:

$$R_{\alpha s} = 0; \ \alpha = 1, 2, \ldots, \mu - 1; \quad \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_\alpha = 1. \qquad (5.5.15)$$

Условия (5.5.15) справедливы, если скорости гетерогенных реакций настолько велики, что величинами в левой части (5.5.8) можно пренебречь по сравнению с $R_{\alpha s}$.

На поверхности идеально каталитического тела скорости гетерогенных реакций настолько велики, что концентрации компонентов определяются в основном химической кинетикой, причем выполняются условия детального химического равновесия.

Что касается второго условия (5.5.14), то оно справедливо для идеально инертного тела, на поверхности которого не происходит никаких гетерогенных химических реакций и сублимации (испарения).

Глава 6. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ И ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В ПОРИСТОМ РЕАГИРУЮЩЕМ ТЕЛЕ

§ 6.1. Основные понятия и уравнения

Явления воспламенения и горения неразрывно связаны с реакциями окисления или разложения реагентов, они представляют собой сложные физико-химические процессы взаимодействия горючего и окислителя и сопровождаются выделением теплоты и света.

Следует отметить, что воспламенение и горение возможны не только в атмосфере, содержащей кислород. Многие металлы «горят» в атмосфере, содержащей хлор, пары серы и т. д. Кроме того, значительным тепловым эффектом обладают некоторые экзотермические реакции разложения как газообразных, так и конденсированных реагентов.

Классификацию явлений горения и воспламенения производят по той роли, которую играет тепло- и массообмен в этих процессах.

Воспламенением называют процесс, в рамках которого скорость химической реакции возрастает практически от нуля до конечных значений. При воспламенении тепловые потери от реакционноспособной системы всегда затрудняют развитие этого процесса.

Если же процесс обусловлен тепло- и массообменом зоны экзотермических реакций со свежей горючей смесью, то говорят о *распространении* пламени.

Дадим классификацию явлений воспламенения.

Воспламенение, при котором скорость реакций возрастает вследствие роста температуры реагирующей системы, называют *тепловым*. Такой процесс имеет тепловую природу. Если скорость реакции возрастает вследствие роста числа активных центров, воспламенение имеет *цепную* природу. Иногда оба механизма реализуются одновременно. В этом случае говорят о *цепочечно-тепловом воспламенении*.

Воспламенение в гомогенной термодинамической системе называют *гомогенным*. Воспламенение на границе раздела сред гетерогенной термодинамической системы называют *гетерогенным*.

Явления воспламенения различают также по способу инициирования и характеру протекания процесса.

Самовоспламенением называют процесс, при котором начальная температура реагента и температура внешней среды мало отличаются друг от друга и реагирующая система отдает теплоту внешней среде практически в течение всего времени процесса воспламенения. Тепловое самовоспламенение иногда называют *тепловым взрывом*.

Процесс, в котором воспламенению предшествует ввод энергии (активных центров) в реагирующую систему извне, называют *вынужденным воспламенением*, или *зажиганием*.

Следует также отметить, что при самовоспламенении, как правило, градиенты температур внутри реагирующей системы невелики, т. е. вся масса реагента воспламеняется практически одновременно без внешнего воздействия. При зажигании воспламеняется только незначительная часть массы реагента реагирующей системы, после чего горение распространяется по всей массе реагента. Таким образом, самовоспламенение и зажигание представляют собой п р е д е л ь н ы е режимы явления воспламенения.

Явление воспламенения характерно тем, что для него существует скрытый период протекания реакции, во время которого происходит накапливание теплоты (или активных центров, если воспламенение имеет цепную природу). Это связано с конечностью скорости химической реакции при любой температуре. Период накапливания теплоты (активных центров) называют *периодом индукции* данной реакционноспособной системы для явления самовоспламенения и *временем зажигания* для явления зажигания.

Следует отметить, что процесс воспламенения является существенно н е р а в н о в е с н ы м процессом, поэтому при его изучении скоростями обратных химических реакций обычно пренебрегают.

Явление воспламенения играет значительную роль в природе и технике. Оно обеспечивает процесс стационарного горения в различных топках, двигателях внутреннего сгорания и ракетных двигателях. Основная задача теории воспламенения — определить условия, при которых оно имеет место, а также время воспламенения.

Помимо воспламенения в теории горения изучают проблему *гашения и стабилизации пламен*. В теории гашения изучают влияние «холодных» стенок на фронт пламени, а теорию стабилизации используют для предсказания скоростей потока, при которых еще может существовать стационарное пламя.

Основная система уравнений аэротермохимии является одновременно основной системой уравнений теории воспламенения, горения, стабилизации и гашения в случае, если исходные продукты и продукты горения газообразны.

Очень часто для изучения механизма явления используют предположение о том, что все параметры состояния реакционноспособной термодинамической системы зависят только от времени и одной независимой переменной.

Одномерное аэротермохимическое явление имеет место, если векторы среднемассовой скорости, массовых сил и полного потока излучения направлены вдоль одной из трех взаимноортогональных координатный осей, а все термодинамические параметры потока остаются постоянными на поверхностях, ортогональных этой оси.

Используя это допущение и основные уравнения аэротермохимии, приведенные в пятой главе, получим следующую систему уравнений:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r^m} \frac{\partial}{\partial r} (\rho u r^m) = 0, \tag{6.1.1}$$

$$\rho \left(\frac{\partial c_\alpha}{\partial r} + \frac{\partial c_\alpha}{\partial r} \right) = R_\alpha - \frac{1}{r^m} \frac{\partial}{\partial r} (r^m J_\alpha).$$

$$\alpha = 1, \ldots, \mu - 1; \quad \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_\alpha = 1; \tag{6.1.2}$$

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} \right) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \left[\eta \left(\frac{4}{3} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{2mu}{r} \right) \right] +$$

$$+ \frac{2m\eta}{r} \left(\frac{\partial u}{\partial r} - \frac{u}{r} \right) + \rho \sum_{\alpha=1}^{\mu} F_\alpha c_\alpha; \tag{6.1.3}$$

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{\partial p}{\partial t} + u \frac{\partial p}{\partial r} + 2\eta \left[\left(\frac{\partial u}{\partial r} \right)^2 + m \left(\frac{u}{r} \right)^2 \right] -$$

$$- \frac{2}{3} \eta \left(\frac{\partial u}{\partial r} + m \frac{u}{r} \right)^2 + \sum_{\alpha=1}^{\mu} F_\alpha J_\alpha +$$

$$+ \frac{1}{r^m} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda r^m \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{\partial T}{\partial r} \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_{p\alpha} J_\alpha +$$

$$+\sum_{k=1}^{N_r} q_k R_k - \frac{1}{r^m}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^m \sum_{\alpha=1}^{\mu}\sum_{\substack{\beta=1\\ \beta\neq\alpha}}^{\mu} \frac{x_\beta RTD_\alpha^T}{M_\alpha \rho D_{\alpha\beta}} \times\right.$$

$$\left.\times\left(\frac{J_\alpha}{c_\alpha}-\frac{J_\beta}{c_\beta}\right)\right]-\frac{1}{r^m}\frac{\partial}{\partial r}(r^m q_R); \qquad (6.1.4)$$

$$\mathbf{q}_R=\int_0^\infty d\nu \int_{4\pi} L_\nu(\Omega)\,\Omega d\Omega; \qquad (6.1.5)$$

$$\frac{1}{c_\nu}\frac{\partial L_\nu}{\partial t}+\Omega_r\frac{\partial L_\nu}{\partial r}=j_\nu-k_\nu L_\nu+$$

$$+\beta_\nu\int_{4\pi} L_\nu(\Omega')\gamma_\nu(\Omega',\Omega)\,d\Omega'; \qquad (6.1.6)$$

$$\frac{\partial x_\alpha}{\partial r}+(x_\alpha-c_\alpha)\frac{\partial \ln p}{\partial r}-\frac{\rho c_\alpha}{p}\left(F_\alpha-\sum_{\beta=1}^{\mu} c_\beta F_\beta\right)=$$

$$=\sum_{\beta=1}^{\mu}\frac{x_\alpha x_\beta}{\rho D_{\alpha\beta}}\left(\frac{J_\alpha}{c_\alpha}-\frac{J_\beta}{c_\beta}\right)+$$

$$+\left(\frac{\partial \ln T}{\partial r}\right)\sum_{\beta=1}^{\mu}\frac{x_\alpha x_\beta}{\rho D_{\alpha\beta}}\left(\frac{D_\alpha^T}{c_\alpha}-\frac{D_\beta^T}{c_\beta}\right); \qquad (6.1.7)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} J_\alpha=0, \quad p=\rho RT\sum_{\alpha=1}^{\mu}(c_\alpha/M_\alpha). \qquad (6.1.8)$$

Выражение (6.1.1) представляет собой **уравнение неразрывности для всей смеси в целом.** Его получают из уравнения (5.1.14) с учетом того, что

$$\operatorname{div}(\rho\mathbf{v})=\frac{1}{r^m}\frac{\partial}{\partial r}(\rho u r^m), \qquad (6.1.9)$$

где $u = v_r$ — проекция скорости на ту ось, направление которой параллельно вектору $\mathbf{v}$, и $m = 0, 1, 2$ для плоского, цилиндрического и сферического одномерных течений соответственно.

Выражения (6.1.2) представляют собой **уравнения неразрывности отдельных компонентов.** Их легко получить из уравнений (5.1.15) с учетом того, что в нашем случае

$$\left(\mathbf{v}\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right)c_\alpha = u\frac{\partial c_\alpha}{\partial r}, \quad \operatorname{div}\mathbf{J}_\alpha = \frac{1}{r^m}\frac{\partial}{\partial r}(r^m J_\alpha), \quad (6.1.10)$$

где $J_\alpha = \mathbf{J}_\alpha\cdot\mathbf{r}_0$ — проекция вектора плотности диффузионного потока.

Следует отметить, что из μ уравнений (6.1.2) только $\mu - 1$ независимы, так как система этих уравнений имеет алгебраический интеграл (6.1.2), вытекающий их определения массовых концентраций c_α. Поэтому при определении c_α можно решать $\mu - 1$ уравнений (6.1.2) и использовать алгебраический интеграл (6.1.3).

Выражение (6.1.3) представляет собой **уравнение движения.** Оно получено из уравнения (5.1.5) умножением на орт $\mathbf{r}_0$, направление которого параллельно направлению вектора $\mathbf{v}$, с учетом очевидных соотношений

$$\mathbf{f}\cdot\mathbf{r}_0 = \frac{\partial}{\partial r}\left[\eta\left(\frac{4}{3}\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{2m}{r}u\right)\right],$$

$$\mathbf{F}\cdot\mathbf{r}_0 = F = \sum_{\alpha=1}^{\mu} F_\alpha c_\alpha, \quad (6.1.11)$$

$$\mathbf{r}_0\cdot\operatorname{grad} p = \frac{\partial p}{\partial r},$$

где $F_\alpha = \mathbf{F}_\alpha\cdot\mathbf{r}_0$, а η — *коэффициент сдвиговой вязкости* (считалось, что коэффициент объемной вязкости $\varkappa = 0$).

Выражение (6.1.4), представляющее собой **уравнение сохранения энергии,** получено из уравнения (5.1.26) с учетом одномерности аэротермохимического явления. Физический смысл каждого члена правой части этого уравнения такой же, как и у соответствующих членов уравнения (5.1.26), причем

$$c_p = \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_\alpha c_{p\alpha}, \quad q_R = \mathbf{q}_R\cdot\mathbf{r}_0. \quad (6.1.12)$$

Выражение (6.1.5) представляет собой вектор плотности радиационного потока энергии. В этом выражении ν — частота, L_ν — спектральная плотность энергетической яркости излучения, Ω — ориентированный телесный угол.

Так как q_R определяется через L_ν, то выражение (6.1.5) необходимо дополнить **кинетическим уравнением переноса излучения** (6.1.6), которое очевидным образом следует из уравнения (4.4.10). В этом уравнении k'_ν — *спектральный коэффициент ослабления*, j_ν — *объемная спектральная плотность спонтанного излучения*, β_ν — *спектральный коэффициент рассеяния*.

Выражения (6.1.7), полученные из уравнений (5.1.15), представляют собой **уравнение Стефана—Максвелла для определения** J_α — проекций диффузионного потока на направление координатной оси. Из этих соотношений только $\mu - 1$ независимы, так как, по определению J_α, существует связь (6.1.8).

Наконец, второе уравнение (6.1.8) — это **уравнение состояния газа,** представляющего собой μ-компонентную смесь идеальных газов.

Таким образом, имеем замкнутую систему $2\mu + 6$ уравнений (6.1.1)—(6.1.8) для определения $2\mu + 6$ неизвестных: c_α, ρ, T, p, u, J_α, L_ν, q_R.

Следует отметить, что два уравнения этой системы — (6.1.5) и (6.1.6) — являются интегродифференциальными. Все остальные уравнения, за исключением конечных соотношений, представляют собой нелинейные уравнения в частных производных. В связи с этим решение системы одномерных уравнений даже с использованием современных ЭВМ представляет собой трудную задачу. Ввиду сложности основной системы уравнений при рассмотрении различных классов задач теории горения вводят те или иные упрощающие допущения.

Как правило, при зажигании и горении газообразных реагентов переносом энергии излучением пренебрегают по сравнению, например, с переносом энергии молекулярной теплопроводностью. Однако при горении запыленных газов и частиц металлов вклад излучения может оказаться существенным. Если в основной системе уравнений (6.1.1)—(6.1.8) опустить члены, характеризующие перенос энергии излучением, то эта система значительно упрощается, так как уравнение сохранения энергии станет не интегродифференциальным уравнением, а уравнением в частных производных.

В случае отсутствия сильных гравитационных или электромагнитных полей в уравнении (6.1.3) опускают член, характеризующий массовые силы, вместе с ним и член, характеризующий работу массовых сил в уравнении энергии (6.1.4), а также соответствующее слагаемое в левой части

соотношений (6.1.7). В уравнении (6.1.4) обычно не учитывают член, характеризующий приток теплоты вследствие термодиффузии. В большинстве ранних работ по воспламенению и горению принималось также допущение $c_{p\alpha} = \text{idem}$ (теплоемкости компонентов одинаковы), тогда $\sum_{\infty} c_{p\alpha} J_\alpha = 0$ и уравнение сохранения энергии упрощается еще больше. Часто используют предположение, что имеет место лишь одна независимая гомогенная реакция.

Очень серьезные допущения принимаются при рассмотрении диффузии компонентов. В большинстве работ по горению используют один эффективный коэффициент диффузии, который зависит от температуры и давления так же, как бинарный коэффициент диффузии, что согласно данным Г. А. Тирского, необоснованно, так как эффективный коэффициент диффузии может принимать любые, в том числе и отрицательные, значения, а бинарный коэффициент диффузии всегда больше нуля.

Рассмотрим одномерную плоскую задачу в случае, когда процесс можно считать изобарным, а дино- и термодиффузия не имеют места. В этом случае соотношение Стефана—Максвелла существенно упрощается:

$$\frac{\partial x_\alpha}{\partial r} = \sum_{\beta=1}^{\mu} \frac{x_\alpha x_\beta}{\rho D_{\alpha\beta}} \left(\frac{J_\alpha}{c_\alpha} - \frac{J_\beta}{c_\beta} \right). \qquad (6.1.13)$$

Переходя в (6.1.13) от $\partial x_\alpha / \partial r$ к $\partial c_\alpha / \partial r$, получим

$$J_\alpha \sum_{\beta=1}^{\mu} \frac{x_\beta}{D_{i\beta}} +$$

$$+ \sum_{\beta=1}^{\mu} \left[\sum_{k=1}^{\mu} \left(\frac{M}{M_\beta} - \frac{M}{M_k} \right) \frac{c_k}{D_{k\beta}} - \frac{M}{M_\beta} \frac{1}{D_{\alpha\beta}} \right] J_\beta c_\alpha =$$

$$= -\rho \frac{\partial c_\alpha}{\partial r}. \qquad (6.1.14)$$

Представим формально J_α в виде

$$J_\alpha = -\rho D_{\blacksquare} \frac{\partial c_\alpha}{\partial r}, \qquad (6.1.15)$$

где D_α — *эффективный коэффициент диффузии*. Подставляя (6.1.15) в (6.1.14), получим

$$\frac{1}{D_\alpha} = \sum_{\beta=1}^{\mu} \frac{x_\beta}{D_{\alpha\beta}} + \sum_{\beta=1}^{\mu} \left[\sum_{k=1}^{\mu} \left(\frac{M}{M_\beta} - \frac{M}{M_k} \right) \frac{c_k}{D_{k\beta}} - \right.$$

$$\left. - \frac{M}{M_\beta} \frac{1}{D_{\alpha\beta}} \right] \frac{J_\beta}{J_\alpha} c_\alpha. \qquad (6.1.16)$$

Из соотношения (6.1.16), впервые полученного Г. А. Тирским, следует, что D_α зависит от концентраций всех компонентов c_α и J_α.

Если концентрация компонента α мала, то из (6.1.16) находим

$$\frac{1}{D_\alpha} = \sum_{\beta=1}^{\mu} \frac{x_\beta}{D_{\alpha\beta}}. \qquad (6.1.17)$$

Более точной является **формула Уилке**

$$D_\alpha = \frac{1 - x_\alpha}{\sum_{\beta=1}^{\mu} (x_\beta / D_{\alpha\beta})}, \qquad (6.1.18)$$

согласно которой $\sum_{\alpha=1}^{\mu} D_\alpha = 0$.

Следует отметить, однако, что при применении формулы Уилке, согласно данным Н. А. Анфимова, не удовлетворяется алгебраическое соотношение $\sum_{\alpha=1}^{\mu} c_\alpha = 1$.

§ 6.2. Математическая модель процессов переноса в пористом реагирующем твердом теле

Проблема построения корректной математической модели процессов тепло- и массопереноса в конденсированной фазе (k-фазе) связана с рассмотрением многообразных физико-химических процессов. К таким процессам относят:

1) фазовые превращения, высокотемпературное плавление, испарение или сублимация твердого реагента;

2) химические превращения в k-фазе с выделением активных газообразных или жидких продуктов реакций, способных к дальнейшим физико-химическим превращениям;

3) диспергирование твердого реагента, возникающее вследствие быстрого выделения газообразных продуктов реакции в реакционном слое конденсированной фазы;

4) истечение образовавшихся газообразных продуктов реакций через твердый «скелет» пористой среды, возникающей в результате перечисленных выше высокотемпературных явлений;

5) пиролитическое осаждение продуктов газофазных реакций и гетерогенные реакции на поверхности образующихся пор;

6) изменение длины полимерных цепей и материала «скелета» в результате воздействия давления образующихся газообразных продуктов и температуры (усадка исходного материала и «скелета»).

Надо отметить, что перечисленные выше явления наблюдают как в теплозащитных покрытиях при воздействии высоких температур, так и при горении смесевых твердых топлив. При тепловом воздействии в силу перечисленных выше явлений развивается процесс нарушения первоначальной структуры этих материалов — процесс *деструкции*.

Всюду ниже будем предполагать, что процесс деструкции является о д н о м е р н ы м. Это допущение является достаточно точным, если размер реакционной зоны и толщина прогретого слоя значительно меньше характерной длины, а размер частиц твердого остатка меньше толщины реакционной зоны. Даже при таком допущении тепло- и массоперенос в теплозащитных покрытиях и при горении описывается сложными нелинейными системами уравнений в частных производных, которые выводятся ниже.

В настоящее время для тепловой защиты гиперзвуковых аппаратов применяют углеродистые и коксующиеся, плавящиеся, сублимирующиеся материалы.

К первой группе материалов относятся графит, различные текстолиты с высоким содержанием смолы и термореактивные пластмассы, ко второй — стеклопластик, кварцевое стекло и различные силикаты, а к третьей — вещества с достаточно высокими теплотой сублимации и массовой скоростью уноса.

Процесс термохимического разрушения этих материалов является совокупностью многообразных физико-химических явлений, которые были перечислены выше.

Условно механизмы термохимического разрушения можно разбить на *объемные и поверхностные*.

В первом случае материал покрытия разрушается при тепловом воздействии газового потока в некотором слое, примыкающем к поверхности. Механизм разрушения связан с объемными химическими реакциями разложения (пиролиза), полиморфными превращениями в исходном конденсированном веществе и последующим истечением газообразных продуктов разложения через макропоры образующегося твердого коксового остатка.

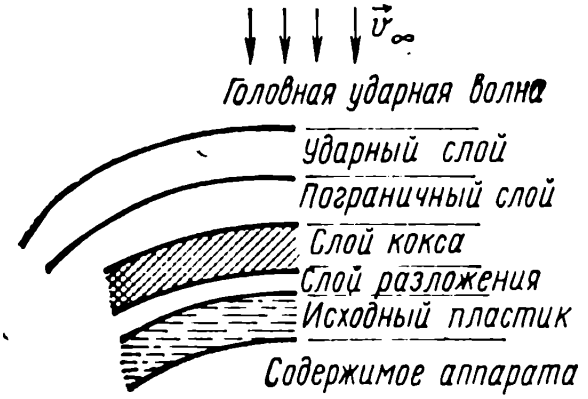


Рис. 6.2.1. Схема обтекания гиперзвукового аппарата в плотных слоях атмосферы с учетом характерных зон тепло-и массообмена

Во втором случае механизм разрушения обусловлен гетерогенными реакциями и сублимацией материала покрытия.

Ниже выводится система уравнений в частных производных, учитывающая специфику механизмов термохимического разрушения и горения пористых реагирующих материалов. К ним, в частности, относят коксующиеся теплозащитные материалы. Эти материалы являются одним из наиболее перспективных теплозащитных покрытий. Тепловой защиты гиперзвукового аппарата достигают кондуктивным и конвективным теплоотводом, разложением пластика и эндотермическими химическими реакциями, испарением и сублимацией, излучением от поверхности коксового слоя и утолщением пограничного слоя вследствие вдува продуктов пиролиза в пограничный слой. На **рис. 6.2.1** изображены различные зоны, образующиеся при входе гиперзвукового аппарата в плотные слои атмосферы.

В состав коксующихся пластиков, которые употребляют в качестве теплозащитных покрытий,обычно входят элементы H, C, N, O. Исследование гетерогенных процессов на поверхности таких покрытий в силу многокомпонентности и пористости материала покрытия оказывается весьма сложным. Известно, что в результате разрушения коксующихся пластиков происходит:

1) пиролиз материала, выделение газообразных продуктов реакции и образование коксового остатка, состоящего из углерода,

2) разрушение кокса.

Исследованию пиролиза пластиков и разрушения коксового остатка посвящены многочисленные работы (см. [4, 27—29], где даны соответствующие ссылки). К этой группе работ примыкают близкие по тематике работы, посвященные горению натуральных углей и графитов [30—32].

Анализ результатов этих исследований позволяет считать, что термохимическое разрушение кокса происходит по одному из следующих режимов:

кинетическому режиму, при котором скорость разрушения определяется скоростью протекания гетерогенных химических реакций окисления (обычно этот режим реализуется, если температура поверхности покрытия $T_w < T_1 \sim$ $\sim$ 1400 K);

диффузионному режиму, при котором скорость разрушения материала теплозащитного покрытия определяется скоростью диффузии окислителя (обычно этот режим реализуется при $T_1 < T_w < T_2 \sim 2800$ K);

режиму сублимации, при котором скорость разрушения определяется скоростью испарения материала покрытия (обычно этот режим реализуется при $T_2 < T_w$).

Наряду с термохимическим разрушением коксового остатка, как правило, при определенных физических условиях реализуется так называемый *механический унос материала* [4, 27], когда макроскопические частицы материала по тем или иным причинам попадают в газовый поток.

При выводе системы уравнений тепло- и массообмена будем считать, что:

1) конденсированная фаза состоит из двух компонентов: исходного материала и конденсированных продуктов разложения;

2) в системе протекает гомогенная необратимая реакция разложения вида

$$\nu_1 A_1 \to \nu_2' A_2 + \sum_{\alpha=1}^{N} \nu_{3\alpha}' A_{3\alpha},$$

где A_1 — символ исходного конденсированного вещества, A_2 — символ конденсированного продукта реакции, $A_{3\alpha}$ — символы газообразных продуктов реакции, ν_1, ν_2', $\nu_{3\alpha}'$ — стехиометрические коэффициенты*;

* В дальнейшем индексы 1, 2, 3 мы будем употреблять для обозначения термодинамических параметров исходного компонента, конденсированного продукта реакции и газовой фазы соответственно.

3) в результате гомогенной реакции разложения в теплозащитном покрытии образуются поры, радиус которых одинаков;

3) газовая фаза состоит из N газообразных продуктов реакций, протекающих на стенках и внутри пор;

5) среда (материал теплозащитного покрытия в процессе тепло- и массообмена) является однотемпературной;

6) скорость усадки материала покрытия мала по сравнению с линейной скоростью термохимического и механического разрушения;

7) истинная плотность конденсированных компонентов постоянна;

8) число выходов пор на единичную площадь границы раздела сред остается постоянным;

9) действие объемных сил не учитывается.

Следует отметить, что истинная кинетика разложения, как правило, не известна, поэтому в дальнейшем для простоты будем считать, что реакция разложения является реакцией первого порядка и следует закону Аррениуса с эффективными значениями энергии активации и предэкспонента, которые определяют с помощью экспериментальных данных.

Пятое допущение справедливо в том случае, если времена релаксации тепло- и массообмена газовой и твердой фаз малы по сравнению с характерным временем тепло- и массообмена. Так как времена релаксации тем меньше, чем меньше размер пор, то четвертое допущение справедливо, если среднестатистический размер пор достаточно мал. От этого допущения можно было бы вообще отказаться, если ввести коэффициенты объемной теплоотдачи α_V и уравнения сохранения энергии для газа и компонентов твердой фазы в отдельности. Следует отметить, однако, что коэффициент теплоотдачи для химически реагирующих сред при наличии гомогенных экзотермических реакций теряет физический смысл (см. § 6.4). Кроме того, как правило, коэффициент объемной теплоотдачи определяется со значительной погрешностью, а разность температур твердой и газовой фаз при наиболее реальных значениях $\alpha_V = 10^3 \div 10^5$ кВт/(м^2·К) не превышает 50—100 К, если температура коксового остатка составляет 1000—2000 К. Поэтому в данном случае учитывать многотемпературность среды, как правило, не имеет смысла, так как этот учет осложняет анализ явлений тепло- и массообмена, не приводя к существенным

количественным и качественным уточнениям результатов численного анализа.

Получим, следуя [1, 27, 74], систему уравнений тепло- и массообмена в пористой недеформируемой реагирующей среде.

Для получения уравнений сохранения введем, следуя [33], понятия *парциальной плотности и объемной доли компонента*, а также некоторые общие понятия механики двухфазных реагирующих пористых сред.

Парциальной (эффективной) плотностью i-го компонента называют предел отношения массы m_i i-го компонента в объеме V к значению этого объема:

$$\rho_i^0 = \lim_{V \to 0} \frac{m_i}{V}, \quad i = 1, 2, 3. \tag{6.2.1}$$

Эффективной плотностью многофазной многокомпонентной среды ρ^0 называют сумму всех парциальных плотностей:

$$\rho^0 = \sum_{i=1}^{3} \rho_i^0. \tag{6.2.2}$$

Очевидно, что *массовые концентрации компонентов* $c_i = \rho_i^0/\rho^0$ и что $\sum_{i=1}^{3} c_i = 1$.

Объемной долей i-го компонента φ_i называют отношение парциальной плотности этого компонента к истинной:

$$\varphi_i = \rho_i^0/\rho_i. \tag{6.2.3}$$

Здесь $\rho_i = \lim_{V_i \to 0} (m_i/V_i)$ — истинная плотность i-го компонента, V_i — объем, занимаемый этим компонентом.

Из этого определения следует, что $\sum_{i=1}^{3} \varphi_i = 1$, а φ_3 — объемная доля газовой фазы — *пористость** реагирующей конденсированной среды.

В дальнейшем пористость реагента будем считать активной, т. е. все поры могут сообщаться между собой и с поверхностью границы раздела сред Г (**рис. 6.2.2**). Кроме того, будем полагать, что поры имеют форму цилиндров с

* Объем сообщающихся (активных) пор в единичном объеме пористого материала (пористость материала) можно определить экспериментально, используя метод ртутной порометрии.

переменной площадью поперечного сечения. В этом случае часть $\varphi_з$ поверхности единичной площади пористого материала занимают отверстия пор и часть $(1 - \varphi_з)$ — твердый материал.

Согласно второму допущению, все поры имеют одинаковый среднестатический радиус, который, однако,может изменяться с течением времени вследствие гетерогенных реакций. Среднестатический радиус пор $\langle r \rangle$ может быть выражен через пористость и число выходов пор N_p (размерность этой величины — $м^{-2}$) на единичную площадь Г раздела газовой и конденсированной сред. Очевидно, что

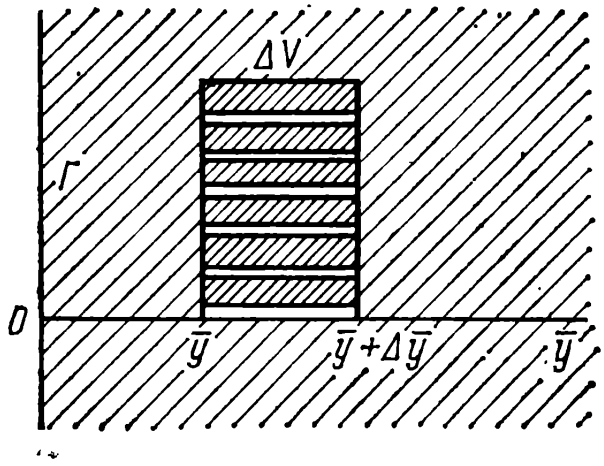


Рис. 6.2.2. Элемент пористой среды с цилиндрическими порами и абсолютная система координат, связанная с первоначальным положением границы раздела сред Г

$$\langle r \rangle = \sqrt{\varphi_з/(\pi N_p)}. \quad (6.2.4)$$

Из определения величин ρ_i, ρ_i^0, ρ^0 вытекают следующие соотношения:

$$\rho^0 c_i = \rho_i \varphi_i, \; 1/\rho^0 = \sum_{i=1}^{3} (c_i/\rho_i). \quad (6.2.5)$$

Используя выражения (6.2.5), находим связь между объемной долей i-го компонента и его массовой концентрацией:

$$\varphi_i = c_i \Big/ \left(\rho_i \sum_{i=1}^{3} c_i/\rho_i \right). \quad (6.2.6)$$

В дальнейшем будут использованы и другие характеристики пористого тела: *среднестатистическая длина пор* l_p, *площадь поверхности пор в единичном объеме пористого тела* $S_p = 2\pi \langle r \rangle l_p N_p$* и *удельная поверхность пор* (значение S, отнесенное к объему пор в единичном объеме пористого тела):

$$s = \frac{2\pi \langle r \rangle l_p N_p}{\pi \langle r \rangle^2 l_p N_p} = \frac{2}{\langle r \rangle}. \quad (6.2.7)$$

* Число цилиндрических пор в единичном объеме пористого тела совпадает с N_p.

Вывод уравнений неразрывности компонентов. Для вывода уравнений неразрывности выделим в пористом теле элементарный объем ΔV. Ось $\bar{y}$ направим вправо **(рис. 6.2.2)**, а координату $\bar{y}$ будем отсчитывать от первоначальной границы раздела газовой и конденсированной сред.

Масса исходного компонента в выделенном объеме равна $(\rho_1^0)_t \Delta\bar{y}$ в момент времени t и $(\rho_1^0)_{t+\Delta t}\Delta\bar{y}$ в момент $t + \Delta t$. Значит, убывание массы исходного компонента с точностью до малых третьего порядка малости равно $\partial\rho_1^0//\partial t(\Delta t\Delta\bar{y})$.

Так как исходный компонент — твердое вещество, то убывание массы этого компонента обусловлено только реакцией разложения и гетерогенными реакциями. Таким образом, **уравнение сохранения массы исходного компонента** имеет вид

$$\partial\rho_1^0/\partial t = -(R_1 + sR_{s1}). \qquad (6.2.8)$$

Если считать, что истинная плотность исходного компонента постоянна, а массовая скорость его разложения

$$R_1 = \rho_1^0 k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \rho_1 \varphi_1 k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right); \qquad (6.2.9)$$

то уравнение (6.2.8) примет вид

$$\frac{\partial\varphi_1}{\partial t} = -\varphi_1 k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - \frac{sR_{s1}}{\rho_1}. \qquad (6.2.10)$$

Здесь E, k_0 — энергия активации и предэкспонент реакции разложения, а вид выражения для массовой скорости R_{s1} определяется механизмом гетерогенных реакций.

Аналогичным образом получим **уравнение сохранения конденсированного продукта реакции разложения***:

$$\frac{\partial\varphi_2}{\partial t} = \frac{\nu_2' M_2 \rho_1}{\nu_1 M_1 \rho_2} \varphi_1 k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - \frac{sR_{s2}}{\rho_2}, \qquad (6.2.11)$$

где M_1, M_2 — молекулярные веса конденсированных компонентов, а R_{s2} — массовая скорость исчезновения конденсированного продукта реакции разложения в ходе гетерогенных реакций.

Выведем уравнение неразрывности для α-компонента газовой фазы. С этой целью заметим, что в момент времени

---

* Уравнения сохранения для A_1 и A_2 представляют собой, в сущности, уравнения химической кинетики. Поэтому эти уравнения можно было бы записать иначе, используя концентрации компонентов.

t масса α-компонента в элементарном объеме равна $\rho_{з\alpha}\varphi_з|_t\,\Delta\bar{y}$ а в момент $t+\Delta t$

$$(\rho_{з\alpha}\varphi_з)_{t+\Delta t}\,\Delta\bar{y}=\left[\rho_{з\alpha}\varphi_з|_t+\Delta t\,\frac{\partial\rho_{з\alpha}\varphi_з}{\partial t}+\ldots\right]\Delta\bar{y}.$$

Следовательно, приращение массы α-компонента в элементарном объеме за промежуток времени Δt с точностью до малых третьего порядка равно $(\partial\rho_з\varphi_з/\partial t)\,\Delta t\Delta\bar{y}$. Это приращение обусловлено, в частности, втеканием массы $\rho_{з\alpha}\varphi_з\times$ $\times(v+V_\alpha)\,\bar{y}\,\Delta t$ через левую границу элементарного объема вследствие конвективного течения со среднемассовой скоростью v и молекулярной диффузии (V_α — средняя диффузионная скорость α-компонента).

В то же время через правую границу слоя вытекает масса

$$\rho_{з\alpha}\varphi_з(v+V_\alpha)|_{\bar{y}+\Delta\bar{y}}\,\Delta t=\left\{\rho_{з\alpha}\varphi_з(v+V_\alpha)|_{\bar{y}}+\right.$$

$$\left.+\frac{\partial}{\partial\bar{y}}[\rho_{з\alpha}\varphi_з(v+V_\alpha)]|_{\bar{y}}\,\Delta\bar{y}+\ldots\right\}\Delta t.$$

Следовательно, внутри слоя задержится масса, равная

$$-\frac{\partial}{\partial\bar{y}}[\rho_{з\alpha}\varphi_з(v+V_\alpha)]\,\Delta\bar{y}\Delta t.$$

Изменение массы α-компонента связано также с протеканием различных химических реакций. Если обозначить $R_{з\alpha}$ и $R_{з\alpha s}$ массовые скорости образования (исчезновения) α-компонента в результате различных гомогенных и гетерогенных химических реакций, то уравнение баланса массы компонента газовой фазы принимает вид

$$\frac{\partial\rho_{з\alpha}\varphi_з}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial\bar{y}}[\rho_{з\alpha}\varphi_з(v+V_\alpha)]=R_{з\alpha}+sR_{з\alpha s},$$

$$\alpha=1,\ldots,N. \qquad (6.2.12)$$

Используем определение $J_\alpha=\rho_{з\alpha}V_\alpha$ — проекции *плотности диффузионного потока α-компонента*. Тогда уравнение (6.2.12) примет вид

$$\frac{\partial\rho_{з\alpha}\varphi_з}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial\bar{y}}[\rho_{з\alpha}\varphi_з v+J_\alpha\varphi_з]=R_{з\alpha}+sR_{з\alpha s},$$

$$\alpha=1,\ldots,N. \qquad (6.2.13)$$

Величины J_α определяют с помощью соотношений Стефана—Максвелла (6.1.7).

Если просуммировать уравнения (6.2.13) по α от 1 до N, то с учетом равенств

$$\sum_{\alpha=1}^{N} J_\alpha = 0; \quad \sum_{\alpha=1}^{N} \rho_{з\alpha} = \rho_з; \quad \sum_{\alpha=1}^{N} R_{з\alpha s} = R_{зs};$$

$$\sum_{\alpha=1}^{N} R_{з\alpha} = R_з \qquad (6.2.14)$$

получим **уравнение неразрывности для всей газовой фазы в целом:**

$$\frac{\partial \rho_з \varphi_з}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \bar{y}} (\rho_з \varphi_з v) = R_з + sR_{зs},$$

$$R_з = \frac{\nu'_з M_з k_0}{\nu_1 M_1} \rho_1 \varphi_1 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \qquad (6.2.15)$$

Введем массовые концентрации газообразных компонентов $c_{з\alpha} = \rho_{з\alpha}/\rho_з$ в уравнение (6.2.13). В результате имеем

$$\varphi_з \rho_з \left(\frac{\partial c_{з\alpha}}{\partial t} + v \frac{\partial c_{з\alpha}}{\partial \bar{y}}\right) + \frac{\partial J_\alpha \varphi_з}{\partial \bar{y}} = R_{з\alpha} + sR_{з\alpha s} -$$

$$- c_{з\alpha}\left[\frac{\partial \rho_з \varphi_з}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \bar{y}} (\rho_з \varphi_з v)\right].$$

Используя уравнение (6.2.15), преобразуем полученное уравнение к виду

$$\varphi_з \rho_з \left(\frac{\partial c_{з\alpha}}{\partial t} + v \frac{\partial c_{з\alpha}}{\partial \bar{y}}\right) + \frac{\partial J_\alpha \varphi_з}{\partial \bar{y}} =$$

$$= R_{з\alpha} + sR_{\alpha з s} - c_{з\alpha}(R_з + sR_{зs}), \quad \alpha = 1, \ldots, N-1. \qquad (6.2.16)$$

Таким образом, вместо N уравнений (6.2.13) можно использовать $N - 1$ уравнений (6.2.13) и уравнение (6.2.15) или $N - 1$ уравнений (6.2.16) и соотношение

$$\sum_{\alpha=1}^{N} c_{з\alpha} = 1. \qquad (6.2.17)$$

Вывод уравнения сохранения импульса газовой фазы. Для вывода искомого уравнения сохранения импульса газовой фазы рассмотрим элемент отдельной поры между сечениями $\bar{y}$ и $\bar{y} + \Delta\bar{y}$. Пору можно рассматривать как цилиндр с переменной площадью поперечного сечения $F =$

$= \pi \langle r \rangle^2$ **(рис. 6.2.3).** В момент времени t масса газа в выделенном элементарном объеме поры обладает импульсом $(\rho_з F v)_t \, \Delta\bar{y}$, а в момент $t + \Delta t$ — импульсом

$$(\rho_з v F)_{t+\Delta t} \Delta\bar{y} = \left[(\rho_з v F)_t + \frac{\partial \rho_з v F}{\partial t} \Delta t + \ldots\right] \Delta\bar{y}.$$

Таким образом, с точностью до малых более высокого порядка малости приращение импульса газа в выделенном объеме равно

$$\frac{\partial \rho_з v F}{\partial t} \Delta t \Delta\bar{y}.$$

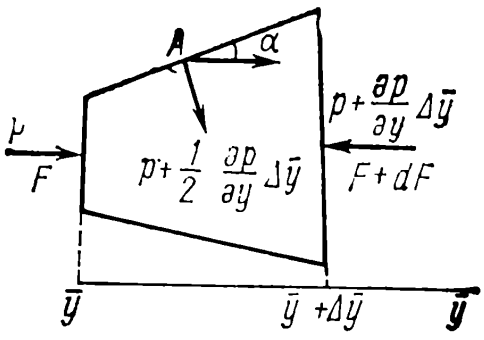


Рис. 6.2.3. Распределение давления на границах выделенного контрольного объема типичной поры

Это приращение обусловлено втеканием некоторой массы газа через левую границу элементарного объема, которая внесет с собой за время Δt следующий импульс: $(\rho_з v^2 F)_{\bar{y}} \Delta t$. Через противоположную границу из объема вытечет масса с импульсом $(\rho_з v^2 F)_{\bar{y}+\Delta\bar{y}} \Delta t$. Используя разложение импульса в ряд Тейлора, находим, что с точностью до малых более высокого порядка малости внутри элементарного объема задержится следующий импульс: $-\frac{\partial}{\partial \bar{y}} (\rho_з v^2 F) \Delta t \Delta\bar{y}$. Так как изменение импульса обусловлено импульсом действующих сил, то определим вначале импульс силы давления. Очевидно, что **(рис. 6.2.3)** на левой границе выделенного объема действует импульс силы давления $pF\Delta t$, а на противоположной границе $-\left(p + \frac{\partial p}{\partial \bar{y}} \Delta\bar{y}\right)(F + \Delta F)\Delta t$. С боковой поверхности стенок поры на газ в направлении оси $\bar{y}$ действует импульс $\left(p + \frac{\partial p}{\partial \bar{y}} \frac{\Delta\bar{y}}{2}\right) 2\pi \langle r \rangle \Delta\bar{y} \sin\alpha$. Так как с точностью до малых более высокого порядка $\sin\alpha \approx \approx \partial \langle r \rangle / \partial\bar{y}$, импульс сил давления принимает вид

$$pF\Delta t + \left(p + \frac{\partial p}{\partial \bar{y}} \frac{\Delta\bar{y}}{2}\right) 2\pi \langle r \rangle \Delta\bar{y} \frac{\partial \langle r \rangle}{\partial \bar{y}} \Delta t - \left(p + \frac{\partial p}{\partial \bar{y}} \Delta\bar{y}\right)(F + \Delta F)\Delta t.$$

Имея в виду, что $2\pi \langle r \rangle \frac{\partial \langle r \rangle}{\partial \bar{y}} = \frac{\partial F}{\partial \bar{y}}$, приводя подобные и отбрасывая малые третьего и более высокого порядков, получаем импульс сил давления в виде

$$-\frac{\partial p}{\partial \bar{y}} F \Delta t \Delta y = -\frac{\partial p}{\partial \bar{y}} \pi \langle r \rangle^2 \Delta t \Delta \bar{y}. \qquad (6.2.18)$$

Изменение импульса газа в выделенном элементарном объеме поры обусловлено также импульсом сил трения. Будем считать, что импульс сил трения пропорционален скорости течения газа и равен $(F\eta v/k)\,\Delta t \Delta y^*$, где η — коэффициент динамической вязкости газа, а k — коэффициент проницаемости, зависящий от пористости и скорости течения v.

В результате уравнение сохранения количества движения принимает вид

$$\frac{\partial \rho_3 v \pi \langle r \rangle^2}{\partial t} + \frac{\partial \rho_3 v^2 \pi \langle r \rangle^2}{\partial \bar{y}} = -\pi \langle r \rangle^2 \left(\frac{\partial p}{\partial \bar{y}} - \frac{\eta v}{k} \right). \qquad (6.2.19)$$

Используя формулу (6.2.4), получим уравнение движения в дивергентном виде:

$$\frac{\partial \rho_3 v \varphi_3}{\partial t} + \frac{\partial \rho_3 v^2 \varphi_3}{\partial \bar{y}} = -\varphi_3 \left(\frac{\partial p}{\partial \bar{y}} + \eta \frac{v}{k} \right). \qquad (6.2.20)$$

Используя уравнение неразрывности (6.2.15), можно записать **уравнение движения** следующим образом:

$$\rho_3 \varphi_3 \left(\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial \bar{y}} \right) = -\varphi_3 \left(\frac{\partial p}{\partial \bar{y}} + \eta \frac{v}{k} \right) - (R_3 + sR_{3s})\, v. \qquad (6.2.21)$$

Вывод уравнения сохранения энергии. Выделим элементарный объем реагирующей среды (см. **рис. 6.2.2**) и получим вначале уравнение сохранения энергии для компонентов конденсированной фазы. Так как конденсированная фаза неподвижна, то полная энергия этих компонентов совпадает с их внутренней энергией. В момент времени t вещество в выделенном объеме обладает энергией $(\rho_1^0 \widehat{u}_1 +$

---

* Вид формулы для импульса сил трения следует из эмпирического закона Дарси [34, 35,]. Эту формулу можно получить также теоретически, если использовать закон Пуазейля для течения вязких жидкостей [36].

$+\rho_2^0\widehat{u_2})|_t\,\Delta\bar{y}$, а в момент $t+\Delta t$ эта энергия равна $(\rho_1^0\widehat{u_1}+\rho_2^0\widehat{u_2})_{t+\Delta t}\,\Delta y$. В результате изменение энергии за время Δt равно $\frac{\partial}{\partial t}\left(\sum\limits_{i=1}^{2}\rho_i^0\widehat{u_i}\right)\Delta t\Delta\bar{y}$. Это изменение обусловлено молекулярной теплопроводностью компонентов.

Через левую границу объема за счет молекулярной теплопроводности исходного компонента и конденсированного продукта реакции поступает $\left(\lambda_1\varphi_1\frac{\partial T_1}{\partial\bar{y}}+\lambda_2\varphi_2\frac{\partial T_2}{\partial\bar{y}}\right)\Big|_{\bar{y}}\Delta t$ количества теплоты, в то время как через правую границу выходит $\left(-\lambda_1\varphi_1\frac{\partial T_1}{\partial\bar{y}}-\lambda_2\varphi_2\frac{\partial T_2}{\partial\bar{y}}\right)_{\bar{y}+\Delta\bar{y}}\Delta t$ количества теплоты, так что внутри объема останется следующее количество теплоты:

$$\frac{\partial}{\partial\bar{y}}\left(\lambda_1\varphi_1\frac{\partial T_1}{\partial\bar{y}}+\lambda_2\varphi_2\frac{\partial T_2}{\partial\bar{y}}\right)\Delta t.$$

Считая, что температуры конденсированных компонентов одинаковы, получим уравнение сохранения энергии конденсированной фазы*:

$$\frac{\partial}{\partial t}\sum_{i=1}^{2}\rho_i^0\widehat{u_i}=\frac{\partial}{\partial\bar{y}}\left(\sum_{i=1}^{2}\lambda_i\varphi_i\frac{\partial T}{\partial\bar{y}}\right). \qquad (6.2.22)$$

Так как для твердых тел с достаточной степенью точности $c_{vi}=c_{pi}$, то $\widehat{u_1}=h_1$, $\widehat{u_2}=h_2$. Имея это в виду и раскрывая производную по t в левой части уравнения (6.2.22), получим

$$\frac{\partial\rho_1^0}{\partial t}h_1+\frac{\partial\rho_2^0}{\partial t}h_2+\rho_1^0\frac{\mathrm{d}h_1}{\mathrm{d}T}\frac{\partial T}{\partial t}+\rho_2^0\frac{\mathrm{d}h_2}{\mathrm{d}T}\frac{\partial T}{\partial t}=$$

$$=\frac{\partial}{\partial\bar{y}}\left(\sum_{i=1}^{2}\lambda_i\varphi_i\frac{\partial T}{\partial\bar{y}}\right).$$

---

* Если температура конденсированной фазы T отличается от температуры газовой фазы T_3, то в правую часть (6.2.22) необходимо добавить член $\alpha_V(T-T_3)$, где α_V — коэффициент объемной теплоотдачи.

Используя уравнения химической кинетики и определение теплоемкости, получим **уравнение сохранения энергии твердой фазы** в виде

$$\left(\sum_{i=1}^{2} \rho_i^{\circ} c_{pi}\right) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \bar{y}} \left(\sum_{i=1}^{2} \lambda_i \varphi_i \frac{\partial T}{\partial \bar{y}}\right) - \sum_{i=1}^{2} (R_i + sR_{si}) h_i. \qquad (6.2.23)$$

Для вывода уравнения сохранения энергии в газовой фазе рассмотрим элемент поры (см. **рис. 6.2.3**). С помощью рассуждений, аналогичных приведенным выше, установим, что изменение полной энергии в элементе поры равно $\frac{\partial}{\partial t} [\pi <r>^2 \rho_3 (\widehat{u}_3 + v^2/2)] \Delta\bar{y}\Delta t$. Это изменение обусловлено конвекцией и диффузией газообразных продуктов гомогенных и гетерогенных реакций, молекулярной теплопроводностью, работой сил давления и теплотой трения.

Через левую границу элементарного объема поступает вследствие конвекции следующее количество полной энергии: $\pi <r>^2 \rho_3 v (\widehat{u}_3 + v^2/2) \Delta t$. В то же время выходящая масса газа вынесет следующее количество энергии: $[\pi <r>^2 \times \times \rho_3 v (\widehat{u}_3 + v^2/2)]_{\bar{y}+\Delta\bar{y}} \Delta t$. Следовательно, с точностью до членов более высокого порядка малости внутри объема задержится $-\frac{\partial}{\partial \bar{y}} [\pi <r>^2 \rho_3 v (\widehat{u}_3 + v^2/2)] \Delta\bar{y}\Delta t$ полной энергии.

В результате молекулярной диффузии газообразных компонентов через левую границу объема поступает $\left(\pi <r>^2 \times \times \sum_{\alpha=1}^{N} J_\alpha h_\alpha\right)_{\bar{y}} \Delta t$ энергии, где h_α — энтальпия газообразного α-компонента, а через правую границу уносится $\left(\pi <r>^2 \sum_{\alpha=1}^{N} J_\alpha h_\alpha\right)_{\bar{y}+\Delta\bar{y}} \Delta t$ энергии, т. е. внутри объема остается количество энергии, равное $-\frac{\partial}{\partial \bar{y}} \left(\pi <r>^2 \sum_{\alpha=1}^{N} j_\alpha h_\alpha\right) \times \times \Delta\bar{y}\Delta t$. Аналогичным образом, имея в виду, что через левую границу за счет молекулярной теплопроводности посту-

пает $-\pi \langle r \rangle^2 \left(\lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial \bar{y}}\right)_{\bar{y}} \Delta t$, а через правую выходит $-\left(\lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial \bar{y}}\right)_{\bar{y}+\Delta\bar{y}} \pi \langle r \rangle^2 \Delta t$ энергии, находим, что внутри объема остается следующее количество энергии:

$$\frac{\partial}{\partial \bar{y}} \left(\pi \langle r \rangle^2 \lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial \bar{y}}\right) \Delta \bar{y} \Delta t.$$

Определим работу сил давления. Имея в виду рис. 6.2.3, легко получить выражение

$$\left[(pv\pi\langle r\rangle^2)_{\bar{y}} + \right.$$

$$\left. + (pv)_{\bar{y}+\Delta\bar{y}/2}\, 2\pi \langle r \rangle \frac{\partial \langle r \rangle}{\partial \bar{y}} \Delta \bar{y} - (\pi \langle r \rangle^2 pv)_{\bar{y}+\Delta\bar{y}}\right] \Delta t. \quad (6.2.24)$$

При записи этого выражения было учтено, что синус угла между направлениями скорости и давления в точке A с точностью до малых величин второго порядка малости равен $\partial \langle r \rangle / \partial \bar{y}$.

Используя ряд Тейлора в окрестности точки $\bar{y}$ и отбрасывая малые более высокого порядка, чем второй, получим из (6.2.24) для работы сил давления простое выражение

$$-\pi \langle r \rangle^2 \frac{\partial pv}{\partial \bar{y}} \Delta \bar{y} \Delta t. \quad (6.2.25)$$

Таким образом, уравнение баланса энергии газовой фазы при $T_1 = T_2 = T_3 = T$ можно записать в следующем виде:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\pi \langle r \rangle^2 \rho_3 \left(\widehat{u_3} + \frac{v^2}{2}\right)\right) +$$

$$+ \frac{\partial}{\partial \bar{y}}\left(\pi \langle r \rangle^2 \rho_3 \left(\widehat{u_3} + \frac{v^2}{2}\right) v\right) = \frac{\partial}{\partial \bar{y}}\left(\lambda_3 \pi \langle r \rangle^2 \frac{\partial T}{\partial \bar{y}}\right) -$$

$$- \frac{\partial}{\partial \bar{y}}\left(\pi \langle r \rangle^2 \sum_{\alpha=1}^{N} J_\alpha h_\alpha\right) - \pi \langle r \rangle^2 \frac{\partial pv}{\partial \bar{y}}.$$

Умножая обе части этого уравнения на N_p, получаем с учетом формулы (6.2.4) уравнение сохранения энергии в дивергентном виде:*

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\rho_3^0\left(\widehat{u_3}+\frac{v^2}{2}\right)\right]+\frac{\partial}{\partial \bar{y}}\left[\rho_3^0\left(\widehat{u_3}+\frac{v^2}{2}\right)v\right]=$$

$$=\frac{\partial}{\partial \bar{y}}\left(\lambda_3\varphi_3\frac{\partial T}{\partial \bar{y}}\right)-\frac{\partial}{\partial \bar{y}}\left(\varphi_3\sum_{\alpha=1}^{N}J_\alpha h_\alpha\right)-\varphi_3\frac{\partial pv}{\partial \bar{y}}. \quad (6.2.26)$$

Раскрывая производные в левой части и во втором члене правой части уравнения (6.2.26) с учетом уравнений (6.2.15) и (6.2.21), получим вместо (6.2.26)

$$(R_3+sR_{3s})\widehat{u_3}+\rho_3^0\frac{d\widehat{u_3}}{dt}-\varphi_3 v\left(\frac{\partial p}{\partial \bar{y}}+\eta\frac{v}{k}\right)-$$

$$-(R_3+sR_{3s})\frac{v^2}{2}=\frac{\partial}{\partial \bar{y}}\left(\lambda_3\varphi_3\frac{\partial T}{\partial \bar{y}}\right)-\sum_{\alpha=1}^{N}h_\alpha\frac{\partial J_\alpha\varphi_3}{\partial \bar{y}}-$$

$$-\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{\partial h_\alpha}{\partial T}J_\alpha\varphi_3\frac{\partial T}{\partial \bar{y}}-\varphi_3\frac{\partial pv}{\partial \bar{y}}. \quad (6.2.27)$$

Здесь и ниже оператор $d/dt = \partial/\partial t + v\partial/\partial \bar{y}$.

Заметим, что по определению $\widehat{u_3}$ с учетом выражения для теплоемкостей при постоянном давлении имеем

$$\widehat{u_3}=h_3-p/\rho_3=\sum_{\alpha=1}^{N}c_{3\alpha}h_\alpha-p\frac{\varphi_3}{\rho_3^0}, \quad (6.2.28)$$

$$\frac{d\widehat{u_3}}{dt}=c_{p3}\frac{dT}{dt}+\sum_{\alpha=1}^{N}h_{3\alpha}\frac{dc_{3\alpha}}{dt}-$$

$$-\frac{1}{\rho_3^0}\frac{dp\varphi_3}{dt}+\frac{p\varphi_3}{\rho_3^{0\,2}}\frac{d\rho_3^0}{dt}. \quad (6.2.29)$$

* Если $T_3 \neq T$, то к правой части (6.2.26) необходимо добавить член $\alpha_V(T-T_3)$, характеризующий теплообмен с конденсированной фазой, $u-\alpha_V(T-T_3)$ к правой части (6.2.23).

Подставляя эти выражения в (6.2.27), после простых преобразований получаем с учетом уравнения (6.2.15)

$$\rho_3^0 c_{p3} \frac{dT}{dt} = \frac{\partial}{\partial \bar{y}} \left(\lambda_3 \varphi_3 \frac{\partial T}{\partial y} \right) - (R_3 + sR_{3s}) h_3 -$$

$$- \rho_3^0 \sum_{\alpha=1}^{N} h_{3\alpha} \frac{dc_{3\alpha}}{dt} + \frac{dp\varphi_3}{dt} + \eta \frac{v^2}{k} \varphi_3 + \frac{(R_3 + sR_{3s}) v^2}{2} -$$

$$- \sum_{\alpha=1}^{N} h_\alpha \frac{\partial}{\partial \bar{y}} (\varphi_3 J_\alpha) - \frac{\partial T}{\partial \bar{y}} \sum_{\alpha=1}^{N} c_{p\alpha} J_\alpha \varphi_3. \quad (6.2.30)$$

Умножая уравнения (6.2.16) на h_α и суммируя результаты умножения от 1 до N, находим

$$\sum_{\alpha=1}^{N} h_\alpha \frac{\partial J_\alpha \varphi_3}{\partial \bar{y}} = \sum_{\alpha=1}^{N} (R_{3\alpha} + sR_{3\alpha s}) h_\alpha - (R_3 + sR_{3s}) h_3 -$$

$$- \rho_3^0 \sum_{\alpha=1}^{N} h_\alpha \frac{dc_{3\alpha}}{dt}. \quad (6.2.31)$$

Подставляя (6.2.31) в уравнение (6.2.30), получаем после простых преобразований **уравнение сохранения энергии в газовой фазе:**

$$\rho_3 \varphi_3 c_{p3} \frac{dT}{dt} = \frac{\partial}{\partial \bar{y}} \left(\lambda_3 \varphi_3 \frac{\partial T}{\partial \bar{y}} \right) + \frac{dp\varphi_3}{dt} + \frac{\eta v^2 \varphi_3}{k} +$$

$$+ \frac{(R_3 + sR_{3s}) v^2}{2} - \varphi_3 \frac{\partial T}{\partial \bar{y}} \sum_{\alpha=1}^{N} c_{p\alpha} J_\alpha -$$

$$- \sum_{\alpha=1}^{N} (R_{3\alpha} + sR_{3\alpha s}) h_\alpha. \quad (6.2.32)$$

Складывая уравнения (6.2.23) и (6.2.32), получим **уравнение сохранения энергии многокомпонентной двухфазной реагирующей среды:**

$$\left(\sum_{i=1}^{3} \rho_i \varphi_i c_{pi} \right) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \bar{y}} \left(\sum_{i=1}^{3} \lambda_i \varphi_i \frac{\partial T}{\partial \bar{y}} \right) + \frac{dp\varphi_3}{dt} +$$

$$+ \frac{\eta v^2 \varphi_3}{k} - \rho_3 \varphi_3 v c_{p3} \frac{\partial T}{\partial \bar{y}} + \frac{(R_3 + sR_{3s}) v^2}{2} -$$

$$-\varphi_3 \frac{\partial T}{\partial \bar{y}} \sum_{\alpha=1}^{N} c_{p\alpha} J_\alpha - \sum_{i=1}^{2} (R_i + sR_{is}) h_i -$$

$$- \sum_{\alpha=1}^{N} (R_{3\alpha} + sR_{3\alpha s}) h_\alpha. \qquad (6.2.33)$$

Два последних члена правой части (6.2.33) можно выразить через скорости и теплоты независимых химических реакций:

$$- \sum_{i=1}^{2} (R_i + sR_{is}) h_i - \sum_{\alpha=1}^{N} (R_{3\alpha} + sR_{3\alpha s}) h_\alpha =$$

$$= \sum_{i=1}^{n} q_i R_i + s \sum_{j=1}^{k} q_{is} R_{js}, \qquad (6.2.34)$$

где R_i, q_i — скорости и теплоты независимых гомогенных, а R_{js} и q_{js} — скорости и теплоты независимых гетерогенных химических реакций.

В частности, если имеет место только реакция разложения, то

$$- \sum_{i=1}^{2} R_i h_i - \sum_{\alpha=1}^{N} R_{3\alpha} h_\alpha =$$

$$= -\left(-h_1 + \frac{\nu_2' M_2}{\nu_1 M_1} h_2 + \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{\nu_{3\alpha}' M_{3\alpha}}{\nu_1 M_1} h_\alpha \right) k_0 \rho_1^0 \times$$

$$\times \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = q_1 k_0 \rho_1^0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \qquad (6.2.35)$$

где q_1 — тепловой эффект гомогенной реакции разложения.

Для того чтобы система уравнений сохранения механики реагирующих сред была замкнута, необходимо записать **термическое уравнение состояния газовой среды:**

$$p = \rho RT \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{c_{3\alpha}}{M_\alpha}. \qquad (6.2.36)$$

В результате получаем систему $N + 5$ уравнений (6.2.10), (6.2.11), (6.2.12), (6.2.20), (6.2.33), (6.2.36) для определения $N + 5$ неизвестных функций: φ_1, φ_2, $\rho_{3\alpha}$, v, p, T. При этом надо иметь в виду, что неизвестные ρ_1^0, ρ_2^0,

Φ_3, $\overset{6}{\rho}_{3\alpha}$, $c_{3\alpha}$ могут быть найдены из соответствующих соотношений, вытекающих из определения этих величин.

Замечание 6.2.1. Система уравнений сохранения массы, импульса и энергии легко обобщается на случай большего количества компонентов в конденсированной фазе. Для этого достаточно: а) ввести дополнительные уравнения сохранения массы типа (6.2.10), число которых совпадает с числом дополнительных компонентов в конденсированной фазе; б) в левой части, первом и пятом членах уравнения сохранения энергии (6.2.33) осуществлять суммирование до $\mu_s + 1$ и μ_s соответственно, где μ_s — число компонентов конденсированной фазы.

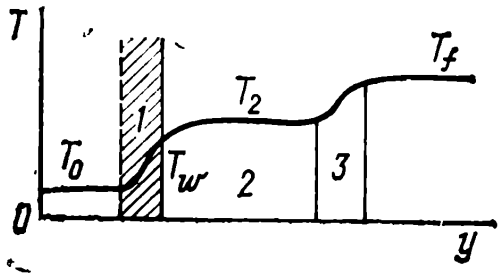


Рис. 6.2.4. Структура фронта пламени при горении смесевых твердых топлив

Замечание 6.2.2. Полученные выше уравнения могут применяться не только для описания процесса тепло- и массообмена в теплозащитных покрытиях, но и для моделирования на ЭВМ горения смесевых твердых топлив (СТТ) [37]. Типичные составы СТТ содержат по массе до 70—80% твердого окислителя (обычно это перхлорат аммония (ПХА) NH_4ClO_4) и 10—17% горючего (обычно битум, бутадиеновый каучук, фенолоформальдегидная смола). Для повышения теплоты сгорания в СТТ, как правило, вводят металлы (алюминий, бор, магний, бериллий, цинк и др.) в порошкообразном состоянии, а также пластификаторы (для улучшения механических свойств), катализаторы и различные технологические добавки. Роль связующего в такой многокомпонентной гетерогенной системе играет полимерное горючее, которое поэтому называют также *связкой*.

Горение СТТ представляет собой сложный многостадийный процесс. Схема температурных зон при горении смесевого твердого топлива показана на **рис. 6.2.4.**

В зоне *1*, толщина которой не превышает $(0{,}2 \div 0{,}5) \times \times 10^{-3}$ м, температура СТТ повышается от начальной $T_н$ до T_w— температуры на поверхности раздела конденсированной и газовой сред. Обычно $T_н \sim 300$ К, а температура поверхности T_w не превышает 600—900 К. При повышении температуры топлива на 300—600 К в первой зоне происходит частичное разложение ПХА и связки и экзотермическое химическое взаимодействие между продуктами разложения. Согласно данным В. М. Мальцева, в

первой зоне может выделиться довольно значительное количество теплоты и происходит диспергирование реагирующего вещества. Наиболее вероятные механизмы диспергирования описаны в § 6.3.

В зоне *2* происходит газификация диспергированных частиц и протекают предпламенные реакции между газифицированными продуктами разложения СТТ, в результате чего температура двухфазной смеси несколько повышается.

В зоне *3* протекают так называемые *пламенные реакции* между продуктами газификации СТТ и продуктами неполного окисления, в результате чего температура продуктов реакций повышается до *равновесной температуры горения* T_f, которая составляет 2600—3000 К для типичных СТТ.

Записанную выше систему уравнений можно использовать для моделирования физико-химических явлений, протекающих в первой зоне. Анализируя результаты работы [37], можно считать, что реагирующая среда в первой зоне состоит из 3—4 компонентов конденсированной фазы (перхлората аммония NH_4ClO_4, металла, например алюминия Al, его оксида* и полимерного связующего) и восьми газообразных компонентов (аммиака NH_3, паров хлорной кислоты $HClO_4$, хлора Cl_2, закиси азота N_2O, оксида азота N_2O, кислорода O_2, паров воды H_2O, мономера в газообразном состоянии и двуоксида углерода CO_2). Если учитывать состав так называемых технологических добавок и катализаторов, то число компонентов в конденсированной и газовой фазах будет еще больше. Выше выписаны компоненты, которые составляют преобладающую долю массы типичного СТТ в первой зоне.

Одним из основных результатов теории горения смесевых твердых топлив является зависимость линейной скорости горения от размеров частиц окислителя и металла.

Так как коэффициент проницаемости k, согласно [34. 35], зависит от размеров твердых частиц конденсированной сплошной среды, то скорость горения, получаемая при решении записанной выше системы уравнений, также зависит от размера частиц.

Замечание 6.2.3. При выводе уравнений сохранения импульса, массы и энергии, полученных выше в § 6.2,

---

* Оксиды металла можно не учитывать практически для всех металлов, кроме лития и бора, так как температура в первой зоне сравнительно мала и воспламенение частиц металла, как правило, происходит в газовой фазе (зоны *2* и *3* на рис. 6.2.4).

использована так называемая *истинная средняя скорость фильтрации* [35, 38], представляющая собой, в сущности, среднюю скорость одномерного течения газообразных продуктов реакции в поре среднестатического радиуса $\langle r \rangle$ ($\langle r \rangle$ называют также *гидравлическим радиусом пористой среды* [35]). Обычно [35] под *скоростью фильтрации* u понимают объемный расход газа (жидкости) через единичную площадь среды, поверхность которой перпендикулярна направлению потока. Очевидно, что

$$v = u/\varphi_3, \tag{6.2.37}$$

откуда следует, что $v > u$. Так как при выводе уравнения сохранения импульса был использован так называемый закон сопротивления Дарси, согласно которому принималось что сила сопротивления течению газа в канале

$$R_{\text{соп}} = \eta v/k_0, \tag{6.2.38}$$

то значение коэффициента проницаемости k_0 связано с обычно употребляемым коэффициентом проницаемости k [35] соотношением

$$k_0 = k/\varphi_3. \tag{6.2.39}$$

В частности, если k определяется по известной формуле Козени-Кармана [35, 38], то

$$k_0 = \frac{\varphi_3^3}{5s^2(1-\varphi_3)^2}. \tag{6.2.40}$$

Из определения (6.2.7) получаем

$$s = \frac{S_p}{V_p}, \tag{6.2.41}$$

где S_p — полная поверхность всех пор в пористом теле.

Обычно S_p измеряют экспериментально с помощью физико-химических методов, основанных, например, на использовании адсорбции паров, а объем пор V_p — методом ртутной порометрии.

Если сделать дополнительное допущение о геометрическом строении пор, то из (6.2.41) определим среднестатистический радиус пор. В частности, из (6.2.41) имеем

$$\langle r \rangle = 2V_p/S_p \text{ и } \langle r \rangle = 3V_p/S_p \tag{6.2.42}$$

для цилиндрических и сферических пор соответственно. Если считать, что $s = \text{const}$, то из (6.2.40) следует, что k_0, как и следовало ожидать, растет с ростом пористости. Для

реагирующего твердого тела с ростом φ_3 растет и среднестатистический радиус по $<r>$, в результате чего k_0 еще более возрастает. Из результатов работы [30] следует, что число микропор N_p при реагировании углеграфитовых материалов мало изменяется. Тогда, используя формулы (6.2.4), (6.2.7), (6.2.40), получаем для k_0 следующее выражение:

$$k_0 = \frac{\varphi_3^3}{20\pi N_p (1-\varphi_3)^2}. \qquad (6.2.43)$$

Величина k (а следовательно, и k_0) имеет размерность м^2. Единицей проницаемости k является проницаемость пористой среды, в которой единичный объемный расход газа (см^3/с) имеет место при площади сечения 1 см^2 и перепаде давления в 10^5 Па при толщине образца 1 см и кинематической вязкости, равной 1 сП. Эту единицу проницаемости называют *дарси* (1 Д $= 1{,}02 \cdot 10^{-12}$ м^2). Экспериментально установлен так называемый **закон Дарси:**

$$u = -\frac{k}{\eta}\frac{\partial p}{\partial y}, \qquad (6.2.44)$$

Закон Дарси (6.2.44) представляет собой так называемый **линейный закон фильтрации,** так как он устанавливает линейную зависимость между скоростью фильтрации и производной от давления по направлению, совпадающему с направлением скорости фильтрации. Этот закон справедлив при сравнительно небольших значениях скорости фильтрации. Предельные значения скоростей u_*, при которых еще справедлив закон Дарси, можно определить из соотношения

$$\mathrm{Re}_* = \frac{10}{\varphi_3^{2,3}}\left(\frac{u\sqrt{k}}{\nu}\right)_* = 1 \div 12. \qquad (6.2.45)$$

Введя величины v и k_0, перепишем (6.2.45) в виде

$$\mathrm{Re}_* = \frac{10}{\varphi_3^{0,8}}\left(\frac{v\sqrt{k_0}}{\nu}\right)_* = 1 \div 12. \qquad (6.2.46)$$

Если $u > u_*$ $(v > v_*)$, то линейный закон фильтрации не выполняется и считают, что справедлив так называемый **квадратичный** (или **двучленный**) **закон фильтрации:**

$$u + bu^2 = -\frac{k}{\eta}\frac{\partial p}{\partial y}, \qquad (6.2.47)$$

где b — характерный для данной пористой среды параметр, определяемый экспериментально.

Иногда считают, что при $u > u_*$ реализуется турбулентный режим фильтрации, однако, согласно [35], это соображение является ошибочным, так как член bu^2 становится существенным задолго до того, как поток в порах турбулизуется.

Замечание 6.2.4. Обычно считают, что течение газов и жидкостей в порах является ламинарным. Ламинарный режим течения обусловлен тем, что скорости газа в порах и сами размеры пор (в том числе и макропор) достаточно малы. В частности, скорость течения газа в порах не превышает десятков сантиметров в секунду, а радиус пор составляет доли миллиметра. Поэтому при расчете течения газообразных продуктов реакций в макропорах следует брать обычные коэффициенты переноса из кинетической теории газов (см. гл. 3), причем в случае многокомпонентности смеси для определения плотностей диффузионных потоков целесообразно использовать соотношения Стефана — Максвелла (6.1.7).

Если реализуется турбулентный режим фильтрации, то необходимо использовать так называемые *конвективные коэффициенты переноса*. В частности, коэффициент диффузии α-компонента, согласно [35], можно записать в виде

$$D_{\alpha k} = D_\alpha + \chi_\alpha u, \tag{6.2.48}$$

где χ_α — эмпирическая постоянная, а D_α — эффективный коэффициент молекулярной диффузии α-компонента.

§ 6.3. Вывод граничных и начальных условий

При конкретном решении полученной в § 6.2 системы уравнений необходимо задать граничные и начальные условия.

Начальные и граничные условия на бесконечности имеют вид [27]

$$T|_{t=0} = T|_{y=\infty} = T_н,\ v|_{t=0} = 0,\ \varphi_i|_{t=0} = \varphi_{i0},$$
$$i = 1, 2, 3; \tag{6.3.1}$$
$$c_\alpha|_{t=0} = c_{\alpha 0},\ \alpha = 1, \ldots, N.$$

Вообще говоря, начальная концентрация газообразного компонента, а вместе с ней и начальная пористость не равны нулю, однако, как правило, они весьма малы.

Необходимо также выставить граничные условия на границе раздела твердой и газообразной фаз: $\bar{y} = S(t)$. Эти условия удобнее всего записать в системе координат, связанной с границей раздела сред. Для этого введем новые переменные $t' = t$, $y_s = \bar{y} - S(t)$ и заменим производные в исходных уравнениях по формулам

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t'} - \frac{\partial}{\partial y_s}\omega, \quad \frac{\partial}{\partial \bar{y}} = \frac{\partial}{\partial y_s}, \quad \omega = \frac{dS}{dt}. \qquad (6.3.2)$$

На границе раздела сред должны выполняться законы сохранения массы и энергии. Получим эти законы, следуя [27]. С этой целью рассмотрим контур, охватывающий поверхность раздела сред единичной площади (**рис. 6.3.1**). Унос массы α-компонента из контура вследствие конвекции и диффузии компенсируется поступлением массы вследствие диспергирования и деструкции твердого тела, а также гетерогенных химических реакций, т. е.

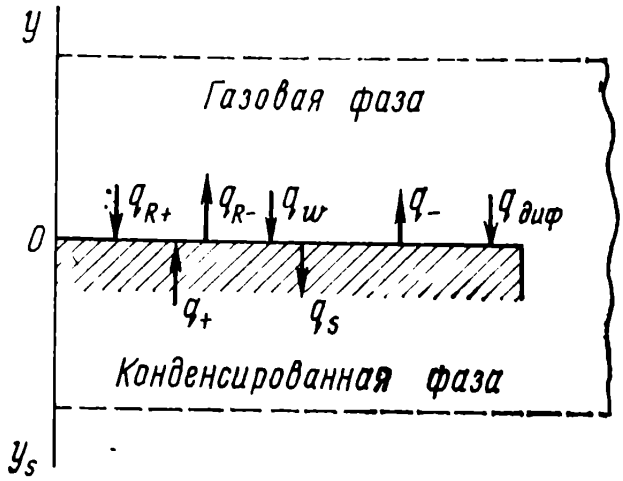


Рис. 6.3.1. Схема баланса энергии на границе раздела сред

$$(\rho v)_{\alpha w} = \varphi_1 (\rho v)^{(s)}_{\alpha w 1} + \varphi_3 (\rho v)_{\alpha w 3} + \varphi_2 (\rho v)^{(s)}_{\alpha w 2} + \\ + \varphi_1 R_{\alpha s 1} + \varphi_2 R_{\alpha s 2}. \qquad (6.3.3)$$

Здесь $(\rho v)_{\alpha w}$ — массовая скорость уноса вследствие конвекции и диффузии; $\varphi_1 (\rho v)^{(s)}_{\alpha w_1}$, $\varphi_2 (\rho v)^{(s)}_{\alpha w_2}$ — массовые скорости поступления вследствие диспергирования исходного вещества и материала скелета; $R_{\alpha s 1}\varphi_1$, $R_{\alpha s 2}\varphi_2$ — массовая скорость поступления α-компонента вследствие гетерогенных реакций, протекающих при взаимодействии молекул газового потока с исходным веществом и конденсированным продуктом реакции; $\varphi_3 (\rho v)_{\alpha w_3}$ — массовая скорость поступления α-компонента вследствие фильтрации; $\rho^{(s)}_{\alpha_1}$ и $\rho^{(s)}_{\alpha_2}$ — количество граммов α-компонента в единичном объеме исходного вещества и конденсированного продукта реакции соответственно.

При записи (6.3.3) предполагалось, что диспергированные частицы реагента испаряются (сублимируют) вблизи по-

верхности раздела сред. В противном случае для описания состояния газовой фазы необходимо привлекать законы сохранения массы, импульса и энергии в дисперсных средах, а не уравнения Навье—Стокса.

Механизм диспергирования частиц реагирующего материала не однозначен. Он может быть связан с «вымыванием» частиц в результате фильтрации газообразных продуктов разложения и выдувом их навстречу высокоэнтальпийному потоку газа, «выстреливанием» частиц, которые закупоривают макропоры в образце реагента, температурными напряжениями и сдвигающими (срезающими) силами, которые действуют со стороны потока газа на выступы шероховатой поверхности реагирующего материала.

Заметим, что величины $\rho_{\alpha_1}^{(s)}$, $\rho_{\alpha_2}^{(s)}$, $(\rho v)_{\alpha w_1}^{(s)}$, $(\rho v)_{\alpha w_2}^{(s)}$, можно переписать в виде

$$\rho_{\alpha 1}^{(s)} = \rho_1^{(s)} c_{\alpha 1}^{(s)},\ \rho_{\alpha 2}^{(s)} = \rho_2^{(s)} c_{\alpha 2}^{(s)},\ (\rho v)_{\alpha w 1}^{(s)} = c_{\alpha 1}^{(s)} (\rho_1 v_w)^{(s)},$$

$$(\rho v)_{\alpha w 2}^{(s)} = c_{\alpha 2}^{(s)} (\rho_2 v_w)^{(s)}, \qquad (6.3.4)$$

где $c_{\alpha_1}^{(s)}$ и $c_{\alpha_2}^{(s)}$ — массовые концентрации α-компонента в исходном веществе и конденсированных продуктах реакции соответственно, $v_w^{(s)}$ — скорость диспергируемых частиц.

Скорость диспергируемых частиц зависит от многих факторов. Используя теорию размерности и физические соображения относительно механизма диспергирования, которые были даны ранее, для среднестатистической скорости диспергируемых частиц по нормали к обтекаемой поверхности имеем следующее выражение:

$$v_w^{(s)} = \frac{k_1}{\rho_{sw}} \varphi_{1w} \varphi_{2w} R_{s1} \left(\frac{\tau_w}{\mathrm{Pe}} \right)^{k_3} - k_2 v_w^{\Phi},\ \tau_w = \eta \left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{y=0}. \qquad (6.3.5)$$

Здесь k_1, k_2 и k_3 — эмпирические коэффициенты диспергирования, которые зависят от формы частиц, температуры и напряженно-деформированного состояния приповерхностного слоя реагирующего материала; v_w^{Φ} — скорость фильтрации в системе координат, связанной с границей раздела фаз; τ_w — напряжение трения на поверхности обтекаемого тела; $\rho_w^{(s)} = \sum_{i=1}^{2} \rho_i \varphi_{iw}$ — плотность конденсированной фазы на поверхности раздела сред, индекс w приписывается параметрам при $y = 0$.

Первый член в формуле (6.3.5) характеризует массовую скорость диспергирования вследствие действия касательных (срезывающих) сил со стороны газового потока и температурных напряжений, а второй — определяет скорость диспергирования вследствие механизмов «выстреливания» и «вымывания» [4, 27]. Безразмерные коэффициенты k_1, k_2 и k_3 необходимо определять опытным путем. Заметим, что, по определению,

$$(\rho v)_{\alpha w} = (\rho c_\alpha v)_w + J_{\alpha w},$$

где $J_{\alpha w}$ — диффузионный поток α-компонента при $y_s = 0$. Поэтому величину $(\rho v)_{\alpha w3}$ можно представить в подвижной системе координат в виде

$$\rho v)_{\alpha w3} = (\rho c_\alpha v)_{w3} + J_{\alpha 3w} = -\varphi_{3w}(\rho c_\alpha)_{w3} v_w^\Phi - \varphi_3 J_{\alpha 3s}, \quad (6.3.6)$$

где $J_{\alpha 3s}$ — плотность диффузионного потока α-компонента из твердого реагирующего тела в газовый поток.

Таким образом, **уравнение баланса массы α-компонента** в подвижной системе координат имеет вид

$$(\rho v)_w c_{\alpha w} + J_{\alpha w} = \varphi_1 (R_{\alpha 1s} + c_{\alpha 1}^{(s)} \rho^{(s)} v_w^{(s)}) +$$

$$+ \varphi_{2w} (R_{\alpha 2s} + c_{\alpha 2}^{(s)} \rho^{(s)} v_w^{(s)}) - \varphi_3 \rho_3 v_w^\Phi c_{\alpha 3} - \varphi_3 J_{\alpha 3s}. \quad (6.3.7)$$

Если просуммировать соотношение (6.3.7) по α, то получим

$$(\rho v)_w = \varphi_1 \sum_{\alpha=1}^{N} R_{\alpha 1s} + \varphi_2 \sum_{\alpha=1}^{N} R_{\alpha 2s} + \rho^{(s)} v_w^{(s)} - \varphi_3 \rho_3 v_w^\Phi. \quad (6.3.8)$$

Заметим, что если в исходном веществе отсутствуют объемная деструкция и диспергирование, то $\varphi_3 = 0$, $v_s = 0$ и вместо (6.3.7), (6.3.8) получаем балансовые соотношения

$$(\rho v)_w c_{\alpha w} + J_{\alpha w} = R_{\alpha s} = R_{\alpha 1s} + R_{\alpha 2s},$$

$$\alpha = 1, \ldots, N, \quad (\rho v)_w = \sum_{\alpha=1}^{N} R_{\alpha s} = \rho_w^{(s)} \omega,$$

которые совпадают с балансовыми соотношениями, данными в [1].

Одной из важных характеристик является *линейная скорость разрушения* $\omega = \mathrm{d}S/\mathrm{d}t$. Очевидно, что эту величину можно определить по формуле

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = \omega = (\rho_1 \varphi_{1w} + \rho_2 \varphi_{2w})^{-1} \times$$

$$+ \left(\rho_w^{(s)} v_w^{(s)} + \varphi_{1w} \sum_{\alpha=1}^{N} R_{\alpha 1 s} + \varphi_{2w} \sum_{\alpha=1}^{N} R_{\alpha 2 s} \right). \quad (6.3.9)$$

Если массовая скорость вдуваемого в результате фильтрации газа достаточно мала, то на границе раздела сред

$$p_e = p_w, \quad (6.3.10)$$

где p_w — давление газообразных продуктов фильтрации на границе раздела сред. В противном случае на границе раздела сред необходимо использовать граничное условие

$$\rho_w v_w^2 - \rho_3 (v_w^{\Phi})^2 \varphi_{3w} = (p_w - p_e), \quad (6.3.11)$$

которое представляет собой закон сохранения импульса.

Получим уравнение баланса энергии на границе раздела сред. Из контура, охватывающего единичную площадь раздела сред (см. **рис. 6.3.1**), энергия уносится за счет конвективного потока в газовую фазу $q_- = h\,(\rho v)_w$, диффузии компонентов $q_{\text{диф}} = \sum_{\alpha=1}^{N} J_\alpha h_\alpha$, кондуктивного потока теплоты в твердую фазу q_s и лучистого потока в газовую фазу $q_{R_-} = \varepsilon\sigma T_w^4$ (при записи этого члена предполагается существование на границе раздела сред локального термодинамического равновесия). В то же время в выделенный контур поступает энергия за счет конвективного потока, возникающего вследствие термокинетического разрушения твердого тела:

$$q_+ = \sum_{\alpha=1}^{N} \{\varphi_{1w} [(\rho v)_{\alpha w 1}^{(s)} + R_{\alpha 1}] h_{\alpha s w} +$$

$$+ \varphi_{2w} [(\rho v)_{\alpha w 2}^{(s)} + R_{\alpha 2}] h_{\alpha s w} + \varphi_{3w} (\rho v)_{\alpha w 3} h_{\alpha w}\}, \quad (6.3.12)$$

кондуктивного q_w и лучистого $q_{R+} = \varepsilon\sigma T_\infty^4$ потоков теплоты* из газовой фазы.

---

* Под кондуктивными понимаются потоки теплоты вследствие молекулярной теплопроводности, а при записи q_{R+}, q_{R-} предполагалось, что газовая и твердая фазы находятся в состоянии радиационного равновесия.

Здесь T_∞ — температура газовой фазы при $y \to \infty$, $h_{\alpha s}$ — энтальпия α-компонента, содержащегося в конденсированной фазе, ε — коэффициент черноты.

Таким образом, **условие теплового баланса на границе раздела сред принимает вид**

$$q_w + q_- + q_{\text{диф}} + \varepsilon\sigma T_w^4 = q_s + q_+ + \varepsilon\sigma T_\infty^4. \quad (6.3.13)$$

Легко видеть, что, по определению h и $(\rho v)_{\alpha w}$,

$$q_- + q_{\text{диф}} = \sum_{\alpha=1}^{N} h_\alpha (\rho v)_{\alpha w}. \quad (6.3.14)$$

Подставляя в (6.3.13) выражения (6.3.12) и (6.3.14), получаем

$$q_w + \sum_{\alpha=1}^{N} h_\alpha (\rho v)_{\alpha w} + \varepsilon\sigma (T_w^4 - T_e^4) =$$

$$= q_s + \sum_{\alpha=1}^{N} \{\varphi_1 [(\rho v)_{\alpha w 1}^{(s)} + R_{\alpha 1 s}] h_{\alpha s} +$$

$$+ \varphi_2 [(\rho v)_{\alpha w 2}^{(s)} + R_{\alpha 2 s}] h_{\alpha s} + \varphi_3 (\rho v)_{\alpha w 3} h_\alpha\}. \quad (6.3.15)$$

Используя выражение (6.3.3) для $(\rho v)_{\alpha w}$, после простых преобразований находим

$$q_w + \sum_{\alpha=1}^{N} (R_{\alpha 1 s} \varphi_{1w} + R_{\alpha 2 s} \varphi_{2w})(h_{\alpha w} - h_{\alpha s w}) + \varepsilon\sigma (T_w^4 - T_e^4) =$$

$$= q_s + \sum_{\alpha=1}^{N} [\varphi_{1w} (\rho v)_{\alpha w 1}^{(s)} + \varphi_{2w} (\rho v)_{\alpha w 2}^{(s)}](h_{\alpha s w} - h_{\alpha w}). \quad (6.3.16)$$

Пусть на доле поверхности раздела сред, занятой исходным веществом, протекает s_1 независимых гетерогенных реакций вида

$$\sum_{\alpha=1}^{N} \nu_{\alpha l 1} A_\alpha + B_1 \rightleftarrows \sum_{\alpha=1}^{N} \nu'_{\alpha l 1} A_\alpha, \quad l_1 = 1, \ldots, s_1, \quad (6.3.17)$$

а на доле поверхности, занятой конденсированными продуктами пиролиза, — реакции вида

$$\sum_{\alpha=1}^{N} \nu_{\alpha l 2} A_\alpha + B_2 \rightleftarrows \sum_{\alpha=1}^{N} \nu'_{\alpha l 2} A_\alpha, \quad l_2 = 1, \ldots, s_2. \quad (6.3.18)$$

Тогда

$$\sum_{\alpha=1}^{N} R_{\alpha 1 s}(h_\alpha - h_{\alpha s}) = \sum_{l=1}^{s_1} \sum_{\alpha=1}^{N} R_{\alpha 1 s l}(h_\alpha - h_{\alpha s}) =$$

$$= \sum_{l=1}^{s_1} R_{1sl} \sum_{\alpha=1}^{N} (\nu'_{\alpha l 1} - \nu_{\alpha l 1})(h_\alpha - h_{\alpha s}) =$$

$$= - \sum_{l_1=1}^{s_1} R_{1sl}\, q_{1 l_1}. \qquad (6.3.19)$$

Аналогичным образом получаем

$$\sum_{\alpha=1}^{N} R_{\alpha 2 s}(h_\alpha - h_{\alpha s}) = - \sum_{l_2=1}^{s_2} R_{2 s l_2}\, q_{2l}. \qquad (6.3.20)$$

Здесь и выше $R_{\alpha 1 s l_1}$ — скорость образования α-компонента в l_1-й реакции, протекающей на доле поверхности, занятой исходным веществом; R_{1sl} — скорость сгорания исходного вещества (компонента B_1) в l_1-й гетерогенной реакции; q_{1e} — теплота сгорания исходного вещества в l_1-реакции; $R_{\alpha 2 s l_2}$ — скорость образования α-компонента в l_2-й реакции, протекающей на доле поверхности раздела, занятой конденсированными продуктами пиролиза; R_{2sl_2} — скорость сгорания продукта пиролиза (компонента B_2) в l_2-й гетерогенной реакции; q_{2l} — теплота сгорания этого компонента. По определению кондуктивных потоков имеем

$$q_w = -\lambda \frac{\partial T}{\partial y}, \quad q_s = -\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial y}, \qquad (6.3.21)$$

где $\lambda_s = \sum_{l=1}^{3} \lambda_l \varphi_l$.

Имея в виду (6.3.4), (6.3.5), (6.3.19)—(6.3.21), получим **условие баланса энергии по границе раздела сред** в виде

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial y}\Big|_{y=0} + \varphi_{1w} \sum_{l_1=1}^{s_1} q_{1l} R_{1 s l_1} + \varphi_{2w} \sum_{l_2=1}^{s_2} q_{2l} R_{2 s l_2} - \varepsilon\sigma (T_w^4 - T_e^4) =$$

$$= \lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial y}\Big|_{y=0} - \sum_{\alpha=1}^{N} (h_{\alpha s w} - h_{\alpha w})\, v_w^{(s)} [\varphi_{1w} \rho_1 c_{\alpha w 1}^{(s)} + \varphi_{2w} \rho_2 c_{\alpha w 2}^{(s)}]. \qquad (6.3.22)$$

Это уравнение легко обобщить на случай любого числа конденсированных компонентов.

Так как (см. **рис. 6.3.1**) оси y и y_s направлены в противоположные стороны, то $\partial/\partial y = -\partial/\partial y_s$ и уравнение (6.3.22) можно переписать следующим образом:

$$\lambda \left.\frac{\partial T}{\partial y}\right|_{y=0} + \varphi_{1w} \sum_{l=1}^{s_1} q_{1l} R_{1sl} + \varphi_{2w} \sum_{l=1}^{s_2} q_{2l} R_{2sl} - \varepsilon\sigma (T_w^4 - T_e^4) =$$

$$= -\lambda_s \left.\frac{\partial T_s}{\partial y_s}\right|_{y_s=0} - \sum_{\alpha=1}^{N} (h_{\alpha sw} - h_{\alpha w})\, v_w^{(s)} \times$$

$$\times [\varphi_{1w} \rho_1 c_{\alpha w 1}^{(s)} + \varphi_{2w} \rho_2 c_{\alpha w 2}^{(s)}]. \qquad (6.3.23)$$

Если при горении или в процессе тепло- и массообмена объемной деструкции и диспергирования не происходит, вещество тела содержит один компонент и является сплошным (нет пор), то $v^{(s)} = 0$, $\varphi_1 = 1$, $\varphi_2 = 0$, $\varphi_3 = 0$ и уравнение сохранения энергии принимает вид

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial y} + \sum_{l_1=1}^{s_1} q_{1l} R_{1sl_1} - \varepsilon\sigma (T_w^4 - T_e^4) = -\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial y_s}, \qquad (6.3.24)$$

где $\lambda_s = \lambda_1$.

Если дополнительно предположить, что реагирующее с поверхностью тело — термостат, то $\partial T_s/\partial y_s = 0$ и из (6.3.24) получаем известное [1] балансовое соотношение

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial y} + \sum_{l_1=1}^{s_1} q_{1l} R_{1sl_1} - \varepsilon\sigma (T_w^4 - T_e^4) = 0. \qquad (6.3.25)$$

Следует отметить, что балансовые соотношения (6.3.23)—(6.3.25) остаются справедливыми и при сублимации (испарении) конденсированного вещества. Для этого достаточно считать, что на поверхности протекает эндотермическая реакция $B_1 \rightleftarrows A_1$, скорость и тепловой эффект которой определяются выражением

$$q_{\text{суб}} = -L_{\text{м}},\ (\rho v)_{\text{суб}} = \frac{A M_1}{\sqrt{2\pi M_1 R T_w}} \times$$

$$\times \left[p_1^* - p_e \frac{c_{1w}}{M_1 \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{c_\alpha}{M_\alpha}} \right], \qquad (6.3.26)$$

где $L_м$ — теплота сублимации, а p_i^* — давление насыщенных паров вещества поверхности.

К уравнениям баланса массы и энергии необходимо добавить также **условия непрерывности концентраций и температур:**

$$c_\alpha|_{y=0} = c_{\alpha з}|_{y_з=0} = c_{\alpha w}, \quad T|_{y=0} = T_з|_{y_з=0} = T_w. \quad (6.3.27)$$

§ 6.4. Математическая модель процессов переноса в твердом теле при наличии микропор

В практике тепловой защиты часто применяют углеродистые материалы, в частности графит [27—29]. Это объясняется высокой термостойкостью углеродистых материалов. В частности, графит имеет температуру плавления 3770 К и сублимации 4100 К, а для того чтобы нагреть 1 кг графита до температуры плавления, необходимо затратить 9535 кДж. Следует отметить также, что при разложении коксующихся теплозащитных покрытий образуется твердый углеродистый остаток. Если учесть еще, что натуральные (ископаемые) угли в настоящее время — один из основных видов топлива для тепловых электростанций, а для повышения теплового эффекта смесевых твердых топлив применяют металлы, то становится ясной важность корректной математической модели теплофизических и химических процессов, возникающих при нагревании или гетерогенном горении пористых реагирующих материалов.

Анализ результатов исследований по гетерогенному горению графита и углей позволяет считать, что пористость графита и углей (внутреннее реагирование) оказывает влияние на скорость горения в случае частиц средних размеров (диаметр порядка сантиметров) при высоких температурах $T > 1500$ К.

В данном параграфе выводятся уравнения сохранения энергии, массы и импульса с соответствующими граничными и начальными условиями для тел, обладающих внешней и внутренней реакционной поверхностью. Учитываются двухкомпонентность реагирующего тела и диффузия атомов твердого тела при достаточно высоких температурах.

Очевидно, что диаметр пор является одним из основных параметров, определяющих характер тепло- и массообмена в реагирующем пористом твердом теле. Различают *микро-* и *макропоры*.

Если диаметр поры $2\langle r\rangle$ значительно меньше длины свободного пробега молекулы газа, вычисленной при значениях термодинамических параметров на внешней границе (границе раздела сред), то пору считают микроскопической. Из этого определения следует, что для микропор выполняется неравенство

$$l = \frac{kT_w}{\sqrt{2}\,\pi p_w d^2} \gg 2\langle r\rangle, \qquad (6.4.1)$$

где k — постоянная Больцмана, l — длина свободного пробега, а d — диаметр молекулы.

Если выполняется неравенство

$$l = \frac{kT_w}{\sqrt{2}\,\pi p_w d^2} \ll 2\langle r\rangle, \qquad (6.4.2)$$

то пору считают макроскопической.

Выведем уравнение сохранения энергии, импульса и массы для сплошного реагирующего твердого тела, реагирующего тела при наличии микропор и реагирующего твердого тела при наличии макропор.

Уравнение сохранения для сплошного реагирующего твердого тела. Если твердое тело не имеет пор, то химические реакции протекают только на границе раздела газовой и конденсированной сред. Тогда уравнение сохранения массы и импульса не имеет смысла выписывать, а уравнение сохранения энергии принимает вид

$$c_s \rho_s \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \bar{y}}\left(\lambda_s \frac{\partial T}{\partial \bar{y}}\right), \qquad (6.4.3)$$

где $c_s\rho_s = \sum_{i=1}^{2} \rho_i c_{si}$, $\lambda_s = \sum_{i=1}^{2} \lambda_i \varphi_i$, $\varphi_i = \text{const}$, c_{si} — теплоемкости компонентов твердого тела*.

Уравнение (6.4.3) получается как частный случай из уравнения сохранения энергии (6.2.23) с учетом того, что гомогенные и гетерогенные реакции внутри твердого тела

---

* Коэффициент теплопроводности зависит не только от объемных долей, но и от геометрии включений различных фаз [39]. Использованная выше формула для λ_s соответствует параллельному расположению включений.

отсутствуют. В системе координат, связанной с подвижной границей раздела сред, уравнение (6.4.3) примет вид

$$c_s \rho_s \left(\frac{\partial T}{\partial t} - \omega \frac{\partial T}{\partial y_s} \right) = \frac{\partial}{\partial y_s} \left(\lambda_s \frac{\partial T}{\partial y_s} \right), \qquad (6.4.4)$$

где ω — линейная скорость перемещения границы раздела сред.

Следует отметить, что естественные теплозащитные материалы, например графит, в той или иной степени обладают пористостью. Поэтому уравнение переноса теплоты (6.4.4) для этих материалов можно рассматривать как приближенное уравнение баланса энергии. В последнее время созданы непроницаемые по отношению к жидкостям и газам теплозащитные углеграфитовые покрытия. Для их изготовления используют различные методы, в частности метод пиролитического осаждения углерода. Для таких искусственных углеграфитовых материалов уравнение (6.4.4) можно считать точным.

Граничные условия для уравнения (6.4.4) при $y_s = 0$ совпадают с условиями (6.3.25), (6.3.27).

Граничное условие на бесконечности и начальное условие имеют вид

$$T|_{y_s=\infty} = T_н, \quad T|_{t=0} = T_н. \qquad (6.4.5)$$

Поскольку в выражение для R_{1sl} входят величины $c_{\alpha w}$, для их определения следует использовать граничное условие (6.3.13).

Уравнения сохранения массы, импульса и энергии для реагирующего тела при наличии микропор. Углеграфитовые теплозащитные материалы и угли обладают микроопорами. Если размеры пор малы по сравнению со средней длиной l свободного пробега молекул, то при их движении внутри поры будут происходить более частые соударения со стенками и более редкие соударения молекул друг с другом, т. е. в порах реализуется свободномолекулярное течение газа. Считая, например, что $T = 2000$ К и среднестатистический размер $\langle r \rangle = 1$ нм, находим, что неравенство (6.4.1) будет выполняться вплоть до давлений в несколько сотен атмосфер и, следовательно, в порах будет иметь место свободномолекулярное течение газа*.

---

* При термодинамических условиях $p = 10^5$ Па, $T = 288$ К длина свободного пробега молекул воздуха $l = 10^{-7}$ м и, следовательно, свободномолекулярное течение реализуется при $\langle r \rangle \leqslant 10^{-7}$ м.

Заменяя длину свободного пробега l величиной $2\langle r\rangle$, получим с помощью формул для коэффициентов переноса, известных в элементарной кинетической теории, следующие выражения для коэффициента диффузии α-компонента и теплопроводности смеси:

$$D_\alpha = \frac{2\langle r\rangle}{3}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_\alpha}}, \quad \lambda = \frac{2\langle r\rangle c_V}{3}\sqrt{\frac{8M}{\pi RT}}\,p. \qquad (6.4.6)$$

Представляет интерес механизм образования и роста микропор. Если углеграфитовый теплозащитный материал представляет собой кристаллическое твердое тело, то микропору можно считать *объемным дефектом* кристаллической решетки [40]. Объемными дефектами кристаллической решетки называют области, в которых нарушено правильное расположение или порядок расположения атомов в кристаллической решетке.

Объемные дефекты образуются в результате слияния *линейных* и *поверхностных дефектов*, которые, в свою очередь, возникают при высокоскоростном нагреве из-за неравномерного нагрева. Дальнейший рост пор (объемных дефектов) обусловлен гетерогенными химическими реакциями вещества теплозащитного покрытия с молекулами газа, попадающими в пору из набегающего потока газа.

Согласно данным ряда работ, при высоких температурах в углеграфитовых материалах большое значение приобретает диффузионный перенос атомов углерода. Механизм диффузии в твердом теле тесно связан с наличием вакансий кристаллической решетки, не заполненных атомами. Если нет вакансий, то диффузии в твердом теле не происходит. При математическом описании диффузии обычно делают следующие модельные допущения [40—42]:

1) в процессе диффузии все параметры состояния системы, за исключением концентраций атомов, принимают квазиравновесные значения, а концентрация атомов соответствует данному текущему моменту времени;

2) занятие атомом вакансии определяется вероятностью того, что атом преодолевает потенциальный барьер, и вероятностью нахождения вакансии (дырки) в окрестности атома.

В силу первого допущения эти вероятности определяются равновесными параметрами состояния. В частности, вероятность нахождения дырок в окрестности атома равна

$$P_д \sim \exp\left[-E_д/(RT)\right], \qquad (6.4.7)$$

где $E_д$ — так называемая *энергия активации образования дырок*. Из (6.4.7) следует, что каждой температуре соответствует определенное равновесное число дырок.

С помощью молекулярно-кинетической теории с учетом выписанных выше основополагающих допущений может быть получено следующее выражение для коэффициента диффузии элемента A в многокомпонентном твердом теле [40—42]:

$$D_A = D_{A0} \exp [-E_d/(RT)], \qquad (6.4.8)$$

где D_{A0} — предэкспоненциальный множитель, а E_d — так называемая *энергия активации диффузии*. Значения величин D_{A0} и E_d приведены для некоторых веществ (углерода и металлов) в работах [40—42].

После образования пор наряду с описанным выше (дырочным) механизмом диффузии может реализоваться так называемый механизм «перекати-поле». В этом случае диффундирующие атомы перемещаются по поверхности поры в направлении меньшей концентрации атомов. Несмотря на то что механизмы «дырочной» и поверхностной диффузии существенно различаются, коэффициент поверхностной диффузии D_{sA} элемента A определяется по формуле

$$D_{sA} = D_{sA0} \exp [-E_{ds}/(RT)], \qquad (6.4.9)$$

которая аналогична формуле (6.4.8).

Здесь D_{sA0} — предэкспоненциальный множитель, а E_{ds} — так называемая *энергия активации поверхностной диффузии*.

Следует отметить, что участки поверхности реальных пор вследствие дефектов кристаллической решетки неравноценны и в энергетическом отношении. В связи с этим на поверхности пор имеет место перемещение молекул газа, столкнувшихся со стенкой поры. Это перемещение молекулы продолжается до тех пор, пока не обеспечивается наиболее устойчивое положение молекулы при данном энергетическом уровне процесса или пока не осуществляется десорбция этой молекулы. Десорбция молекулы происходит вследствие флуктуаций теплового движения. Период времени, необходимый для получения дополнительной энергии, в случае идеальной кристаллической структуры, согласно Френкелю [43], составляет

$$\tau_\alpha = \tau_{0\alpha} \exp [Q_{a\alpha}/(RT)], \qquad (6.4.10)$$

где $\tau_{0\alpha}$ — период колебания α-молекулы в направлении, перпендикулярном направлению поверхности стенки поры, $Q_{a\alpha}$ — теплота десорбции. Для графита и активированного угля величина $\tau_{0\alpha}$, согласно оценкам И. А. Яворского, равна $5 \cdot 10^{-14}$ с.

В случае реальных пор адсорбированная молекула перемещается как за счет энергии тепловых флуктуаций, так и вследствие разности энергий отдельных участков поверхности поры. В связи с этим время пребывания молекулы в окрестности реального фиксированного центра адсорбции

$$\tau'_{\alpha} = \tau_{0\alpha} \exp [\Delta Q_a/(RT)]. \quad (6.4.11)$$

Здесь $\tau'_{0\alpha}$ — период поверхностных колебаний атомов, а ΔQ_a — разность энергий между двумя энергетически неравноценными участками поверхности, которая обычно изменяется в пределах $(0{,}3 \div 0{,}7)\, Q_a$.

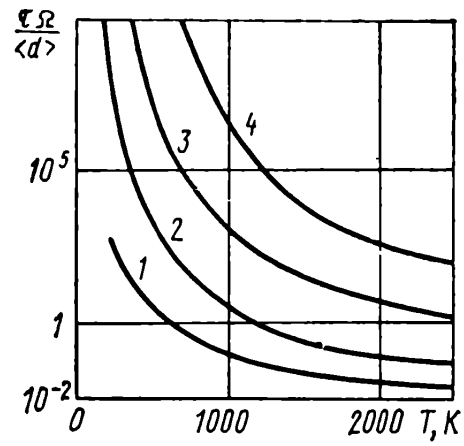


Рис. 6.4.1. Относительное время пребывания молекулы в окрестности центра адсорбции:
кривая *1* соответствует Q_a = 20,9 кДж/моль, *2* — 41,8 кДж/моль, *3* — 82,6 кДж/моль, *4* — 165,2 кДж/моль [30]

Величина $\tau_{\alpha}/\tau'_{\alpha}$ характеризует число перемещений молекулы по поверхности поры из одного центра адсорбции в другой. Она сильно зависит от значений Q_a и температуры. Например, при физической адсорбции молекул кислорода на поверхности графита $Q_a = 4{,}19$ кДж/моль и при $T < 500$ К, согласно данным И. А. Яворского, имеем $\tau_{\alpha}/\tau'_{\alpha} < 1{,}5$, а при $Q_a = 167{,}6$ кДж/моль (хемосорбция) и $T = 500$ К имеем $\tau_{\alpha}/\tau'_{\alpha} = 2{,}3 \cdot 10^{-4}$. Если $T = 2500$ К, величина $\tau_{\alpha}/\tau'_{\alpha}$ соответственно равны 1,01 и 7,5.

Представляет интерес отношение τ_{α} к характерному времени движения молекул между последовательными отражениями от стенок пор, которое равно $2\langle r\rangle/\Omega_{\alpha}$, где Ω_{α} — средняя скорость теплового движения молекулы сорта α в объеме поры. Графики $\tau_{\alpha}\Omega/(2\langle r\rangle)$ в функции от температуры для различных значений Q_a приведены при $\langle d\rangle = 2\langle r\rangle = 10^{-9}$ м на **рис. 6.4.1.** Анализ этих графиков позволяет утверждать, что в случае хемосорбции τ_{α} значительно превышает $\Omega_{\alpha}/(2\langle r\rangle)$. Поскольку $\Omega_{\alpha}/(2\langle r\rangle)$ определяет коэффициент диффузии α-компонента газа в поре (см. (6.4.7)), необходимо вновь обсудить вопрос о значении коэффициента

диффузии и учесть эффект задержки молекулы в окрестности центра адсорбции. В случае идеальной кристаллической структуры поверхности коэффициент диффузии α-компонента записывают в виде

$$D_\alpha = (4/3 <r>^2/\tau_{0\alpha}) \exp[-Q_{a\alpha}/(RT)]. \qquad (6.4.12)$$

Эту формулу можно получить, используя определение коэффициента диффузии в элементарной кинетической теории с учетом того, что характерная длина в данном случае равна $2<r>$, а время между двумя последовательными столкновениями совпадает со значением τ_α.

Представляет интерес учесть также перемещения адсорбированной молекулы по поверхности стенки пóры. Эти перемещения всегда имеют место при столкновении с поверхностью стенки поры молекул, обладающих энергией, меньшей энергии десорбции (диссоциации), и молекул, вектор скорости которых составляет с нормалью к поверхности некоторый угол. В результате на поверхности стенки поры реализуется хаотическое двумерное движение адсорбированных молекул с некоторой длиной свободного пробега. Коэффициент поверхностной диффузии адсорбированных молекул определяется формулой

$$D_{\alpha s} = \frac{1}{2} \Omega_{\alpha s} l_{\alpha s} = \frac{1}{2} \frac{l_{\alpha s}^2}{\tau'_\alpha}, \qquad (6.4.13)$$

где $l_{\alpha s}$ — средняя длина свободного пробега молекулы сорта α при ее двумерном движении по поверхности, $\Omega_{\alpha s}$ — средняя скорость двумерного хаотического движения молекулы. Формулу (6.4.13) легко получить, используя известные положения элементарной кинетической теории и двумерность хаотического движения адсорбированных молекул.

Отношение $D_{\alpha s}$ к D_α, определяемой формулой (6.4.12), составляет

$$\frac{D_{\alpha s}}{D_\alpha} = \frac{3}{8} \frac{\Omega_{\alpha s}}{\langle r \rangle^2} \frac{\tau_\alpha}{\tau'_\alpha}. \qquad (6.4.14)$$

Анализируя соотношение (6.4.14), заключаем, что в случае микропор при $<r> \ll l$ коэффициент поверхностной диффузии адсорбированных молекул может значительно превышать коэффициент объемной диффузии D_α. Аналогичная ситуация реализуется и в случае, когда $\tau_\alpha/\tau'_\alpha \gg 1$, т. е. при достаточно больших значениях температуры и Q_a.

И. Я. Яворскому, используя формулу (6.4.14), удалось получить следующее выражение для эффективного* (суммарного) коэффициента диффузии α-компонента:

$$D_{\alpha эф}=\frac{2\langle r\rangle}{3}\Omega_\alpha\frac{1+\frac{3}{8}\frac{\tau_\alpha}{\tau'_\alpha}\frac{\Omega_{\alpha s}}{\langle r\rangle^2}}{1+\Omega_\alpha\tau_\alpha/(2\langle r\rangle)},$$

$$\Omega_\alpha=\frac{p}{\pi\rho_\alpha}\sqrt{\frac{8\pi M_\alpha}{RT}}. \qquad (6.4.15)$$

Сравнивая это выражение для коэффициента диффузии с полученным ранее выражением (6.4.7), заключаем, что при учете времени задержки τ_α и перемещения адсорбированных молекул по поверхности стенок пор изменяется средняя скорость теплового движения молекул. Формулы (6.4.15) и (6.4.7) становятся одинаковыми по форме, если в (6.4.15) ввести *эффективную скорость хаотического движения*

$$\Omega_{\alpha эф}=B_\alpha\Omega_\alpha,\ B_\alpha=\frac{1+3\tau_\alpha\Omega_{\alpha s}/(18\tau'_\alpha\langle r\rangle^2)}{1+\Omega_\alpha\tau_\alpha/(2\langle r\rangle)}. \qquad (6.4.16)$$

Если $B_\alpha=1$, что реализуется при $\tau_\alpha=0$, то формулы (6.4.6) и (6.4.15) идентичны друг другу.

Используя эффективную скорость хаотического движения молекул, перепишем полученное ранее выражение для коэффициента теплопроводности газа следующим образом:

$$\lambda_{эф}=\frac{2\langle r\rangle}{3}c_V p\sqrt{\frac{8M}{\pi RT}}B,\ B=\frac{1+3\tau\Omega_s/(8\tau'\langle r\rangle^2)}{1+\Omega\tau/(2\langle r\rangle)}. \qquad (6.4.17)$$

Здесь τ, τ' — средние для многокомпонентной смеси значения времен пребывания молекулы в окрестности центра адсорбции, а Ω_s и Ω — средние значения скоростей хаотических движений молекул в случае многокомпонентной смеси**.

Если $B=1$, что имеет место при $\tau=0$, то $\lambda_{эф}$ совпадает с λ (см. (6.4.6)).

Величины τ и τ' можно определить по формулам

$$\tau=\sum_{\alpha=1}^{N}(\tau_\alpha n_\alpha/n),\ \tau'=\sum_{\alpha=1}^{N}(\tau'_\alpha n_\alpha/n). \qquad (6.4.18)$$

---

* Эффективный коэффициент диффузии $D_{\alpha эф}$ позволяет учесть как гетерогенную, так и объемную диффузию молекул газа.

** При вычислении Ω_s и Ω вместо m_α следует употреблять m — среднюю массу молекулы многокомпонентной смеси.

Если считать, что двумерное хаотическое движение молекул по поверхности определяется только столкновениями молекул, то на основании элементарной кинетической теории получим

$$\Omega_{\alpha s} = 0{,}91 \sqrt{\frac{RT}{2M_\alpha}}, \quad l_{\alpha s} = \frac{1}{\pi\sigma n_{\alpha s}(1+\sqrt{2}/2)}, \tag{6.4.19}$$

где $n_{\alpha s}$ — число α-молекул на поверхности поры единичной площади.

Однако фактически $l_{\alpha s}$ пропорциональна расстоянию между центрами адсорбции, а $\Omega_{\alpha s} = l_{\alpha s}/\tau'_\alpha$. Поэтому эти величины необходимо определять из данных эксперимента.

Получим уравнение сохранения массы газообразных компонентов. Заметим, что в общем случае образующая поры наклонена под некоторым углом к нормали поверхности раздела сред, направленной в сторону конденсированного вещества. Поэтому введем ось z_a, направленную под углом к оси $\bar{y}$. Тогда с учетом равенства $z_a = \bar{y}/\cos\ (n, z_a)$ и (6.2.16) получим следующие уравнения сохранения массы газообразных компонентов:

$$\varphi_з \rho_з \frac{\partial c_{з\alpha}}{\partial t} + \frac{\partial J_{з\alpha} \varphi_з}{\partial y} \cos\widehat{(n, z_a)} = s(R_{з\alpha s} - c_{з\alpha} R_{зs}),$$

$$\alpha = 1, \ldots, N-1. \tag{6.4.20}$$

Уравнения (6.4.20) получаются с учетом сделанных выше замечаний как частный случай из уравнений (6.2.16) при $R_з = R_{з\alpha} = 0$ и $v = 0$ (объемные реакции и направленное макродвижение молекул в микропорах отсутствуют). Эти уравнения необходимо решать, учитывая соотношение (6.2.17).

Уравнение (6.4.20) необходимо решать совместно с уравнением неразрывности для газовой фазы (6.2.15), которое в данном случае упрощается, так как $v = 0$ и $R_з = 0$.

В системе координат, связанной с фронтом термохимического разрушения, уравнения (6.4.20) принимают вид

$$\varphi_з \rho_з \left(\frac{\partial c_{2\alpha}}{\partial t} - \omega \frac{\partial c_{з\alpha}}{\partial y_s}\right) + \frac{\partial J_{\alpha з} \varphi_з}{\partial y_s} \cos\widehat{(n, z_a)} =$$

$$= s(R_{з\alpha s} - c_{з\alpha} R_{зs}), \ \alpha = 1, \ldots, N-1. \tag{6.4.21}$$

В той же системе координат уравнения сохранения конденсированных компонентов имеют вид

$$\rho_1\left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial t}-\omega\frac{\partial \varphi_1}{\partial y_s}\right)=\frac{\partial J_{1s}\varphi_1}{\partial y_s}+\rho_1\frac{\partial \varphi_1 U_{\text{п}}}{\partial y_s}-sR_{s1}, \quad (6.4.22)$$

$$\rho_2\left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial t}-\omega\frac{\partial \varphi_2}{\partial y_s}\right)=-\frac{\partial J_{2s}\varphi_2}{\partial y_s}+\rho_2\frac{\partial \varphi_2 U_{\text{п}}}{\partial y_s}-sR_{s2}. \quad (6.4.23)$$

Здесь J_{is} — плотности диффузионных потоков конденсированной фазы, а $U_{\text{п}}$ — скорость пластического течения сплошной конденсированной среды.

Уравнения (6.4.22), (6.4.23) записаны с учетом так называемого **эффекта Киркендолла [40—42]**. Сущность этого эффекта заключается в том, что при не равных друг другу коэффициентах диффузии компонентов конденсированной фазы более подвижные атомы быстрее покидают зону соприкосновения разных компонентов, в результате чего возникает большое число вакансий, которые могут объединяться в пустоты. Эти пустоты заполняются в результате пластических течений (*течение Киркендолла*) конденсированного вещества, которое сопровождает диффузию компонентов конденсированной фазы. Скорость $U_{\text{п}}$ пластического течения обычно определяется экспериментально **[40—42]**.

Если направленное макродвижение молекул отсутствует, то уравнение сохранения импульса удовлетворяется тождественно, а уравнение сохранения энергии получается как частный случай из уравнения (6.2.33):

$$\sum_{i=1}^{3}(\rho_i\varphi_i c_{pi})\left(\frac{\partial T}{\partial t}-\omega\frac{\partial T}{\partial y_s}\right)=\frac{\partial}{\partial y_s}\left(\sum_{i=1}^{3}\lambda_i\varphi_i\frac{\partial T}{\partial y_s}\right)+$$

$$+\sum_{i=1}^{2}\rho_i\varphi_i c_{pi}U_{\text{п}}\frac{\partial T}{\partial y_s}-\frac{\partial T}{\partial y_s}\times$$

$$\times\left(\varphi_{\text{з}}\sum_{\alpha=1}^{N}c_{p\alpha}J_\alpha+\sum_{i=1}^{2}c_{psi}\varphi_i J_{si}\right)+s\sum_{j=1}^{k}q_{js}R_{js}. \quad (6.4.24)$$

При записи уравнения (6.4.24) использовалась система координат, связанная с фронтом термокинетического разрушения, считалось, что $R_\alpha = 0$ и $v = 0$, были опущены пренебрежимо малые члены, характеризующие работу сил сжатия, теплоту трения, кинетическую энергию газообразных продуктов гетерогенных реакций и введен член, учиты-

вающий перенос энергии вследствие диффузии компонентов конденсированной фазы.

Выписанная выше система уравнений замыкается термическим уравнением состояния (6.2.36).

При конкретном решении выписанной выше системы уравнений необходимо задать граничные и начальные условия. Эти условия получаются как частный случай из условий, данных в § 6.3. В частности, начальные условия и граничные условия на бесконечности совпадают с условиями (6.3.1). **Уравнение материального баланса газообразных компонентов** получается из (6.3.7) при $v_w^{\Phi}=0$ и имеет вид

$$J_{\alpha w}+(\rho v)_w c_{\alpha w}=R_{3\alpha w}-\varphi_3 J_{\alpha 3s},\ \alpha=1,\ldots,N. \quad (6.4.25)$$

Диффузионные потоки $J_{\alpha w}$ могут быть найдены из соотношений Стефана—Максвелла (6.1.7), а $J_{\alpha 3}$ — согласно формулам

$$J_{\alpha 3}=-\rho_3 D_{\alpha эф}\frac{\partial c_{3\alpha}}{\partial y_s}\cos(\widehat{n, z_s}),\ \alpha=1,\ldots,N. \quad (6.4.26)$$

В дальнейшем будем считать $\cos(\widehat{n, z_s})$ постоянной, равной $\sqrt{2/2}$, так как наиболее вероятный угол наклона образующей пор с нормалью к поверхности раздела сред равен 45°.

Уравнения материального баланса компонентов конденсированной фазы записываются следующим образом:

$$J_{iw}+(\rho v)_w c_{iw}=-R_{isw}-\varphi_{iw} J_{isw},\ i=1,2. \quad (6.4.27)$$

Это уравнение выводится аналогично тому, как получено уравнение (6.3.9). Величины J_{iw}, как обычно, определяются из соотношений Стефана—Максвелла, а J_{isw} — диффузионные потоки компонентов конденсированной фазы — здесь и выше определяются по формулам

$$J_{is}=-\rho_i D_{is}\frac{\partial \varphi_i}{\partial y_s},\ i=1,2, \quad (6.4.28)$$

где D_{is} — эффективные коэффициенты диффузии компонентов конденсированной фазы, учитывающие как гетерогенную, так и объемную диффузию этих компонентов. Эти коэффициенты, так же как и величины D_A и D_{As}, экспоненциальным образом зависят от температуры, причем $D_A<D_{1s}<D_{As}$. Введение эффективных коэффициентов диффузии оправдывается тем, что величины D_A и D_{As} определяются с довольно большой погрешностью. Кроме

того, гетерогенная диффузия реализуется в тонком слое материала у поверхности стенок поры, толщина которых также известна с достаточно большой погрешностью. В связи с этим представляется целесообразным не раздельный, а совместный учет гетерогенной и объемной диффузии компонентов конденсированной фазы: следовательно, введение эффективных коэффициентов диффузии вполне оправдано.

Таким образом, число компонентов в газовом потоке равно $N + 2$, причем компоненты конденсированной фазы попадают в пограничный слой вследствие сублимации (R_{isw} — массовые скорости сублимации компонентов конденсированной фазы).

На границе раздела сред должно выполняться также **условие баланса энергии.** Это уравнение получается из (6.4.21) как частный случай при $(\rho v)^{(s)}_{\alpha w} = 0$ и записывается следующим образом:

$$\lambda_w \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_w + \sum_{j=1}^{k} q_{js} R_{js} = -\lambda_s \left(\frac{\partial T_s}{\partial y_s}\right)_w . \quad (6.4.29)$$

Кроме того, на границе раздела сред, очевидно, должны выполняться **условия непрерывности концентраций и температур,** которые имеют вид

$$c_{iw} = c_{isw}, \; i = 1, 2; \; c_{\alpha w} = c_{\alpha 3 w}, \; \alpha = 1...., N;$$
$$T_w = T_{sw}. \quad (6.4.30)$$

Таким образом, получена полная система уравнений, граничных и начальных условий, описывающих тепло- и массообмен в конденсированной среде при наличии микропор. В заключение этого пункта отметим, что, несмотря на малый диаметр микропор, они составляют 97—99% от общей пористости реальных углеграфитовых материалов и, следовательно, определяют механизм тепло- и массообмена в конденсированной фазе.

§ 6.5. Твердофазная модель воспламенения и горения реагирующих веществ

Многие практически важные реагирующие вещества выделяют основное количество теплоты при химическом взаимодействии в твердой фазе. К таким веществам относятся *смесевые твердые топлива*, *коллоидные твердые топлива* и даже натуральный уголь в случае его высокой пористости.

Смесевым твердым ракетным топливом (СРТТ) называют гетерогенное реакционноспособное тело, состоящее из дискретных твердых частиц окислителя, помещенных в массу полимерного связующего, которое играет роль горючего.

Обычно роль твердого окислителя выполняет перхлорат аммония, а роль связующего (связки) — каучуки, смолы, пластмассы. Иногда для повышения теплового эффекта горения добавляют металлы (алюминий, бериллий, литий) [37]. Коллоидными твердыми топливами называют гомогенные органические соединения, молекулы которых содержат богатые кислородом нитро(NO_2)- или нитратные (ONO_2) группы, слабо связанные с атомами углерода.

При производстве смесевых ракетных топлив употребляют очень мелкие частицы окислителя и металлов, размер которых значительно меньше толщины реакционной зоны (зоны наиболее сильного изменения скорости реакции при воспламенении или горении СРТТ). Поэтому *гетерогенное по существу СРТТ, как правило, считают гомогенным реагирующим веществом* (прием гомогенизации).

Коллоидные топлива являются гомогенными по определению.

Следует отметить, что в настоящее время методы теоретической химии не позволяют рассчитывать энергии активации и предэкспоненты реакций, протекающих в твердой фазе, и их обычно определяют из данных эксперимента.

Одной из самых разработанных математических моделей воспламенения и горения СРТТ является так называемая **твердофазная модель.**

Основные допущения, положенные в основу твердофазной модели воспламенения, таковы:

передача энергии внутри реагирующей системы осуществляется только путем молекулярной теплопроводности;

реагент не претерпевает никаких фазовых превращений, и газообразные продукты реакции отсутствуют;

в системе протекает одна экзотермическая гомогенная реакция, следующая закону Аррениуса с эффективными значениями энергии активации и предэкспонента;

все теплофизические коэффициенты (коэффициент теплопроводности λ, теплоемкость c_V, плотность ρ), а также энергия активации E и предэкспонент k_0 постоянны;

действие источника нагрева можно однозначно выразить в виде граничных условий, причем длительность действия источника больше времени воспламенения;

процессы диффузии не учитываются.

Следует отметить, что не все физико-механические явления, на основе которых записана система уравнений, полученная в § 6.2—6.4, имеют место при воспламенении и горении реагирующих веществ. В связи с этим представляет интерес данная А. Г. Мержановым классификация конденсированных реагирующих веществ **(рис. 6.5.1)**. Классификация проведена в соответствии с теми или иными процессами, протекающими в конденсированном веществе. Согласно этой классификации, все конденсированные вещества можно разделить на *безгазовые и газифицирующиеся при воспламенении и горении.*

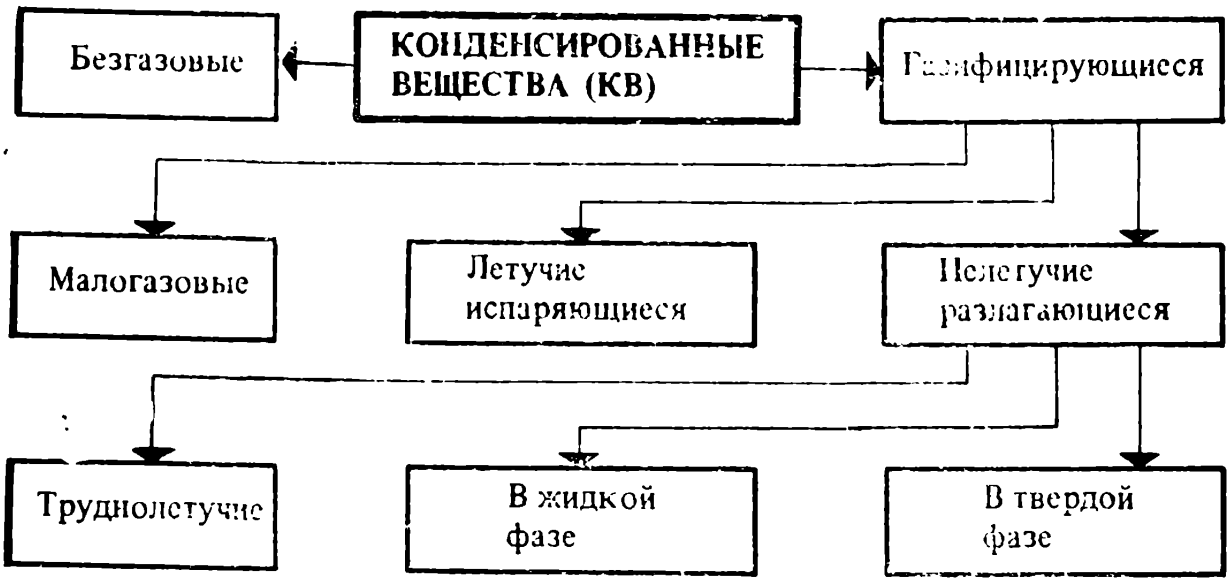


Рис. 6.5.1. Классификация конденсированных реагирующих веществ

Безгазовыми называют такие конденсированные вещества, при горении которых отсутствуют газообразные продукты реакций. Это достаточно узкий класс конденсированных веществ, к которому можно отнести, в частности, железоалюминиевые термиты. При горении этих составов развиваются высокие температуры (до 3000 К), а эффективные значения k_0 и E также велики. В частности, для состава 25% Al + 75%Fe_2O_3 получено $k_0 = 10^{15}$ с$^{-1}$, а $E = 543$ кДж/моль. Математическая модель воспламенения и горения безгазовых составов получается как частный и самый простой случай из приведенной в § 6.2 системы уравнений. Для этого достаточно положить $\varphi_3 \equiv 0$ и $R_s \equiv 0$, в результате чего имеем следующую систему уравнений с начальными условиями:

$$\rho_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = -R_1;\ R_1 = \rho_1 \varphi_1 k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right);$$

$$\varphi_1(0)=1; \qquad (6.5.1)$$

$$c_s\rho_s\frac{\partial T_s}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial y_s}\left(\lambda_s\frac{\partial T_s}{\partial y_s}\right)+qR_1,\ T_s|_{t=0}=T_{s\text{н}}, \qquad (6.5.2)$$

где q — тепловой эффект гомогенной реакции, протекающей в конденсированной фазе, ρ_1 — истинная плотность реагента.

Если дополнительно предположить, что на границе раздела газ—твердое тело отсутствуют гетерогенные реакции, то граничные условия на границе раздела сред и на бесконечности также упрощаются и имеют вид

$$T|_{y=0}=T_s|_{y_s=0}=T_w;$$

$$\lambda\frac{\partial T}{\partial y}\Big|_{y=0}=-\lambda_s\frac{\partial T_s}{\partial y_s}\Big|_{y_s=0};\ T_s|_{y_s=\infty}=T_{s\text{н}}. \qquad (6.5.3)$$

Если при горении конденсированного вещества вследствие химического разложения или испарения образуются газообразные продукты реакций, то это вещество называют *газифицирующимся*.

К этому классу принадлежит подавляющее большинство реагирующих веществ. В этом случае реакции протекают и в газовой фазе, т. е. явления воспламенения и горения становятся многостадийными.

В связи с этим уместно ввести понятие *ведущей стадии химического процесса*. Ведущей химической реакцией (стадией) следует называть реакцию (стадию), тепловыделение от которой обеспечивает воспламенение и дальнейшее горение реагента.

Например, для летучих взрывчатых веществ, температура кипения (сублимации) которых меньше температуры горения паров в газовой фазе, ведущая химическая реакция имеет место в газовой фазе, в то время как для ряда смесевых ракетных топлив, согласно данным в § 6.2, основное количество теплоты выделяется в твердой фазе и, следовательно, там же протекает и ведущая реакция.

Следует отметить, что с ростом времени и изменением физических условий ведущая стадия может стать подчиненной, и наоборот.

Таким образом, с учетом введенных выше понятий можно утверждать, что твердофазную модель воспламенения и го-

рения следует употреблять для описания термокинетических процессов в конденсированном веществе, если при химическом реагировании практически не выделяются газообразные продукты реакций и ведущая стадия химического процесса находится в конденсированной фазе.

§ 6.6. О тепловом взрыве реагирующих веществ

В соответствии с **принципом Вант-Гоффа**

воспламенение происходит в той точке реагирующей системы и в тот момент времени, когда тепловыделение от химической реакции в окрестности этой точки превышает теплоотвод.

Академику Н. Н. Семенову впервые удалось дать математическую формулировку условий воспламенения [**44, 45**].

Пусть некоторый объем газообразного реагента заключен в сосуд, стенки которого поддерживаются при неизменной температуре T_0. Предположим, что при протекании одной гомогенной реакции, следующей закону Аррениуса, внутри сосуда устанавливается (например, вследствие сильного перемешивания) одинаковая температура T. Ввиду принятого допущения весь объем газа V реагирует одинаково во всех точках и нет надобности использовать систему уравнений в частных производных.

Если тепловой эффект реакции равен q, то скорость тепловыделения в сосуде (количество теплоты, выделяющееся за 1 с)

$$Q_+ = qVk_0 (\rho c)^n \exp [-E/(RT)], \qquad (6.6.1)$$

где k_0, E и n — предэкспонент, энергия активации и порядок эффективной реакции* соответственно, ρ и c — плотность и концентрация недостающего компонента, которые для простоты считаем постоянными**.

---

* Порядок реакций для эффективных (итоговых) химических реакций, обычно используемых в теории горения, как правило, не совпадает ни с одним из стехиометрических коэффициентов (см. гл. 2). Поэтому здесь и в других случаях, когда используется понятие итоговой реакции, ее порядок будем обозначать n в соответствии с обозначениями, принятыми в теории горения.

** Как правило, предвзрывные разогревы невелики, а выгорание реагента к моменту воспламенения мало, поэтому допущение о постоянстве ρ и c не вносит большой погрешности в последующий анализ.

Теплота, генерируемая химической реакцией, частично идет на нагревание реагента, а частично теряется через стенки сосуда.

Предположение о том, что внутри сосуда температура однородна, означает, что скорость выравнивания температур очень велика, так что основное термическое сопротивление оказывает тонкий слой газа у поверхности сосуда. В результате количество теплоты, отданной стенкам сосуда, можно записать в виде

$$Q_- = \alpha S\,(T - T_0), \qquad (6.6.2)$$

где S — площадь поверхности стенок сосуда, α — коэффициент теплоотдачи, который будем считать постоянным.

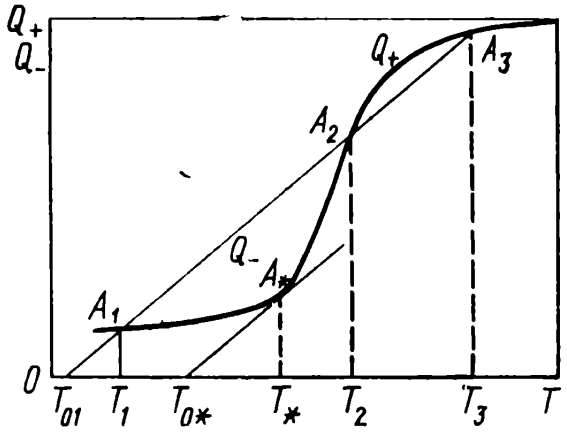


Рис. 6.6.1. Диаграмма Семенова

Рассмотрим графически соотношение между тепловыделением и теплоотводом при различных температурах стенки T_0 (**рис. 6.6.1**). При $T_{01} < T_{0*}$ существуют три точки $T_1 < T_2 < T_3$ пересечения кривой тепловыделения Q_+ и прямой теплоотвода Q_-.

Легко видеть, что реализуется только точка A_1 с абсциссой T_1. Действительно, температура реагирующей системы достигнет точки A_1 и дальше не увеличивается, так как при $T > T_1$ имеем $Q_- > Q_+$ и рост температуры прекращается. Если за счет небольшого случайного изменения T повысится и станет больше T_1, то в силу того, что $Q_- > Q_+$, она вновь опустится до значения T_1, т. е. A_1 — точка устойчивого равновесия реагирующей системы.

Состояние системы, отвечающее точке A_2, не реализуется, так как при малых возмущениях температуры эта точка стремится к A_1, если $Q_- > Q_+$, или к точке A_3, если $Q_+ > Q_-$.

Следует отметить, что эти же результаты можно было бы получить более строго, исследуя известным методом малых возмущений устойчивость стационарных решений уравнения

$$c_V \rho \frac{dT}{dt} = Q_+ - Q_-. \qquad (6.6.3)$$

Состояние, отвечающее точке A_3, также не реализуется, так как абсцисса этой точки T_3 очень велика (даже в от-

сутствие теплоотвода всей выделившейся в результате реакции теплоты недостаточно до повышения температуры системы до T_3). Кроме того, с ростом температуры вначале достигается точка A_1, которая, как было показано выше, является точкой устойчивого теплового равновесия этой системы.

Увеличивая T_0 можно получить такую прямую теплоотвода, которая лежит при умеренных температурах ниже кривой теплоприхода. В этом случае стационарное распределение температуры в реагирующей системе невозможно и имеет место взрыв реагента. Предельное значение $T_0 = T_{0*}$, при котором еще имеет место стационарное значение температуры, определяется из условия касания кривой теплоприхода и прямой теплоотвода.

Температуру стенок сосуда $T_0 = T_{0*}$, при которой осуществляется предельное равновесное состояние реагирующей системы, называют *температурой самовоспламенения*. Эту величину можно определить из системы уравнений

$$qk_0(\rho c)^n V \exp[-E/(RT_*)] = \alpha S(T_* - T_{0*});$$

$$\frac{qVk_0(\rho c)^n E \exp[-E/(RT_*)]}{RT_*^2} = \alpha S, \qquad (6.6.4)$$

где T_* — предельная стационарная температура реагента в реакционном сосуде. Поделив первое из равенств (6.6.4) на второе, получим

$$\frac{RT_*^2}{E} - T_* + T_{0*} = 0, \quad T_* = \frac{E}{2R}\left(1 - \sqrt{1 - \frac{4RT_{0*}}{E}}\right). \qquad (6.6.5)$$

Заметим, что обычно $E \gg 1$, а температура T_{0*} принимает умеренные значения, поэтому $\beta = RT_{0*}/E \ll 1$ (эта величина изменяется, как правило, в пределах 0,001—0,05); используя разложение по малой величине β с точностью до β^3, получаем следующее выражение для предвзрывного разогрева:

$$\Delta T_* = T_* - T_{0*} = RT_{0*}^2/E. \qquad (6.6.6)$$

При $E = 209{,}5$ кДж/моль и $T_{0*} = 1000$ К имеем $\Delta T_* = 40$ К, что является типичным значением для взрывчатых газовых смесей.

Выражение (6.6.6) можно привести к безразмерному виду, введя θ_* — безразмерную температуру:

$$\theta_* = (T_* - T_{0*})E/(RT_{0*}^2) = 1. \qquad (6.6.7)$$

Если известна T_* как функция от T_{0*}, то, используя одно из уравнений системы (6.6.4), можно найти температуру самовоспламенения T_{0*}. Для этого подставим (6.6.7) во второе уравнение (6.6.4) и, преобразовав результат подстановки с учетом приближенных равенств

$$\frac{RT_*^2}{E} = \frac{RT_{0*}^2}{E}\left(1 + \frac{RT_{0*}}{E}\right) \approx \frac{RT_{0*}^2}{E},$$

$$\exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right) = \exp\left[-\frac{E}{RT_{0*}(1+\beta)}\right] \approx$$

$$\approx \exp\left(-\frac{E}{RT_{0*}}\right), \qquad (6.6.8)$$

получим условие **воспламенения Семенова:**

$$\frac{qVk_0(\rho c)^n E}{\alpha S R T_{0*}^2} \exp\left(-\frac{E}{RT_{0*}}\right) \geqslant 1. \qquad (6.6.9)$$

Из равенства (6.6.9) можно определить температуру самовоспламенения T_{0*}. Если известна T_{0*}, то можно найти значение энергии активации. Для этого подставим (6.6.6) во второе уравнение (6.6.4). Логарифмируя результат подстановки, получим с учетом $(\rho c)^n \sim p^n$ **соотношение Семенова:**

$$\ln \frac{p_*^n}{T_{0*}^{2+n}} = \frac{E}{RT_{0*}} + \ln \frac{qk_0 E\, V c^n M^n}{\alpha S R^{n+1}}, \qquad (6.6.10)$$

где p_* — давление в реагирующей системе при $T = T_*$. Из (6.6.10) следует, что в координатах $\ln (p^n/T_{0*}^2)$ и $(1/T_{0*})$ мы имеем прямую линию, угловой коэффициент которой равен E/R.

В обычных координатах (6.6.10) представляет собой кривую, отделяющую значения T_0, p, соответствующие взрывному превращению реагента, от значений этих величин, отвечающих стационарному состоянию системы.

Следует отметить, что допущения, положенные в основу теории Семенова, значительно влияют на точность характеристик воспламенения (предвзрывного разогрева, температуры самовоспламенения), однако при $\alpha \ll 1$ точность определения характеристик воспламенения становится удовлетворительной.

Дальнейший шаг в развитии теории теплового взрыва был сделан О. М. Тодесом. В его работах была учтена зависимость температуры в реакционном объеме от времени и

было устранено допущение Семенова об отсутствии выгорания реагента.

Математически задача о тепловом взрыве в этом случае сводится к решению уравнений теплового баланса и химической кинетики (для простоты будем считать, что имеет место реакция первого порядка), записанных в безразмерном виде

$$\frac{d\theta}{d\tau} = (1-\eta)\exp\frac{\theta}{1+\beta\theta} - \bar{\alpha}\theta;$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \gamma(1-\eta)\exp\frac{\theta}{1+\beta\theta}, \qquad (6.6.11)$$

с начальными условиями

$$\theta(0) = 0, \ \eta(0) = 0. \qquad (6.6.12)$$

Здесь $\theta = (T - T_0)E/(RT_0^2)$ — безразмерная температура, $\tau = t/t_*$ — безразмерное время, $t_* = [C_p RT_0^2/(qEk_0 c_н)] \times \exp[E/RT_0]$ — масштаб времени, $\beta = RT_0/E$ — безразмерный параметр, $\eta = 1 - c/c_н$ — глубина превращения реагента, $c_н$ — начальная концентрация реагента, T_0 — температура стенок реакционного сосуда и начальная температура реагента, $\gamma = c_p RT_0^2/(qE)$ — безразмерный параметр, характеризующий скорость выгорания реагента, $\bar{\alpha}$ — безразмерный коэффициент теплоотдачи.

Систему уравнений (6.6.11) можно свести к решению одного дифференциального уравнения второго порядка. С этой целью из первого и второго уравнений (6.6.11) находим

$$\ln(1-\eta) = -\gamma\int_0^\tau \exp\frac{\theta}{1+\beta\theta}\,d\tau,$$

$$\ln(1-\eta) = \ln(\dot{\theta} + \bar{\alpha}\theta) - \frac{\theta}{1+\beta\theta}. \qquad (6.6.13)$$

Приравнивая правые части равенств (6.6.13) и дифференцируя полученное выражение по τ, находим (для удобства записи и последующих преобразований точкой обозначено дифференцирование по τ)

$$\frac{d^2\theta}{d\tau^2} + \bar{\alpha}\frac{d\theta}{d\tau} + \gamma\left(\frac{d\theta}{d\tau} + \bar{\alpha}\theta\right)\exp\frac{\theta}{1+\beta\theta} -$$

$$- \frac{\dot{\theta}(\dot{\theta}+\bar{\alpha}\theta)}{1+\beta\theta} + \frac{\beta\dot{\theta}(\dot{\theta}+\bar{\alpha}\theta)\theta}{(1+\beta\theta)^2} = 0. \qquad (6.6.14)$$

Это уравнение необходимо решать с учетом условий

$$\dot{\theta}(0) = 1, \quad \theta(0) = 0. \tag{6.6.15}$$

Допустим для простоты, что $\bar{\alpha} = 0$, $\beta = 0$ (рассматривается протекание реакции в адиабатическом реакторе при условии, что $q \gg 1$ и $E \gg 1$), тогда уравнение (6.6.14) можно проинтегрировать:

$$\dot{\theta} = (1 - \gamma\theta) \exp \theta. \tag{6.6.16}$$

Из (6.6.16) следует, что максимальная температура реагирующей системы $\theta_m = 1/\gamma$, и, интегрируя (6.6.16), находим

$$\tau = \frac{1}{\gamma} \exp\left(-\frac{1}{\gamma}\right)\left[Ei\left(\frac{1}{\gamma}\right) - Ei\left(\frac{1-\gamma\theta}{\gamma}\right)\right], \tag{6.6.17}$$

где Ei — интегральная показательная функция. Если пренебречь выгоранием реагента, т. е. положить $\gamma = 0$, то получим более простое решение:

$$\theta = \ln(1 - \tau). \tag{6.6.18}$$

Выражения (6.6.17) и (6.6.18) позволяют определить период индукции, что представляет собой значительный шаг вперед по сравнению с теорией Семенова.

Из анализа (6.6.18) следует, что для $\gamma = \beta = \bar{\alpha} = 0$ действительное решение задачи существует при $0 < \tau \leqslant 1$ и в этом случае безразмерным периодом индукции следует считать $\tau_* = 1$.

В случае $\gamma = 0$ для определения периода индукции необходимо дать априорный критерий воспламенения. В качестве такого условия удобно принимать **условие Тодеса.**

$$\left.\frac{d^2\theta}{d\tau^2}\right|_{\tau=\tau_*} = 0. \tag{6.6.19}$$

Таким образом, период индукции отождествляется с первой точкой перегиба кинетической кривой $\theta(\tau)$ (вторая точка перегиба связана с теплоотводом от реагирующей системы), т. е. *период индукции есть значение времени* $\tau = \tau_*$, *при котором достигается максимальная скорость разогрева реагирующей системы* (*одновременно при* $\tau = \tau_*$ *достигается и максимальная скорость реакции*).

Дифференцируя (6.6.16) по τ, находим

$$\theta(\tau_*) = (1 - \gamma)/\gamma, \tag{6.6.20}$$

после чего из (6.6.17) определяем время индукции:

$$\tau_* = \frac{1}{\gamma} \exp\left(-\frac{1}{\gamma}\right)\left[Ei\left(\frac{1}{\gamma}\right) - Ei(1)\right]. \qquad (6.6.21)$$

При $\gamma \ll 1$ формула для времени индукции существенно упрощается:

$$\tau_* = 1 + \gamma. \qquad (6.6.22)$$

Поскольку, по определению, $\tau_* > 0$, из (6.6.21) следует, что критерий воспламенения (6.6.19) выполняется только при

$$\gamma < \gamma_* = 1. \qquad (6.6.23)$$

Таким образом, при $\gamma \geqslant \gamma_*$ скорость реакции $d\theta/d\tau$ плавно уменьшается с течением времени и воспламенения не происходит. Физически это может быть связано, например, с малым тепловым эффектом реакции.

В связи с изложенным целесообразно ввести понятие *термокинетического предела воспламенения*. Термокинетическим пределом воспламенения γ_* будем называть такое значение безразмерного критерия подобия, что при $\gamma \geqslant \gamma_*$ условие воспламенения не может быть удовлетворено.

Величина γ_* позволяет из класса реагирующих материалов выделить подкласс воспламеняющихся при данных физических условиях веществ.

Одним из основных допущений теории Семенова и Тодеса является предположение об однородности поля температур. Впервые это допущение попытались устранить. О. М. Тодес и Т. А. Конторова. В дальнейшем, используя **метод преобразования экспоненты**, Д. А. Франк-Каменецкий [46] довел решение этой задачи до числовых значений. При решении задачи о тепловом взрыве он использовал следующие допущения:

1) термодинамические параметры реагирующей системы не зависят от времени:

2) предвзрывной разогрев мал по сравнению с температурой стенок реакционного сосуда, т. е. $\Delta T/T \ll 1$;

3) выгорание и изменение давления и плотности реагента отсутствуют, в результате чего скорость реакции зависит от температуры как $\exp[-E/(RT)]$;

4) теплопроводность и теплоемкость стенки предполагаются бесконечно большими.

Второе допущение позволяет применять **преобразование Франк-Каменецкого:**

$$\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)=\exp\left[-\frac{E}{RT_0\left(1+\frac{\Delta T}{T_0}\right)}\right]\sim$$

$$\simeq\exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right)e^{\theta},\quad \theta=\frac{(T-T_0)E}{RT_0^2}, \qquad (6.6.24)$$

где T_0 — температура стенок сосуда.

Четвертое предположение позволяет считать температуру T_0 стенок сосуда постоянной.

В связи с принятыми допущениями основная система уравнений (6.1.1)—(6.1.10) значительно упрощается и задача сводится к решению уравнения

$$\lambda\nabla^2 T+qk_0\rho_0^n c_{\text{н}}^n\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)=0 \qquad (6.6.25)$$

с граничными условиями

$$T|_{\Gamma}=T_0 \text{ или } \left[\lambda\frac{\partial T}{\partial\bar{n}}+\alpha(T-T_0)\right]\Big|_{\Gamma}=0, \qquad (6.6.26)$$

где Г — граница области, заполненной реагентом, $\bar{n}$ — нормаль к этой границе.

Применяя преобразование (6.6.24) и безразмерные переменные, вместо краевой задачи (6.6.25)—(6.6.26) имеем, считая явление теплового взрыва одномерным, уравнение

$$\frac{1}{x^m}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(x^m\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}x}\right)+\delta e^{\theta}=0 \qquad (6.6.27)$$

с граничными и начальными условиями

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}x}\Big|_{x=0}=0;\ \theta|_{x=1}=1 \text{ или } \left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}x}+\mathrm{Bi}\theta\right)_{x=1}=0, \qquad (6.6.28)$$

где $x=r/r_0$ — безразмерная координата, r_0 — радиус сосуда, $\mathrm{Bi}=\alpha r_0/\lambda$ — критерий Био, характеризующий интенсивность теплообмена, $\delta=[qk_0Er_0^2\rho_0^n c_{\text{н}}^n/(\lambda RT_0^2)]\exp[-E/(RT_0)]$ — критерий Франк-Каменецкого, m — показатель формы в операторе Лапласа, равный 0, 1, 2 для бесконечной пластины, цилиндра и сферы соответственно. Заметим, что при $\mathrm{Bi}\to\infty$ из третьего условия (6.6.28) следует второе.

Франк-Каменецкий получил аналитическое решение задачи (6.6.27), (6.6.28) при $m = 0$ (использовалось граничное условие первого рода), $m = 1$ и числовое решение при $m = 2$.

Получим решение задачи (6.2.25)—(6.2.26) при $m = 1$. Вводя новые переменные

$$z = u + \theta, \quad u = \ln (x^2\delta/2), \tag{6.6.29}$$

получим вместо уравнения (6.6.27) при $m = 1$

$$2\frac{d^2 z}{du^2} + e^z = 0. \tag{6.6.30}$$

Введем новую функцию $p = dz/du$, а z будем считать независимой переменной, тогда уравнение (6.6.30) примет вид

$$2pp' + e^z = 0. \tag{6.6.31}$$

Интегрируя это уравнение, получим

$$p^2 = a - e^z; \quad \frac{dz}{\sqrt{a - \exp z}} = \pm du, \tag{6.6.32}$$

где a — произвольная постоянная. Общий интеграл второго из уравнений (6.6.32) имеет вид

$$\frac{1}{\sqrt{a}} \ln \frac{\sqrt{a} - \sqrt{a-t}}{\sqrt{a} + \sqrt{a-t}} = \pm u - \frac{1}{\sqrt{a}} \ln C, \quad t = e^z, \tag{6.6.33}$$

где C — вторая произвольная постоянная.

Возвращаясь к переменным x, θ и вводя новую произвольную постоянную $b = 2^{\pm\sqrt{a}} C$, получим вместо (6.6.33) после простых преобразований общее решение уравнения (6.6.27) при $m = 1$:

$$\theta = \ln \frac{8ab\,(x\sqrt{\delta})^{\pm 2\sqrt{a}}}{\delta x^2 \left[b + (x\sqrt{\delta})^{\pm 2\sqrt{a}}\right]^2}. \tag{6.6.34}$$

Если положить $a = 1$, то из общего решения (6.6.34) получим частное решение, не имеющее особенности при $x = 0$ при любом выборе знака перед $\sqrt{a}$, которое удовлетворяет первому из граничных условий (6.6.28) — условию симметрии.

Выбрав для определенности знак плюс перед $\sqrt{a}$, получаем*

$$0 = \ln \frac{8b}{(b + x^2\,\delta)^2}. \qquad (6.6.35)$$

Для определения b получаем уравнение

$$b^2 + 2b(\delta - 4) + \delta^2 = 0;$$

$$b_{1,2} = 4 - \delta \pm \sqrt{(4-\delta)^2 - \delta^2}. \qquad (6.6.26)$$

Из второго выражения (6.6.36) следует, что для существования действительных решений краевой задачи (6.6.27), (6.6.28) необходимо и достаточно, чтобы

$$(4-\delta)^2 - \delta^2 \geqslant 0;\ \delta \leqslant \delta_* = 2. \qquad (6.6.37)$$

Критический профиль температуры и максимальный безразмерный предвзрывной разогрев, отвечающие $\delta = \delta_*$, имеют соответственно вид

$$\theta = -2 \ln \frac{1}{2}(1 + x^2),\ \theta_{0*} = 2 \ln 2 = 1{,}386. \qquad (6.6.38)$$

Величину δ_* называют *взрывным пределом*, и задачей стационарной теории теплового взрыва является определение этой величины.

Зная δ_*, радиус цилиндра r_0 (характерный размер реакционного сосуда) и термокинетические постоянные, можно определить предельную температуру стенок сосуда T_{0*} (температуру самовоспламенения), при которой в сосуде еще реализуется стационарное распределение температуры. Если известна температура T_{0*}, то можно определить характерный размер сосуда.

В связи с вышеизложенным задачу о тепловом взрыве реагента можно ставить двояким образом: найти при известной температуре T_0 характерный размер реакционного сосуда или найти при известном характерном размере температуру стенок сосуда, при которых происходит взрыв реагента.

Поскольку температура в центре симметрии $\theta_0 = 8b$, из второго соотношения (6.6.36) следует, что при $\delta < 2$ существуют два значения температуры в центре симметрии сосуда: θ_{01} и θ_{02}. Первое из них отвечает знаку минус **(решение первого типа)** а второе — знаку плюс перед корнем

* Если выбрать знак минус, а вместо b — новую произвольную постоянную $1/b$, вновь получим выражение (6.6.35).

(решение второго типа). Легко видеть, что при $\delta = \delta_* = 2$ оба решения сливаются в одно и то же решение краевой задачи (6.6.27), (6.6.28).

Таким образом, $\delta_* = 2$ — особая точка δ-оси: при $\delta > \delta_* = 2$, действительное решение краевой задачи (6.6.26), (6.6.27) отсутствует , а при $\delta < \delta_*$ существуют два действительных решения этой задачи. Такие точки носят специальное название *точек бифуркации*. Точкой бифуркации δ-оси называют точку, при переходе через которую число решений нелинейной краевой задачи изменяется на конечную величину

Анализ устойчивости решений первого и второго типа методом малых возмущений показал, что решения первого типа устойчивы, а решения второго типа неустойчивы и, следовательно, не реализуются.

Результаты стационарной теории теплового взрыва могут быть использованы для анализа самовоспламенения как реагирующих газов, так и взрывчатых конденсированных веществ. Некоторые данные по экспериментальной проверке стационарной теории теплового взрыва приведены в [46]. Более полный обзор исследований по стационарной теории теплового взрыва имеется в [46—48].

§ 6.7. Самовоспламенение и зажигание конденсированных реагирующих веществ

В рамках твердофазной модели зажигания рассмотрим воспламенение реагирующего тела. Тогда в силу принятых выше допущений задача сводится к решению системы уравнений

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau} = \frac{1}{\delta x^m}\frac{\partial}{\partial x}\left(x^m\frac{\partial\theta}{\partial x}\right) + \exp\frac{\theta}{1+\beta\theta}; \qquad (6.7.1)$$

$$\frac{\partial\eta}{\partial\tau} = \gamma(1-\eta)^n \exp\frac{\theta}{1+\beta\theta},$$

$$t_* = \frac{c_V RT_0^2}{Eqk_0 c_0^n \rho^n}\exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \qquad (6.7.2)$$

с граничными и начальными условиями

$$\left.\frac{\partial\theta}{\partial x}\right|_{x=0} = 0; \quad \left.\left(\frac{\partial\theta}{\partial x} + \mathrm{Bi}\theta\right)\right|_{x=1} = 0;$$

$$\theta|_{\tau=0} = 0; \quad \eta|_{\tau=0} = 0. \qquad (6.7.3)$$

Здесь $\tau = t/t_*$ — безразмерное время, t_* — масштаб времени, а остальные переменные были введены в § 6.6.

В отличие от моделей теплового взрыва, приведенных в § 6.6, в твердофазной модели воспламенения учитывается изменение температуры и глубины превращения как от времени, так и от пространственной координаты x, что позволяет определить как взрывной предел δ_*, так и время индукции τ_*.

Поскольку аналитически систему уравнений решить нельзя, взрывной предел δ_* и время индукции τ_* были определены А. Г. Мержановым с сотрудниками как функции от n, Bi, γ, β численно с использованием неявной разностной схемы.

Под периодом индукции при проведении расчетов понималось время достижения максимальной скорости химической реакции, поэтому τ_* — это корень уравнения

$$\frac{d}{d\tau}\left[(1-\eta_0)^n \exp\frac{\theta_0}{1+\beta\theta_0}\right]=0, \qquad (6.7.4)$$

где индекс 0 приписан величинам, соответствующим $x = 0$.

Практически при расчетах за период индукции выбиралось время достижения $\theta_0 = 5$. Наряду с условием (6.7.3) можно применять для определения τ_* условие

$$\left.\frac{d^2\theta_0}{d\tau^2}\right|_{\tau=\tau_*}=0, \qquad (6.7.5)$$

которое является более удобным, так как с его помощью проще обрабатывать результаты числового эксперимента.

Условие (6.7.5) при наличии теплоотвода не идентично условию (6.7.4). Поэтому понятие времени индукции является в некотором смысле условным, однако для реального диапазона изменения n, Bi, γ, β в силу экспоненциальной зависимости скорости реакции от температуры величины τ_*, определяемые согласно (6.7.4) и (6.7.5), практически не отличаются.

Математические эксперименты на ЭВМ показали, что основным критерием подобия является критерий δ Франк-Каменецкого. При $\delta < \delta_*$, где δ_* — взрывной предел, в отсутствие выгорания ($\delta = 0$) наблюдается небольшое увеличение температуры и довольно быстро устанавливается стационарное распределение температуры (кривая на **рис. 6.7.1**). При $\delta > \delta_*$ наблюдается прогрессивное тепло-

вое самоускорение реакции, приводящее к взрыву (кривая *1* на **рис. 6.7.1**). Смена режимов протекания химической реакции при $\gamma = 0$ происходит скачком при $\delta = \delta_*$.

При наличии выгорания реагента ($\gamma \neq 0$) переход от одного режима к другому при изменении δ или других параметров происходит непрерывно, причем чем больше γ, тем менее четко происходит этот переход («размазанность» критических условий воспламенения). Как правило, γ изменяется в пределах $10^{-3} < \gamma < 10^{-2}$, что обеспечивает достаточно узкую переходную зону.

На **рис. 6.7.2** приведен график $\theta_0(\tau)$ с учетом выгорания.

Глубина превращения сравнительно мало изменяется за период индукции, если $\delta > \delta_*$, однако при $\delta \to \delta_*$ величина $\eta = \eta_*$ может достигать сравнительно больших значений **(рис. 6.7.3)**.

Для определения взрывного предела Мержановым использовалось условие

$$\left.\frac{d^2\theta_0}{d\delta^2}\right|_{\delta=\delta_*} = 0. \quad (6.7.6)$$

Физически более наглядным было бы определение δ_* из условия отсутствия действительного решения уравнения (6.7.5) или (6.7.4), т.е. из условия $\tau_0 \to \infty$ при $\delta \to \delta_*$, что приводит к условию $[d\tau_0/d\delta]_{\delta=\delta_*} = 0$.

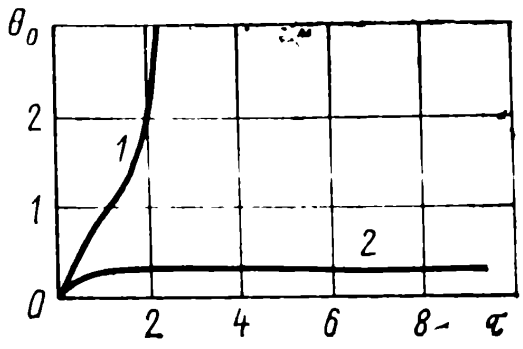


Рис. 6.7.1. Зависимость θ_0 при $m=0$, $\gamma=0$, $\beta=0$, $Bi=\infty$ (*1* — $\delta=1{,}2$; *2* — $\delta=0{,}5$)

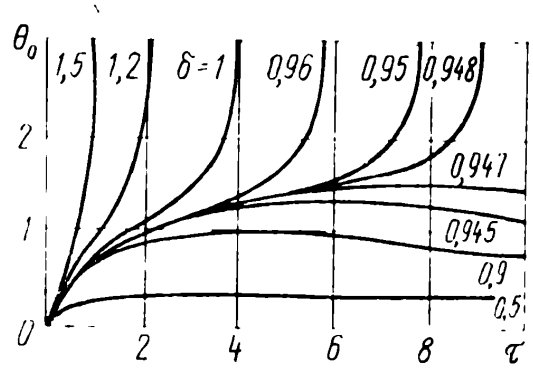


Рис. 6.7.2. Зависимость $\theta_0(\tau)$ при $m=0$, $Bi=\infty$, $\beta=0$, $\gamma=5\cdot10^{-3}$ и различных значениях δ

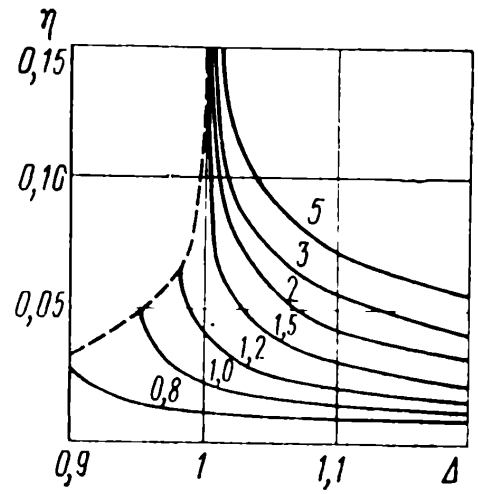


Рис. 6.7.3. Зависимость глубины превращения η от $\Delta=\delta/\delta_*$ при различных температурах (штриховая кривая — значения $\eta=\eta_*$, соответствующие максимуму температуры)

Как следует из уравнений (6.7.5) или (6.7.4) и (6.7.6) и анализа размерностей, $\tau_* = \tau_*(n, \mathrm{Bi}, \gamma, \beta)$, $\delta_* = \delta_* \times \times (n, \mathrm{Bi}, \gamma, \beta)$.

Числовые расчеты, проведенные при изменении безразмерных критериев в пределах $0{,}5\delta_* \leqslant \delta \leqslant 10\delta_*$, $0 \leqslant \gamma \leqslant 0{,}01$, $0 \leqslant \beta \leqslant 0{,}05$, $0{,}001 \leqslant \mathrm{Bi} \leqslant \infty$, позволили Мержанову с сотрудниками подобрать с точностью $\pm 10\%$ следующие **интерполяционные формулы для взрывного предела** δ_* и **периода индукции** τ_*:

$$\delta_* = \delta_{0m}\varphi_1(\mathrm{Bi})\varphi_2(\gamma)\varphi_3(\beta);\ \delta_{0m} = 0{,}88;\ 2;\ 3{,}32;$$

$$\varphi_1 = \frac{\mathrm{Bi}}{2}\left(\sqrt{\mathrm{Bi}^2+4} - \mathrm{Bi}\right)\exp\frac{\sqrt{\mathrm{Bi}^2+4} - \mathrm{Bi} - 2}{\mathrm{Bi}};$$

$$\varphi_2(\gamma) = 1 + 2{,}4\gamma^{2/3};\ \varphi_3(\beta) = 1 + \beta; \qquad (6.7.7)$$

$$\tau_* = \tau_a(\beta) f_1(\Delta, \gamma) f_2(m, \mathrm{Bi}, \Delta);$$

$$\tau_a = 1 + 2\beta;\ f_1(\Delta, \gamma) = 1 + 0{,}62\frac{1 - 4\Delta^{-2}\sqrt{\gamma}}{(\Delta - 0{,}95)^{0{,}9}};$$

$$f_2(m, \mathrm{Bi}, \Delta) = 1 - \frac{\mathrm{Bi}\,[1 + 1{,}5\,(1 - 0{,}1\Delta)\,m]}{16\,(1 + \mathrm{Bi})};$$

$$1{,}1 < \Delta < 10. \qquad (6.7.8)$$

Здесь $\Delta = \delta/\delta_*$, δ_{0m} — значения взрывного предела, полученные Франк-Каменецким в рамках стационарной теории теплового взрыва для пластины, цилиндра и шара соответственно.

Анализ формулы для взрывного предела показывает, что с ростом Bi (увеличением теплоотдачи) δ_* увеличивается и при $\mathrm{Bi} \to \infty$ достигает значения $\delta_{0m}(1 + \beta)$. При $\mathrm{Bi} \to 0$ значение $\delta_* \to 0$, т. е. *при адиабатных условиях взрыв реагирующей системы наблюдается при любом характерном размере.*

Из анализа формулы (6.7.8) следует, что с возрастанием m и Δ период индукции уменьшается, а с ростом γ и Bi, наоборот, увеличивается, что очевидно с физической точки зрения.

Качественно иными являются закономерности теплового взрыва реагирующего вещества при граничных условиях четвертого рода. Реагирующие пластина и цилиндр в случае реакции нулевого порядка воспламеняются при любом характерном размере. Предел самовоспламенения принципиально связан с выгоранием реагента. Если попытаться

вычислить для этого случая коэффициент теплоотдачи, то он оказывается сильно изменяющейся функцией времени, вид которой зависит от кинетики тепловыделения, теплофизических свойств реагента и внешней среды и не может быть предсказан заранее. Поэтому в данном случае использовать понятие коэффициента теплоотдачи нецелесообразно. Для реагирующего шара взрывной предел существует и для реакции нулевого порядка, а коэффициент теплоотдачи представляет собой функцию времени, которая в случае невоспламенения реагента стремится при $t \to \infty$ к конечному пределу. Поэтому взрывной предел может быть найден с использованием граничных условий третьего рода.

Представляет интерес решение задачи о воспламенении в случае, когда начальная температура $T_н$ реагента и температура T_0 стенки реакционного сосуда различаются. Рассмотрим для определенности, следуя Мержанову, воспламенение реагента в бесконечном цилиндре в отсутствие выгорания реагента. Задача сводится к решению уравнения (6.7.1) при $m = 1$ и $n = 0$

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau} = \frac{1}{\delta x}\frac{\partial}{\partial x}\left(x\frac{\partial\theta}{\partial x}\right) + \exp\frac{\theta}{1+\beta\theta}, \qquad (6.7.9)$$

с начальными и граничными условиями

$$\theta|_{\tau=0} = -\theta_н,\ \theta(1,\tau) = 0,\ \frac{\partial\theta}{\partial x}\bigg|_{x=0} = 0. \qquad (6.7.10)$$

Здесь $\theta_н = (T_0 - T_н)\,E/(RT_0^2)$ — безразмерная начальная температура.

Числовые расчеты показали, что реализуются два различных режима воспламенения: *режим самовоспламенения и режим зажигания.*

Режим самовоспламенения реализуется при $2{,}07 = \underline{\delta}_* < \delta < \overline{\delta}_* = 12{,}5$ (смысл обозначений $\underline{\delta}_*$ и $\overline{\delta}_*$ будет объяснен ниже). Максимум температуры возникает и развивается в этом случае при $x = 0$, и развитие процесса самовоспламенения во времени и пространстве не отличается от картины, рассмотренной выше (см. **рис. 6.7.1** и **6.7.2**). Режим зажигания реализуется при $\delta > \overline{\delta}_*$.

При $\delta > \overline{\delta}_*$ картина процесса воспламенения резко изменяется. Максимум температуры впервые зарождается у нагретой поверхности и перемещается затем к центру, причем значение максимальной температуры также увеличивается **(рис. 6.7.4).**

Полученные результаты позволяют ввести понятие о *нижнем* и *верхнем пределах самовоспламенения*. Нижним пределом самовоспламенения называют такое значение $\underline{\delta}_*$, для которого при $\delta > \underline{\delta}_*$ имеет место тепловое самоускорение химической реакции и взрыв в реакционноспособной системе, а при $\delta < \underline{\delta}_*$ взрывное превращение отсутствует.

Ранее например при рассмотрении задач стационарной теории теплового взрыва, использовалось, в сущности, понятие нижнего предела самовоспламенения.

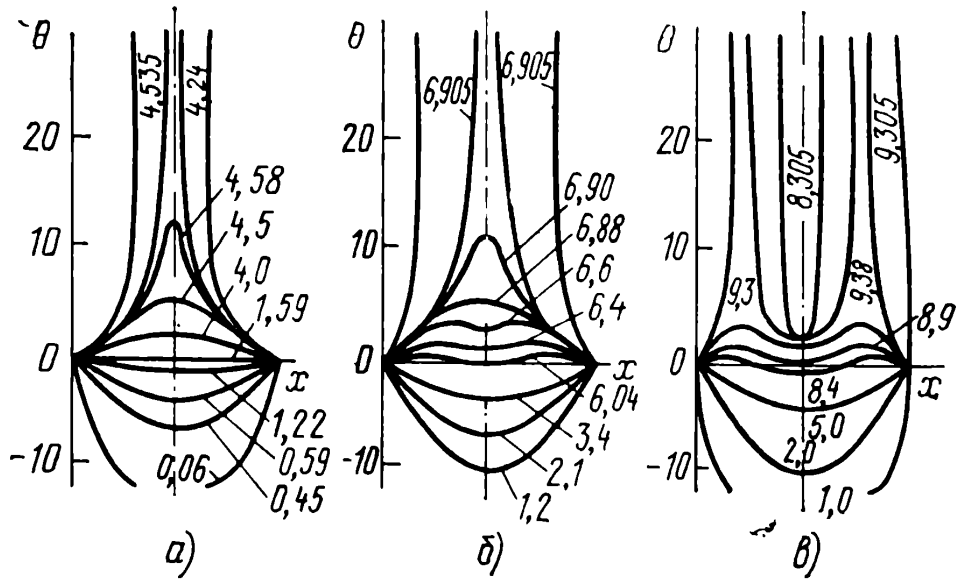


Рис. 6.7.4. Профили температур при $\theta_н = 11{,}7$ (цифры около кривых указывают соответствующие значения τ): *а* — $\delta = 2{,}5$; *б* — 12,0; *в* — 20,0

Верхним пределом самовоспламенения называют такое значение $\overline{\delta}_*$, что при $\delta > \overline{\delta}_*$ происходит воспламенение реагирующей системы, причем максимум температуры впервые образуется у нагретой поверхности, т. е. реализуется второй режим воспламенения — зажигание.

Согласно расчетам, нижний предел самовоспламенения не зависит от $\theta_н$. Верхний предел самовоспламенения $\overline{\delta}_*$ слабо зависит от $\theta_н$. В основном эта зависимость реализуется при $0 < \theta_н < 1{,}8$ и колеблется в пределах 12—12,5. В частности, при $\theta_н \to 0$ значение $\overline{\delta}_* \to \infty$, т.е. в этом случае реализуется только нижний предел самовоспламенения.

Режим зажигания характеризуется значительными градиентами температуры и в особенности перемещением максимума температуры, чего не наблюдают при самовоспламенении реагента. Перемещение максимума осуществляется в сторону меньшего градиента и к центру симметрии (мак-

симум «симметризуется»). При $\mathrm{Bi} = 0{,}01$ величина $\bar{\delta}_*$ носит формальный характер, так как максимум температуры удается различить только при больших значениях θ, т. е. в конце процесса воспламенения.

Если температура внешней среды достаточно велика, то воспламенение происходит при $x = x_*$ тем ближе к поверхности, чем больше Bi и δ, так что при $x_* \ll 1$ можно изучать явление зажигания с помощью более простой математической модели:

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau} = \frac{\partial^2\theta}{\partial\xi} + (1-\eta)\exp\frac{\theta}{1+\beta\theta};$$

$$\frac{\partial\eta}{\partial\tau} = \gamma(1-\eta)\exp\frac{\theta}{1+\beta\theta}; \qquad (6.7.11)$$

$$-\frac{\partial\theta}{\partial\xi} = \sigma_0\frac{(\theta_0-\theta)}{\theta_0} \text{ при } \xi = 0;\ \theta \to -\theta_н \text{ при } \xi \to 0;$$

$$\theta|_{\tau=0} = -\theta_н. \qquad (6.7.12)$$

Здесь $\tau = \lambda t/(\rho c r_*^2)$ — безразмерное время, $\xi = r/r_*$ — безразмерная пространственная координата, величина

$$r_* = \left[\frac{RT_*^2\lambda}{Eqk_0(\rho c_н)^n}\exp\frac{E}{RT_*}\right]^{\frac{1}{2}}$$

— масштаб зоны химической реакции; $\sigma_0 = 4{,}2$; $\theta_0 = [E/(RT_*^2)]^{-1}(T_0 - T_*)$ — безразмерная температура поверхности, T_* — характерная температура, а остальные обозначения были введены ранее.

Характерная температура T_* выбиралась исходя из определенного соотношения между скоростями подвода теплоты от внешнего источника и от химической реакции

$$q\rho k_0\left[\exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right) - \exp\left(-\frac{E}{RT_н}\right)\right]\sigma_0 r_* = \begin{cases} q_0 \\ \alpha(T_0 - T_*), \end{cases} \qquad (6.7.13)$$

где T_0 — температура окружающей среды, q_0 — тепловой поток из окружающей среды в реагирующее тело. Как показали расчеты, T_* близка к температуре поверхности $T_w = T_1$, отвечающей точке перегиба температурной кривой $T_w(t)$, т. е. при $T_w > T_*$ реагент нагревается в основном за счет реакции, а при $T_w < T_*$ — за счет внешнего источника.

Следует отметить, что при удачном выборе характерной температуры T_* все характеристики зажигания слабо зависят от параметра β, что существенно облегчает задачу получения приближенных формул для характеристики воспламенения путем интерполирования результатов числового расчета. Впервые на важность выбора характерной температуры T_* обратил внимание Франк-Каменецкий.

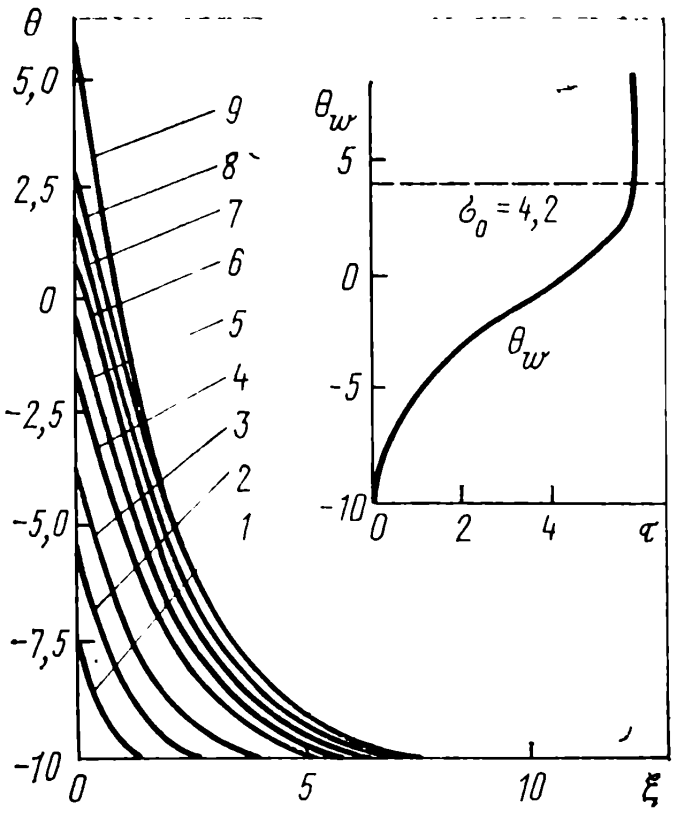


Рис. 6.7.5. Распределение температуры θ в веществе при $\sigma_0=4{,}2$ ($\theta_н=10$, $\beta=0$) в различные моменты времени τ:

1 — $\tau=0{,}22$; *2* — 0,80; *3* — 1,60; *4* — 3,04; *5* — 3,84; *6* — 4,64; *7* — 5,40; *8* — 5,74; *9* — 5,896

Граничные условия (6.7.12) являются универсальными. В частности, при $\theta_0 \to 0$ вместо первого граничного получаем граничное условие первого рода $\theta(0, \tau)= 0$ (в этом случае $T_* = T_w = T_0$), при $\theta_0 \to \infty$ получаем граничные условия второго рода, а в общем случае — граничные условия третьего рода.

При $\theta_0 \to 0$ механизм зажигания не отличается от описанного ранее: при некотором значении $\tau = \tau_*$ (до момента τ_* тело можно считать инертным), которое целесообразно назвать *временем прогрева*, зарождается максимум температуры, который, увеличиваясь, продвигается в глубь непрореагировавшего вещества. Спустя время $\tau = \tau_з$ происходит зажигание реагента.

Величина τ_* характерна тем, что при этом значении τ тепловой поток на поверхности меняет знак и нагретая поверхность из источника теплоты превращается в сток.

В случае граничных условий второго рода (зажигание при постоянном тепловом потоке) или граничных условий третьего рода (теплообмен с внешней средой по закону Ньютона) с ростом времени возрастает температура поверхности реагента **(рис. 6.7.5)** и функция $\theta_w(\tau)$ при некотором значении $\tau = \tau_*$, которое тоже целесообразно назвать временем прогрева, имеет точку перегиба.

Как показали математические эксперименты на ЭВМ, *время зажигания*, т. е. время достижения достаточно высоких значений θ (при $\gamma = 0$, $\beta = 0$, $\theta_w \to \infty$), при $\gamma \ll 1$, $\beta \ll 1$ мало отличается от времени прогрева.

Наряду с «нормальными» режимами зажигания, при которых выгорание реагента незначительно и практически не влияет на время зажигания, существуют так называемые *вырожденные режимы зажигания*, при которых выгорание реагента играет существенную роль.

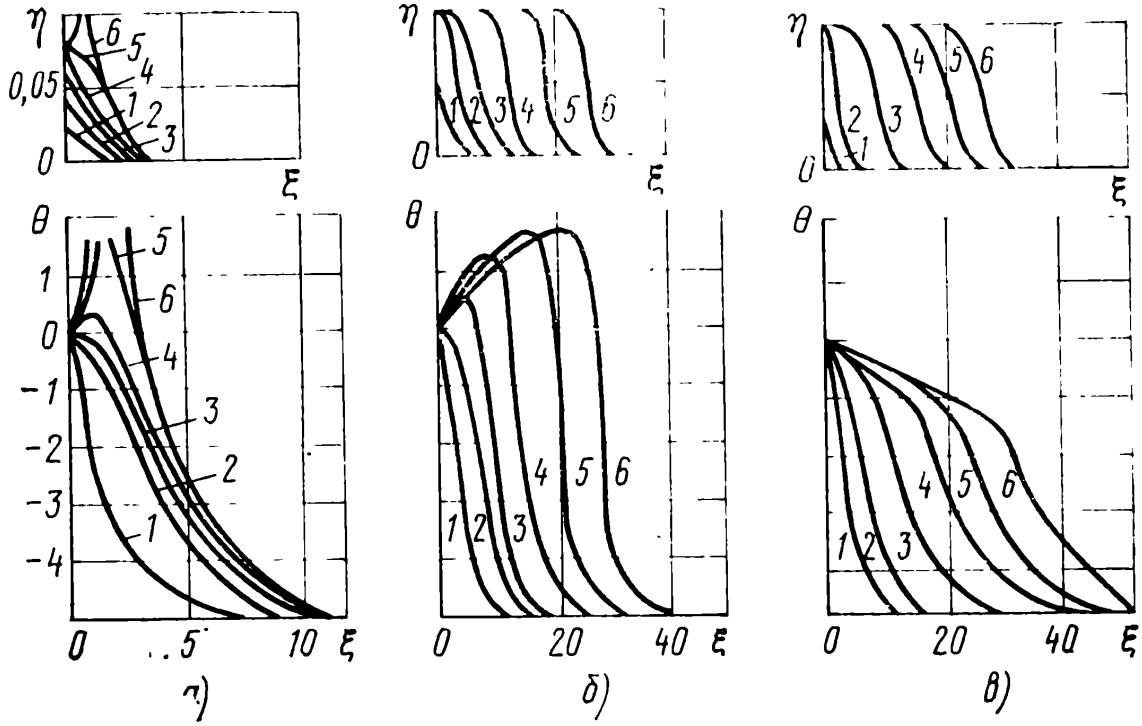


Рис. 6.7.6. Распределение температуры θ и глубины превращения η: *а* — γ=0,05; $\theta_н$=5, β=0,03 (*1* — τ=4,2; *2* — 8,4; *3* — 10,9; *4* — 12,6; *5* — 14,7; *6* — 15,1); *б* — γ=0,15: $\theta_н$=5, β=0,03 (*1* — τ=8,4; *2* — 23; *3* — 34; *4* — 50; *5* — 67; *6* — 84); *в* — γ=0,28; $\theta_н$=4,63; β=0,2 (*1* — τ=8,4; *2* — 25; *3* — 76; *4* — 143; *5* — 210; *6* — 295)

На **рис. 6.7.6** показаны динамика развития процесса распространения теплоты и выгорание реагента в случае «нормального» (**рис. 6.7.6,** *а*) и вырожденного режимов зажигания нагретой поверхностью. Последний режим реализуется в случае, когда температура поверхности близка к адиабатной температуре горения $T_г = T_н + q/c_V$ или превышает ее. Корректное описание вырожденных режимов зажигания выходит за рамки твердофазной модели воспламенения, так как в этом случае необходимо учитывать процессы газообразования и удаления газообразных продуктов реакции из конденсированной фазы. Границей, разделяющей нормальные и вырожденные режимы, является значение $\gamma = 0{,}5/\theta_н$.

А. Э. Аверсоном подобрана интерполяционная зависимость для времени зажигания

$$\tau_з = \{a(\theta_н) + [b(\theta_н) - a(\theta_н)]/(1 + 1{,}1\theta_0^2)\}(1 + \beta\theta_0), \quad (6.7.14)$$

где $a(\theta_н) = 0{,}026\theta_н/(\theta_н + 12)$; $b(\theta_н) = 0{,}2\theta_н(\theta_н + 8)$. Погрешность этой формулы не превышает 10%, если $\theta_0 = 0 - \infty$; $\theta_н = 5 - 50$; $\gamma = 0 - 0{,}005$, $\beta = 0 - 1/\theta_н$.

Примеры использования более сложных моделей процессов переноса в конденсированных средах с учетом газообразования и фильтрации газообразных продуктов (см. § 6.2) для решения задач воспламенения и горения конденсированных веществ даны в [4, 27, 48].

§ 6.8. О пределах зажигания

Из физических соображений ясно, что если наряду с подводом определенного количества энергии в реакционноспособную систему из этой системы одновременно отводить энергию, то зажигание системы происходит далеко не всегда и появляются *критические условия зажигания*.

Критическими называют такие условия зажигания, при которых время зажигания резко возрастает до значений порядка времени самовоспламенения реагента при начальной температуре, или же условия, при которых воспламенение реагирующей системы вообще не имеет места.

Рассмотрим в рамках твердофазной модели зажигание реагирующего цилиндра с торца при наличии теплоотвода с его боковой поверхности (на боковой поверхности цилиндра поддерживается постоянная температура).

Задача сводится к решению уравнения теплопроводности и уравнения химической кинетики

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau} = \frac{\partial^2\theta}{\partial x^2} + \frac{1}{y}\frac{\partial}{\partial y}\left(y\frac{\partial\theta}{\partial y}\right) + (1-\eta)^n \exp\frac{\theta}{1+\beta\theta}, \quad (6.8.1)$$

$$\frac{\partial\eta}{\partial\tau} = \mathrm{Le}\frac{\partial^2\eta}{\partial x^2} + \frac{\mathrm{Le}}{\delta y}\frac{\partial}{\partial y}\left(y\frac{\partial\eta}{\partial y}\right) + \gamma(1-\eta)\exp\frac{\theta}{1+\beta\theta} \quad (6.8.2)$$

с граничными и начальными условиями

$$\theta|_{x=0} = 0;\ \theta|_{x=\infty} = -\theta_н,\ \theta|_{\tau=0} = -\theta_н;$$
$$\theta(\tau, 1, z) = -\theta_н;\ \eta|_{\tau=0} = 0. \quad (6.8.3)$$

Здесь $x = x'/\tau_0$ — безразмерная осевая координата, r_0 — радиус реагирующего цилиндра; $\mathrm{Le} = D\rho c_p/\lambda$ — число

Льюиса — Семенова, которое для конденсированных веществ равно нулю*; за характерную температуру T_* принята максимальная температура нагревателя.

Краевая задача (6.8.1)—(6.8.3) решалась численно с помощью итерационно-интерполяционного метода [49] и метода расщепления [50].

Расчеты показали, что зажигание наступает лишь при $\delta > \delta_*$. На **рис. 6.8.1** приведены графики $\theta(\tau, 0, x)$ при $\delta = 100$, $\theta_н = 5$, $\gamma = 0$, $\beta = 0$ для различных значений времени. Из них следует, что при данном δ зажигание реагента действительно имеет место. На **рис. 6.8.2** для этих же моментов времени приведены графики $\theta(\tau, y, 1)$. При $\delta = 50$ и прежних значениях других безразмерных параметров, как следует из графиков **рис. 6.8.3 и 6.8.4**, аналогичных предыдущим, зажигания реагента не происходит и устанавливается динамическое равновесие между теплоприходом от химической реакции и теплоотводом с боковой поверхности.

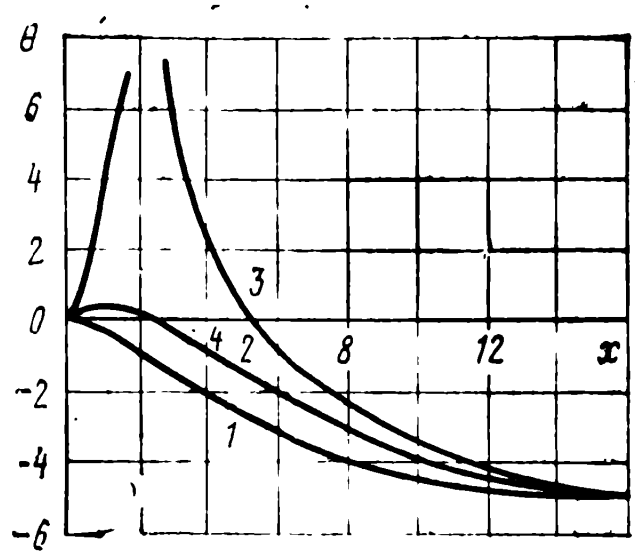


Рис. 6.8.1. Зависимость температуры θ на оси симметрии реагирующего цилиндра от продольной координаты x при $\delta = 100$ для различных моментов времени (1—$\tau = 6{,}4$; 2 — 12,6; 3 — 16,5)

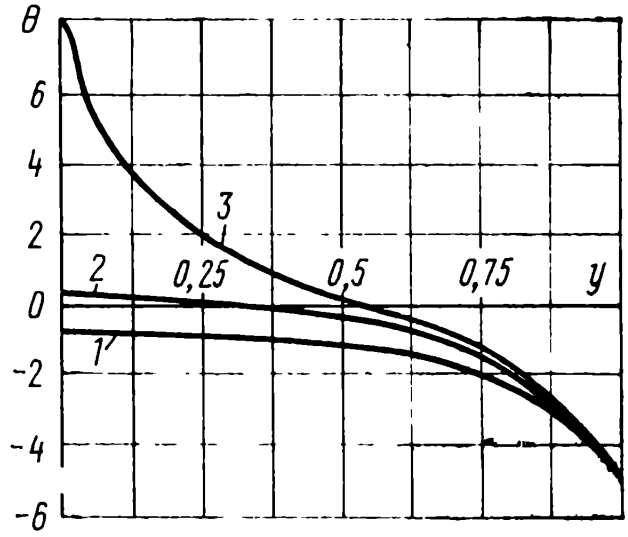


Рис. 6.8.2. Зависимость температуры θ реагирующего цилиндра в сечении $x = 1{,}25$ от y при $\delta = 100$ для различных моментов времени (1—$\tau = 6{,}4$; 2 — 12,8; 3 — 16,5)

Таким образом, в данном случае существуют критические условия зажигания, которые целесообразно назвать *критическими условиями первого рода*, а величину δ_* —

* В связи с тем что в данном параграфе рассматривается зажигание конденсированных веществ, граничные условие для глубины превращения не ставятся.

пределом зажигания первого рода. Эти условия всегда выполняются, если наряду с поступлением энергии в реакционноспособную среду извне происходит постоянный теплоотвод.

Так как $\delta_* \sim r_{0*}^2$, то по известному δ_* можно определить радиус реагирующего цилиндра, при котором устанавливается динамическое равновесие между теплоприходом и теплоотводом.

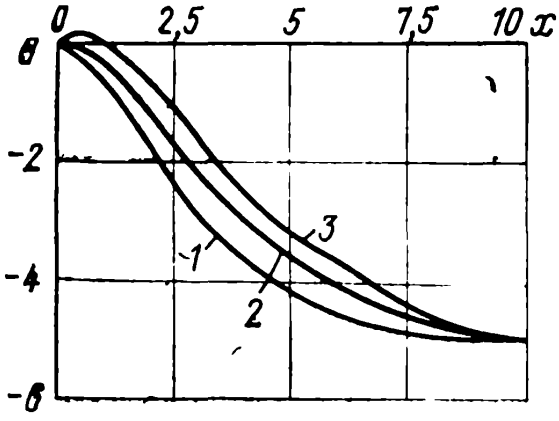


Рис. 6.8.3. Зависимость температуры θ на оси симметрии реагирующего цилиндра от продольной координаты x при $\delta=50$ для различных моментов времени (1 — $\tau=6{,}4$; 2 — 12,8; 3 — 89,6)

Если предположить, что в реагирующем веществе в каждый момент времени прогревается только слой конечной толщины, и считать, что на торце реагирующего цилиндра температура изменяется по параболическому закону, то граничные и начальные условия (6.8.3) можно переписать в виде

$$\theta(\tau, x, 0) = -\theta_н y^2; \quad \theta(\tau, y, \Delta) = -\theta_н; \quad \theta(\tau, 1, z) = -\theta_н; \quad \Delta(0) = 0. \qquad (6.8.4)$$

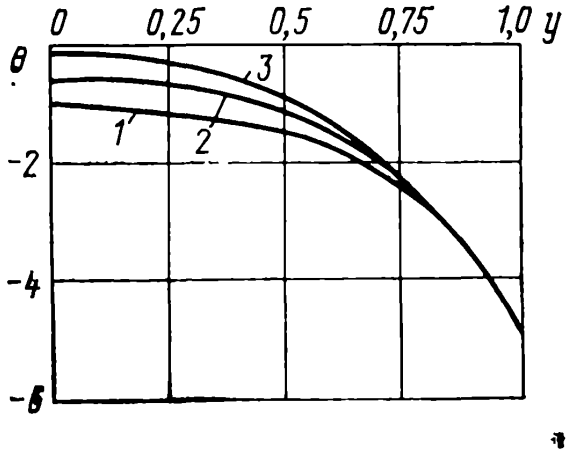


Рис. 6.8.4. Зависимость температуры θ реагирующего цилиндра от y в сечении $x=0{,}5$ при $\delta=50$ для различных моментов времени (1 — $\tau=6{,}4$; 2 — 12,8; 3 — 89,6)

Здесь $\Delta(\tau)$ — толщина прогретого слоя, которая должна быть определена в результате решения задачи.

Предполагая для простоты, что $\gamma = \beta = 0$, применим для решения задачи (6.8.1)—(6.8.4) комбинацию методов интегральных соотношений и метода Швеца. Предположим, что

$$\theta \approx w(\tau, x)(1-y^2) - \theta_н y^2; \quad e^{\theta} \approx (1-y^2)e^{w} + \varepsilon y^2; \quad w = \theta(\tau, 0, x); \quad \varepsilon = e^{-\theta_н} \ll 1. \qquad (6.8.5)$$

Подставляя выражение (6.8.5) в уравнение (6.8.1) и интегрируя результат подстановки по y от нуля до единицы, получим уравнение

$$\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = \delta \frac{\partial w}{\partial \tau} + 8(w + \theta_н) - \delta(e^w + \varepsilon) \qquad (6.8.6)$$

с граничными и начальными условиями

$$w(\tau), x) = 0, \; w(\Delta, \tau) = -\theta_н, \; \Delta(0) = 0. \qquad (6.8.7)$$

Краевую задачу (6.8.6), (6.8.7) решаем методом Швеца. В качестве первого приближения получаем

$$w_1 = -\theta_н x/\Delta. \qquad (6.8.8)$$

Подставляя w_1 в правую часть (6.8.6) и интегрируя результат подстановки два раза по x, находим с учетом первого и второго из условий (6.8.7)

$$w_2 = \frac{\delta\theta_н \dot{\Delta} x^3}{6\Delta^2} - \frac{4\theta_н x^3}{3\Delta} + 4\theta_н x^2 + \frac{\delta\Delta^2}{\theta_н^2}\left[1 - \exp\left(-\frac{\theta_н x}{\Delta}\right)\right] -$$

$$- \frac{x}{\Delta}\left(\theta_н + \frac{8\theta_н \Delta^2}{3} + \frac{\delta\Delta^2}{\theta_н^3} + \frac{\delta\theta_н \Delta\dot{\Delta}}{6}\right). \qquad (6.8.9)$$

Здесь точка над Δ означает дифференцирование по времени. Удовлетворяя (6.8.9) условию Швеца $\left.\frac{\partial w}{\partial x}\right|_{x=\Delta} = 0$, получаем уравнение

$$\delta\Delta\dot{\Delta} = \Delta^2(3\delta/\theta_н^3 - 4) + 3. \qquad (6.8.10)$$

Интегрируя (6.8.10) с учетом последнего из условий (6.8.7), находим

$$\tau = \frac{\delta}{6b}\ln(1 + b\Delta^2), \; \Delta^2 = \frac{1}{b}\left(\exp\frac{6b\tau}{\delta} - 1\right);$$

$$b = \frac{\delta}{\theta_н^3} - \frac{4}{3}. \qquad (6.8.11)$$

Из выражения (6.8.9) и уравнения (6.8.10) следует, что возмущения профиля температуры и толщины пограничного слоя малы при умеренных значениях τ. В отсутствие теплоты реакции градиент температуры при $x = 0$, найденный с помощью метода Швеца, отличается от соответствующих точных значений на 8% при малых τ и на 22% при $\tau \gg 1$. С помощью решения задачи о тепловом взрыве в бесконечном цилиндре установлено, что аппроксимация (6.8.5) и осреднение всех величин по y вносят погрешность $\sim 11\%$

Таким образом, ориентировочно можно считать, что наибольшая ошибка, которую можно ожидать при решении краевой задачи (6.8.1), (6.8.4) комбинацией методов Швеца и интегральных соотношений, не превосходит 22%.

Используя условие Я. Б. Зельдовича $\partial\theta/\partial x|_{z=0;\ \tau=\tau_*} = 0$, получаем с учетом первого из уравнений (6.8.11) время прогрева:

$$\tau_* = \frac{\delta\theta_н^3}{2(4\theta_н^3 - 3\delta)} \ln \frac{\delta(2\theta_н - 3) - 4\theta_н^3}{2\theta_н(\delta - 4\theta_н^2)}, \qquad (6.8.12)$$

а учитывая второе выражение (6.8.11), находим толщину прогретого слоя:

$$\Delta_* = \theta_н \left(\frac{3\theta_н \delta}{\delta(2\theta_н - 3) - 4\theta_н^3} \right)^{1/2}. \qquad (6.8.13)$$

Из (6.8.12) легко видеть, что при

$$\delta \to \delta_* = 4\theta_н^2 \qquad (6.8.14)$$

время $\tau \to \infty$, т. е. зажигания не происходит. Согласно [4], погрешность формулы (6.8.14) не превосходит 10%.

Если теплоотдача с боковой поверхности реагирующего цилиндра осуществляется по закону Ньютона, то аналогичным образом находим:

$$\tau_* = \frac{8\theta_н^3(4 + \mathrm{Bi})}{6\bar{m}(4 + \mathrm{Bi})[1 + (\bar{\gamma} - \varepsilon - \varepsilon\bar{n}\theta_н)n^{-2}] - 4\mathrm{Bi}\theta_н^3} \times$$

$$\times \ln \frac{2\theta_н\{\bar{m}(4 + \mathrm{Bi})[1 + (\bar{\gamma} - \varepsilon)\bar{n}^{-1}] - 4\mathrm{Bi}\theta_н^2\}}{\bar{m}(4 + \mathrm{Bi})\{2\theta_н - 3 + [\bar{n}\theta_н(2\bar{\gamma} + \varepsilon) + 3(\varepsilon - \bar{\gamma})]\bar{n}^{-2}\} - 4\mathrm{Bi}\theta_н^3}. \qquad (6.8.15)$$

Время прогрева стремится к бесконечности, если

$$\delta \to \delta_* = \frac{8\mathrm{Bi}\theta_н^2}{(2 + \mathrm{Bi})[2 + (\bar{\gamma} - \varepsilon)(2 + \mathrm{Bi})]},$$

$$\bar{m} = \frac{\delta(2 + \mathrm{Bi})}{4 + \mathrm{Bi}}, \quad \bar{n} = \frac{2}{2 + \mathrm{Bi}}, \quad \bar{\gamma} = e^{-\mathrm{Bi}\theta_н/(2 + \mathrm{Bi})}. \qquad (6.8.16)$$

Здесь $\mathrm{Bi} = \alpha r_0/\lambda$ критерий Био, характеризующий теплообмен реагента с окружающей средой. При $\mathrm{Bi} \to \infty$ из (6.8.16) следует условие (6.8.14), а при $\mathrm{Bi} \to 0$ или $\bar{m} \to \infty$

из выражения (6.8.15) получим время прогрева для зажигания реагирующего вещества нагретой пластиной:

$$\tau_* = \frac{\theta_н^2}{6(1-\varepsilon-\varepsilon\theta_н)} \ln \frac{2\theta_н(1-\varepsilon)}{(2+\varepsilon)\theta_н - 3(1-\varepsilon)} \approx$$

$$\approx \frac{\theta_н^2}{4} + \frac{3\theta_н}{16}.$$

Этот же результат может быть получен из выражения (6.8.12) при $\delta \to \infty$. Время прогрева τ_* при $\theta_н > 10$ мало отличается от времени $\tau_в$.

Таким образом, для того чтобы имело место зажигание реагирующего цилиндра с торца при теплоотдаче по закону Ньютона с боковой поверхности, необходимо, чтобы δ было больше δ_*, где δ_* определяется формулой (6.8.16).

Введем в реакционноспособную систему ограниченное количество энергии. *В том случае, если эта энергия ниже некоторого порогового значения, зажигания также не происходит и реализуются критические условия зажигания второго рода.* Эти условия реализуются, например, при зажигании реагента нагретыми частицами, искрой, тепловым потоком, который действует в течение ограниченного времени.

Рассмотрим для определенности зажигание реагента телами конечной теплоемкости.

Отвлекаясь от предыстории внедрения частицы, считаем, что нагретая частица внезапно оказывается в бесконечном пространстве, заполненном реагентом. Считаем также, что скорость частицы весьма мала и конвективным теплообменом можно пренебречь по сравнению с кондуктивным, теплофизические коэффициенты частицы и реагента постоянны, теплоемкости исходных продуктов и продуктов реакции одинаковы, а смесь бинарна.

Таким образом, задача о зажигании бинарной реагирующей системы сводится к решению уравнений теплопроводности и диффузии, записанных в безразмерном виде:

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau} = \frac{1}{\delta x^m}\frac{\partial}{\partial x}\left(x^m \frac{\partial\theta}{\partial x}\right) + (1-\eta)^n \exp\frac{\theta}{1+\beta\theta}, \quad (6.8.17)$$

$$\frac{\partial\eta}{\partial\tau} = \frac{\mathrm{Le}}{\delta x^m}\frac{\partial}{\partial x}\left(x^m \frac{\partial\theta}{\partial x}\right) + \gamma(1-\eta)^n \exp\frac{\theta}{1+\beta\theta} \quad (6.8.18)$$

с граничными и начальными условиями

$$\frac{d\theta_0}{d\tau} = \frac{b(m+1)}{\delta}\left.\frac{\partial\theta}{\partial x}\right|_{x=1}, \quad \theta_0 = \theta|_{x=1},$$

$$\theta|_{x=\infty} = \theta_н, \quad \left.\frac{\partial\theta}{\partial x}\right|_{x=\infty} = 0, \qquad (6.8.19)$$

$$\left.\frac{\partial\eta}{\partial x}\right|_{x=1} = 0, \quad \left.\frac{\partial\eta}{\partial x}\right|_{x=\infty} = 0, \quad \eta|_{x=\infty} = 0,$$

$$r_* = \sqrt{\frac{\lambda RT_*^2}{q\rho^n k_0 E c_н^n}\exp\frac{E}{RT_*}}, \qquad (6.8.20)$$

$$\theta_0|_{\tau=0} = \theta_{0н}, \quad \theta|_{r=0} = -\theta_н, \quad \eta|_{\tau=0} = 0,$$

$$t_* = \frac{c_p RT_*^2}{q\rho k_0 E(\rho c_н)^n}\exp\frac{E}{RT_*}. \qquad (6.8.21)$$

Здесь θ_0 — безразмерная температура тела, $x = r/r_0$ — безразмерная пространственная координата, $\mathrm{Le} = Dc_p\rho/\lambda$ — число Льюиса—Семенова, $\delta = x_0^2$, $x_0 = r_0/r_*$ — безразмерный радиус частицы, $b = c_p\rho/(c_0\rho_0)$ — безразмерная объемная теплоемкость реагента, t_* — масштаб времени, r_* — характерная «химическая» длина, T_* — характерная температура, $T_н$, c_p, ρ, λ — начальная температура, теплоемкость, плотность и коэффициент теплопроводности реагента, T_0, c_0, ρ_0, r_0 — начальная температура, теплоемкость, плотность и радиус частицы, q — тепловой эффект реакции; n — порядок реакции, $c_н$ — начальная концентрация реагента, D — эффективный коэффициент диффузии реагирующей смеси.

При $b \approx 1$, $\mathrm{Le} = 0$ и $m = 0, 1, 2$ основная система уравнений описывает зажигание твердых реагирующих веществ нагретой соответственно пластиной, цилиндром, шаром, а при $b \ll 1$ и $\mathrm{Le} \neq 0$ — зажигание реагирующих газов.

Для решения поставленной задачи необходимо сформулировать **критерий зажигания**. В качестве критерия зажигания будем считать условие [27, 48].

$$\left.\frac{d\theta_0}{d\tau}\right|_{\tau=\tau_*} = 0, \qquad (6.8.22)$$

где τ_* — время прогрева.

Физический смысл условия (6.8.22) состоит в том, что для режимов зажигания температура частицы вначале убы-

вает вследствие теплоотдачи в топливо, а затем топливо за счет теплоты реакции нагревает частицу.

В отсутствие зажигания температура частицы монотонно убывает со временем, условие (6.8.22) не выполняется ни для какого момента времени.

Математически задача сводится к определению того значения x_{0*}, при котором в некоторый момент времени выполняется условие (6.8.22). Значение x_{0*}, при котором еще выполняется условие (6.8.22), назовем *пределом зажигания второго рода.*

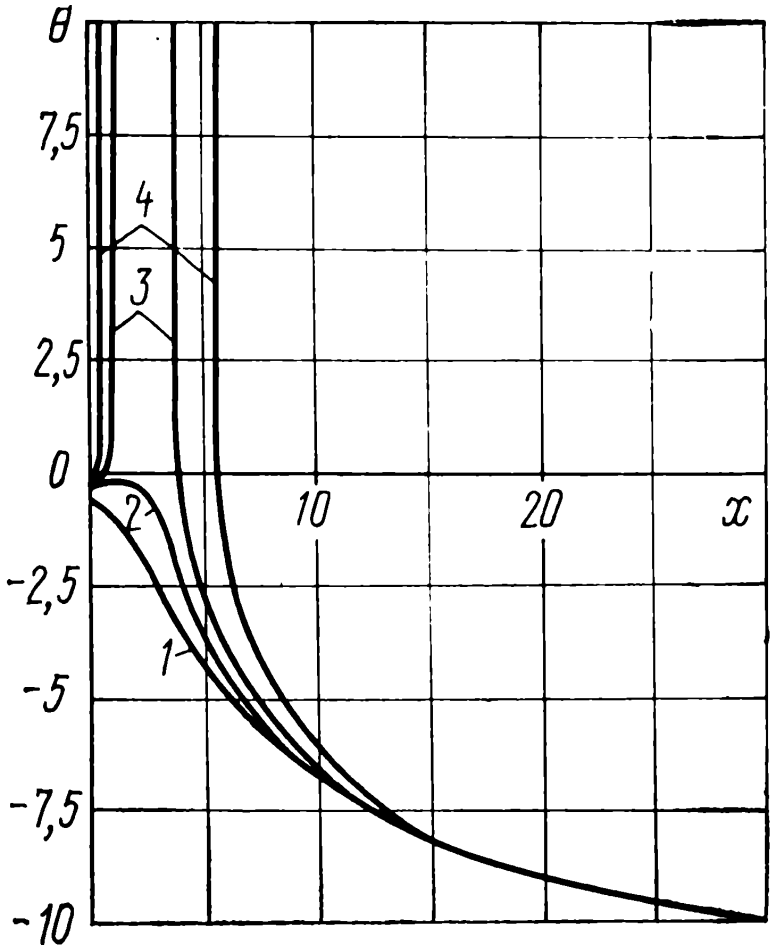


Рис. 6.8.5. Распределение температуры θ для низкотемпературного режима зажигания в различные моменты времени (*1* — τ=700; *2* — τ=900; *3* — 910; *4* — 910,3)

Система уравнений (6.8.17), (6.8.18) с граничными и начальными условиями (6.8.19) —(6.8.21) интегрировалась с помощью итерационно-интерполяционного метода [49].

Предварительно вместо переменной x была введена переменная $\xi = 1 - 1/x$, в результате чего областью определения независимой переменной стал интервал $0 \ll \xi \leqslant 1$.

Числовые расчеты показали, что существуют *низкотемпературный (индукционный) и высокотемпературный режимы зажигания реагента частицей.* Первый режим реализуется при $\theta_{0н} = 0$, $T_* = T_{0н} < T_г$, где $T_г$ — адиабатная температура горения, а второй режим — при $T_{0н} > T_г$.

Расчеты показали, что в первом случае имеет место подповерхностный режим зажигания. Динамика изменения температуры для $x_0 = 7{,}5$; $\theta_{0н} = 0$, $\theta_н = 10$, $\mathrm{Le} = 1$, $n = 1$, $\beta = 0{,}058$, $\gamma = 0{,}0109$, $b = 0{,}0001$ указана на рис. 6.8.5.

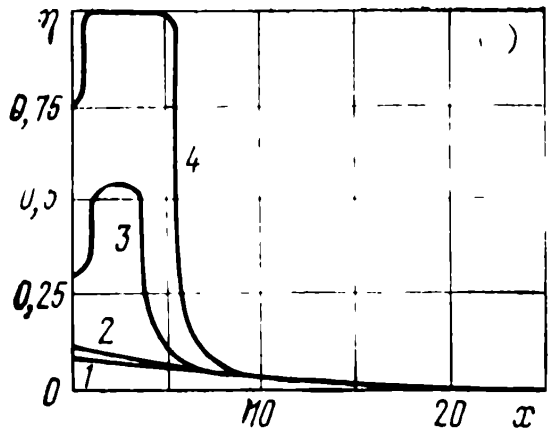


Рис. 6.8.6. Распределение глубины превращения η для низкотемпературного режима зажигания в различные моменты времени:
1 — τ=700; *2* — 900; *3* — 910; *4* — 910,3

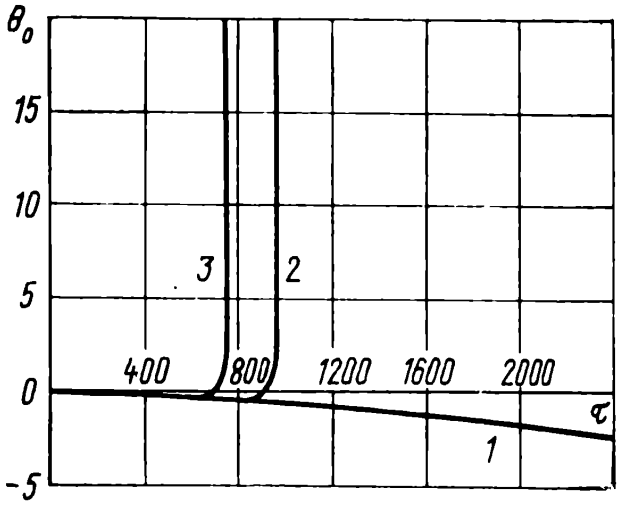


Рис. 6.8.7. Распределение температуры θ_0 для высокотемпературного режима зажигания в различные моменты времени (*1* — τ=200; *2* — 1500; *3* — 3000)

Динамика изменения глубины превращения для того же случая приведена на **рис. 6.8.6.**

Установлено, что при $x_0 > x_{0*}$ к моменту зажигания глубина превращения ниже, чем при зажигании нагретой поверхностью.

В результате числовых экспериментов подтверждена правильность априорного условия зажигания (6.8.22). На **рис. 6.8.7** приведены графики изменения $\theta_0(\tau)$ — безразмерной температуры частицы для различных значений x_0 и тех же, что и на **рис. 6.8.5 и 6.8.6,** значений других параметров.

Таким образом, зажигание реагента происходит только при $x_0 > x_{0*}$, т. е. в случае, когда размер частицы r_0 более чем в x_{0*} раз превышает характерную длину, так как только в этом случае первоначальный запас теплоты частицы достаточен для зажигания реагента.

Установлено в согласии с априорными физическими соображениями, что в случае низкотемпературного (индукционного) режима, для которого $T_{0н} < T_г$, где $T_г$ — температура горения, выгорание и диффузия реагента мало влияют на значение предела зажигания x_{0*}.

При $5 \leqslant \theta_н \leqslant 30$, $0{,}1 \leqslant b \leqslant 1$, $0 \leqslant \beta \leqslant 0{,}06$, $n = 1$, $0 \leqslant \gamma \leqslant 0{,}012$ по результатам числового расчета для твердых реагирующих веществ удается подобрать интерполяционную формулу

$$x_{0*} = 0{,}5b(m+1)\theta_н^2\left[1 + \frac{1}{\theta_н}\left(\frac{5n}{3b(m+1)} - 4\right) \times \right.$$

$$\times (1 + 0{,}41\beta\theta_н)(1 + 0{,}44\gamma\theta_н). \qquad (6.8.23)$$

Точность формулы (6.8.23) для $m = 2$ (зажигание нагретым шаром) — не ниже 10%, а при остальных значениях параметров — не ниже 20%.

При $m = 0{,}1$ с помощью (6.8.23) получим значения x_{0*} для зажигания реагента нагретой пластиной и цилиндром соответственно.

При выполнении числовых расчетов в качестве критерия зажигания употреблялось условие (6.8.22), а невоспламенением считался случай, когда θ_0 убывает до $-\theta_н$. Время прогрева τ_* при $x_0 > x_{0*}$ мало отличается от времени зажигания и для $x_0 \gg x_{0*}$ время зажигания можно вычислить по формуле (6.7.14) для времени зажигания плоской нагретой поверхности с погрешностью, не превышающей 5—8%.

В случае зажигания газообразного реагента нагретыми сферическими частицами при $\alpha \leqslant 0{,}001$ и $5 \leqslant \theta_н \leqslant 30$ удалось подобрать интерполяционную формулу

$$x_{0*} = 0{,}334 b^{1/8} \theta_н^{1/8}. \qquad (6.8.24)$$

Погрешность этой формулы не превосходит 20%. Параметры γ, Le, β, n не входят в эту формулу, так как в количественном отношении их влияние на величину x_{0*} меньше, чем погрешность интерполяции.

В случае зажигания реагирующих газов за время воспламенения значительно изменяются плотность ($\rho \sim 1/T$), коэффициент теплопроводности ($\lambda \sim \sqrt{T}$) и коэффициент диффузии ($D \sim \sqrt{T^3}$). Однако в случае индукционного режима зажигания время прогрева мало изменяется при изменении ρ и λ, а изменение коэффициента диффузии вообще слабо влияет на время зажигания*.

При высокотемпературном зажигании за характерную температуру принимают $T_р = T_н + qc_н/c_p$. В этом случае в окрестности нагретой частицы довольно быстро образуется очаг полностью сгоревшего реагента. Динамика изменения температуры при $\theta_{0н} = 2$, $\theta_н = 6$, $\alpha = 0{,}001$; $\beta = 0{,}15$; $\mathrm{Le} = 1$; $n = 1$; $\gamma = 1/\theta_н$; $x_{0*} = 3{,}85$ показана на **рис. 6.8.8.** Динамика изменения глубины превращения для тех же случаев представлена на **рис. 6.8.9.**

В случае высокотемпературного зажигания реагента частицей при $b = 10^{-2}$—10^{-4} было установлено, что условие воспламенения (6.8.22) не удовлетворяется и единственным

---

* В § 6.10 приведены результаты числового анализа, которые подтверждают вышесказанное.

критерием воспламенения является выход на режим горения.

Выход на режим горения фиксировался по поведению величины $y_*(\tau)$, определяемой из уравнений

$$\eta(\tau, y_*(\tau) = 0{,}95, \quad y = xx_0. \qquad (6.8.25)$$

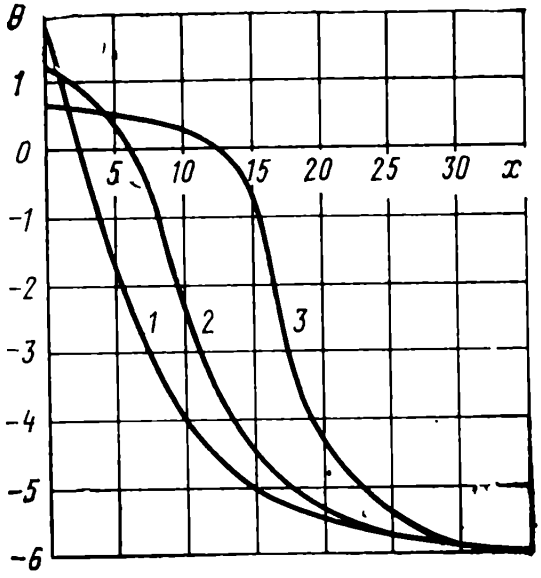


Рис. 6.8.8. Распределение температуры θ по безразмерной координате x для различных моментов времени τ (1 — τ=200; 2 — 1500; 3 — 3000)

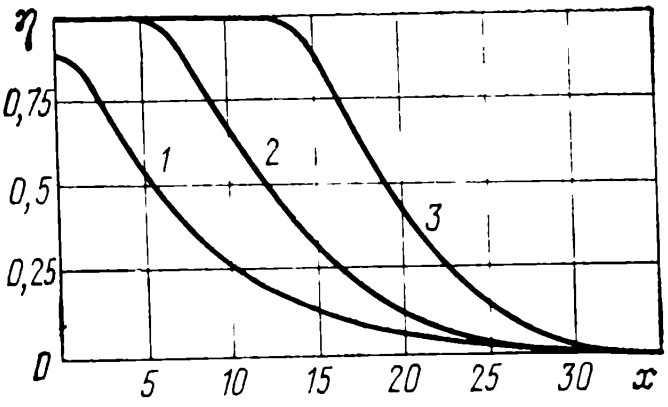


Рис. 6.8.9. Распределение глубины превращения η для высокотемпературного режима зажигания в различные моменты времени (1 — τ=200; 2 — 1500; 3 — 3000)

В случае зажигания реагента наступает режим равномерного распространения фронта пламени, если под фронтом пламени понимать поверхность, на которой глубина превращения реагента $\eta = 0{,}95$.

Интересно отметить, что за «фронтом» горения при $b \sim 10^{-2} \div 10^{-4}$ и $\mathrm{Le} = 1$ температура $\theta = 0$, при $\mathrm{Le} < 1$ температура $\theta < 0$, а при $\mathrm{Le} > 1$ температура $\theta > 0$.

В результате числовых расчетов установлено, что основными критериями подобия являются n, Le, b, $\theta_{0н}$, $\theta_н$, m. С ростом $\theta_{0н}$, b и Le величина x_{0*} убывает, а с ростом $\theta_н$, m, n — возрастает.

При $\theta_{0н} \to \infty$ значение x_{0*} стремится к нулю. Однако безразмерная предельная энергия зажигания остается отличной от нуля.

Представляет интерес зависимость числа Нуссельта от безразмерного времени

$$\mathrm{Nu} = \frac{\alpha r_0}{\lambda} = -\frac{\delta\theta_0\alpha}{\alpha(n+1)(\theta_{0н}+\theta_н)}, \qquad (6.8.26)$$

где α — коэффициент теплоотдачи.

На **рис. 6.8.10** показана зависимость числа Nu от безразмерного времени при $\theta_н = 6$, $\theta_{0н} = 0$, $\gamma = 0{,}0109$, $n = 1$, $\beta = 0{,}058$, $Le = 1$, $m = 2$, $b = 0{,}001$ для индукционного режима зажигания (кривая *1*, x_0 — 3,5), для режима невоспламенения (кривая *2*, $x_0 = 3$, 4) и для теплообмена с инертной средой (кривая *3*, $x_0 = 3{,}5$).

На **рис. 6.8.11** изображены зависимости Nu (τ) для высокотемпературного (вырожденного) режима зажигания при $\theta_н = 6$, $\theta_{0н} = 5$, $\gamma = 1/\theta_н$, $b = 0{,}001$, $\beta = 0{,}15$, $n=1$, $Le=1$, $m = 2$ в случае зажигания реагента (кривая *1*, $x_0 = 2{,}5$), невоспламенения реагента (кривая *2*, $x_0 = 2$, 3) и для теплообмена частицы с инертной средой (кривая *3*, $x_0 = 2$, 5).

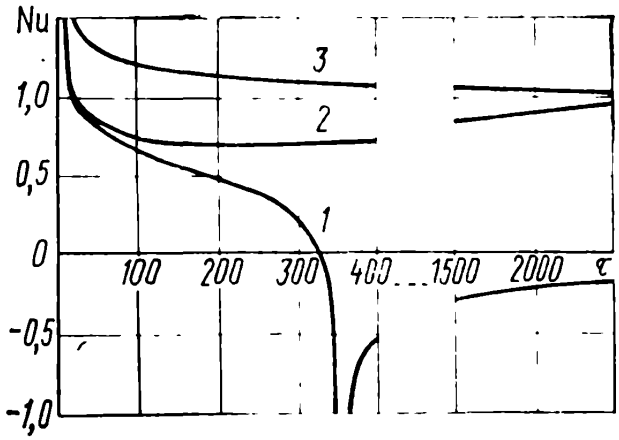


Рис. 6.8.10. Зависимость числа Нуссельта Nu от времени τ для различных режимов низкотемпературного зажигания

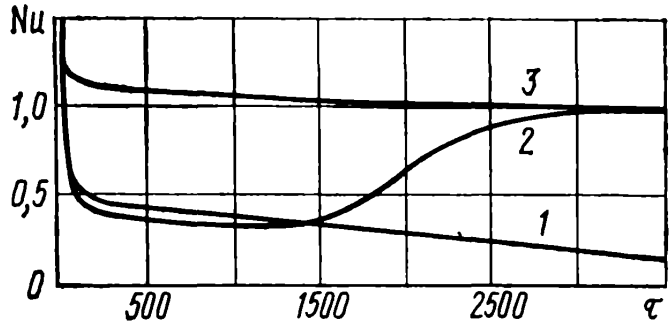


Рис. 6.8.11. Зависимость числа Нуссельта Nu от времени τ для различных режимов высокотемпературного зажигания

Обращает на себя внимание качественное различие графиков для числа Nu, свидетельствующее о том, что для различных режимов воспламенения реализуются принципиально различные режимы теплообмена между частицами и реагирующей средой. Поскольку число Nu является заранее неизвестной функцией времени и даже может быть отрицательным, для задач рассмотренного класса нецелесообразно использовать само понятие коэффициента теплоотдачи.

Следует отметить, что чем больше $T_{0н}$, тем менее точной становится постановка задачи о высокотемпературном зажигании реагента, так как в этом случае необходимо учитывать сжимаемость реагирующего газа и зависимость теплофизических коэффициентов от температуры, а также диссоциацию реагента. Если $r_0 < r_{0*}$, то зажигания реагента не происходит.

Принимая во внимание выражение для r_* в случае низкотемпературного (индукционного) режима зажигания, можно решить и обратную задачу: при известном размере частицы (цилиндра,пластины) определить ее начальную температуру, при которой еще возможно зажигание реагента. При решении обратной задачи необходимо решить трансцендентное уравнение (6.8.23) относительно $T_{0н}$.

Из формулы (6.8.23) следует, что с ростом начальной температуры нагретой частицы $T_{0н}$ предельный радиус, при котором еще наступает зажигание реагента, экспоненциально убывает.

Представленные выше результаты удовлетворительно согласуются с известными в литературе экспериментальными данными по зажиганию реагирующих газов и конденсированных веществ нагретыми частицами [48].

Таким образом, твердофазная модель зажигания реагирующих веществ может использоваться в ряде случаев и для определения некоторых характеристик воспламенения горючих газов.

§ 6.9. Математические модели, характеристики и пределы гетерогенного воспламенения реагирующих веществ

При контакте твердого горючего и газообразного окислителя на поверхности раздела сред возникают экзотермические гетерогенные реакции. Если тепловые эффекты этих реакций достаточно велики, то происходит воспламенение, которое характеризуется появлением светящейся зоны с достаточно высокой температурой. Процесс воспламенения можно представить в виде двух стадий: подвода окислителя к поверхности раздела; реакции окислителя и горючего на границе раздела сред.

Предположим, что перенос окисляющего компонента к реагирующей поверхности, не имеющей пор, осуществляется в основном диффузией, а на поверхности происходит одна гетерогенная химическая реакция. Предположим также, что процесс переноса квазистационарен. Тогда диффузионный поток J_α можно представить в виде

$$J_\alpha = -\beta_\alpha (c_{\alpha w} - c_{\alpha e}), \qquad (6.9.1)$$

где β_α — так называемый *коэффициент массоотдачи*, размерность которого кг/(м^2·с).

С учетом (6.9.1) и сделанных выше допущений граничное условие (6.4.25) принимает при наличии гетерогенной реакции первого порядка вид

$$-\beta_\alpha (c_{\alpha w} - c_{\alpha e}) = c_{\alpha w} k_\alpha, \qquad (6.9.2)$$

где k_α — константа скорости исчезновения α-компонента.

Из (6.9.2) легко находим концентрацию окисляющего компонента $c_{\alpha w}$ на границе раздела сред:

$$c_{\alpha w} = \beta_\alpha c_{\alpha e}/(k_\alpha + \beta_\alpha). \qquad (6.9.3)$$

Зная $c_{\alpha w}$, можно определить видимую (макроскопическую) скорость исчезновения α-компонента:

$$R_{\alpha e} = k_\alpha \beta_\alpha c_{\alpha e}/(k_\alpha + \beta_\alpha). \qquad (6.9.4)$$

Анализируя (6.9.4), заключаем, что если $k_\alpha \ll \beta_\alpha$, то макроскопическая скорость реакции определяется в основном значением величины k_α и мало отличается от истинной скорости реакции.

Если $k_\alpha \gg \beta_\alpha$, то $R_{\alpha e}$ определяется в основном значением β_α и сильно отличается от истинной скорости R_α.

Поскольку k_α экспоненциально зависит от температуры поверхности, первый случай реализуется при достаточно низкой температуре поверхности.

Полученные качественные выводы справедливы и при $(\rho v)_w \neq 0$ для реакции любого порядка, а также для нестационарного массообмена. В последнем случае следует ввести коэффициент массообмена по формуле

$$\beta_\alpha = J_\alpha/(c_{\alpha e} - c_{\alpha w}). \qquad (6.9.5)$$

В связи с вышеизложенным уместно ввести следующие определения.

Кинетическим называют низкотемпературный режим протекания гетерогенной реакции, при котором $k_\alpha \ll \beta_\alpha$, а макроскопическая скорость исчезновения окисляющего компонента $R_{\alpha e}$ мало отличается от истинной скорости исчезновения R_α.

Диффузионным называют высокотемпературный режим протекания гетерогенной реакции, при котором $k_\alpha \gg \beta_\alpha$, а макроскопическая скорость исчезновения окисляющего компонента $R_{\alpha e}$ значительно отличается от истинной скорости R_α.

Если на поверхности раздела протекают экзотермические гетерогенные реакции, то в связи с ростом температуры

поверхности возможен переход от кинетического режим протекания гетерогенных реакций к диффузионному.

Гетерогенным воспламенением называют переход от кинетического режима протекания гетерогенных экзотермических реакций к диффузионному.

Впервые гетерогенное воспламенение анализировалось Франк-Каменецким [46] с помощью диаграммы Семенова. В дальнейшем для решения ряда задач теории гетерогенного воспламенения аналогичный подход использовался Л. А. Вулисом с сотрудниками [51].

Пусть в момент $t = 0$ полубесконечное пространство ($y < 0$), заполненное горючим, соприкасается с полубесконечным пространством ($y > 0$), заполненным окислителем. Начальная температура горючего $T_{2н}$, а окислителя — $T_{1н}$. Из области $y > 0$ на границу раздела сред падает постоянный тепловой поток Q. Считаем, что гомогенные реакции отсутствуют, реагирующий газ — эффективная бинарная смесь, а на поверхности раздела сред, которая остается неподвижной, протекает гетерогенная химическая реакция, скорость которой определяется законом Аррениуса. Предположим также, что перенос окислителя осуществляется в основном диффузией, процесс является изобарным, поры в твердом горючем отсутствуют, теплофизические коэффициенты газообразного окислителя удовлетворяют соотношениям

$$\lambda\rho = \lambda_н\rho_н; \quad \rho^2 D = \rho_н^2 D_н, \tag{6.9.6}$$

где D — эффективный коэффициент диффузии, а индекс «н» приписываем начальным значениям.

Поставим своей задачей определение времени воспламенения в зависимости от начального состояния и теплокинетических свойств реагирующей системы.

Задача сводится к решению уравнения теплопроводности для твердой фазы (6.4.3), уравнения неразрывности (6.1.1) при $m = 0$, уравнения диффузии и сохранения энергии для газообразного окислителя

$$\rho\left(\frac{\partial c}{\partial t} + v\frac{\partial c}{\partial r}\right) = \frac{\partial}{\partial r}\left(\rho D\frac{\partial c}{\partial r}\right), \tag{6.9.7}$$

$$\rho c_p\left(\frac{\partial T}{\partial t} + v\frac{\partial T}{\partial r}\right) = \frac{\partial}{\partial r}\left(\lambda\frac{\partial T}{\partial r}\right) \tag{6.9.8}$$

при соответствующих начальных и граничных условиях,

При выводе уравнения (6.9.7) был введен эффективный коэффициент диффузии D, а при выводе уравнения энергии считалось, что коэффициенты теплоемкости компонентов постоянны и одинаковы, а молекулярные веса компонентов одинаковы.

Уравнение движения опущено вследствие допущения об изобарности процесса. Вводя в качестве новых независимых переменных переменные Лагранжа ψ, t

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} = \rho; \quad \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\rho v; \quad \psi = \int_0^r \rho dr, \tag{6.9.9}$$

и приводя преобразованную систему уравнений к безразмерному виду, получим

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2}, \; y > 0; \; \theta = \frac{(T - T_*) E}{RT_*^2}, \; y = \frac{\psi}{r_* \rho_н}; \tag{6.9.10}$$

$$\frac{\partial \theta_s}{\partial r} = \frac{\varkappa_s}{\varkappa} \frac{\partial^2 \theta_s}{\partial y_s^2}, \; y_s = -\frac{\bar{y}}{r_*} < 0, \; \varkappa = \frac{\lambda_н}{\rho_н c_p},$$

$$\pi_\lambda = \frac{\lambda_s}{\lambda_н}; \tag{6.9.11}$$

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \mathrm{Le} \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}, \; y > 0, \; \gamma = \frac{c_p RT_*^2}{qEc_н}, \; \pi_\varkappa = \frac{\varkappa_s}{\varkappa} \tag{6.9.12}$$

при начальных и граничных условиях

$$\theta|_{y=\infty} = \theta|_{\tau=0} = \theta_н; \; \theta_s|_{y=-\infty} = \theta_s|_{\tau=0} = \theta_{sн}; \tag{6.9.13}$$

$$\theta_1|_{y=0} = \theta_s|_{y=0}, \left(\pi_\lambda \frac{\partial \theta_s}{\partial y_s} - \frac{\partial \theta}{\partial y}\right)\Big|_{y=0} =$$

$$= \bar{Q} + \frac{c_w^n \exp\left[\theta_w/(1+\beta\theta_w)\right]}{(1+\beta\theta_w)}, \tag{6.9.14}$$

$$c|_{y=\infty} = c|_{\tau=0} = 1,$$

$$\frac{\partial c}{\partial y}\Big|_{y=0} = \frac{\gamma}{\mathrm{Le}} \frac{c_w^n \exp\left[\theta_w/(1+\beta\theta_w)\right]}{(1+\beta\theta_w)^n}. \tag{6.9.15}$$

Здесь и ниже θ — безразмерная температура, $\tau = t/t_*$ — безразмерное время, $t_* = r_*^2 c_p \rho_н/\lambda_н$ — масштаб времени, $r_* = RT_*^2 \lambda_н T_*^n \exp\left[E/(RT_*)\right]/(Eqk_0 (c_н \rho_н T_н)^n)$ — масштаб длины, c_p, c_s — теплоемкости, $\bar{Q} = [QT/(qk_0 (c_н \rho_н T_н)^n] \times$

$\times \exp[(E/(RT_*)]$ — безразмерный тепловой поток*, $c_н$ — начальная концентрация, c — текущая концентрация, $C = c/c_н$ — относительная текущая концентрация, $K_e = \sqrt{\lambda_s \rho_s c_s/(\lambda_н \rho_н c_p)}$ — относительный коэффициент тепловой активности, $\beta = RT_*/E$ — безразмерный параметр, $\mathrm{Le} = D/\varkappa$ — число Льюиса — Семенова, $\pi_\varkappa$, γ, π_λ — безразмерные параметры, индекс s отвечает параметрам твердой фазы.

При введении безразмерных переменных в качестве характерной температуры T_* взята температура раздела сред в начальный момент, в силу чего $\theta_{sн} = -\theta_н/K_e$.

Применяя для решения краевой задачи (6.9.10) — (6.9.15) преобразования Лапласа [52], получим формулы для изображений $\bar{\theta}_1(p_1 y_1)$; $\bar{\theta}(p, y)$, $\bar{C}(p, y)$. Поскольку воспламенение происходит на границе раздела сред, для изучения механизма воспламенения достаточно знать $\theta_w(\tau)$ — температуру раздела сред и $C_w(\tau)$ — концентрацию газообразного компонента на границе раздела сред. Используя теорему о свертке [52], получим для определения θ_w и C_w систему нелинейных интегральных **уравнений Вольтерра:**

$$\theta_w = \frac{2}{\sqrt{\pi}\,(1+K_e)}\left[Q\sqrt{\tau} + \frac{1}{2}\int_0^\tau \frac{C_w^n(t)\exp\dfrac{\theta_w(t)}{1+\beta\theta_w(t)}}{\sqrt{\tau-t}}\,dt\right]; \qquad (6.9.16)$$

$$C_w = 1 - \frac{a}{\sqrt{\pi}}\int_0^\tau \frac{C_w^n(t)\exp\dfrac{\theta_w(t)}{1+\beta\theta_w(t)}}{\sqrt{\tau-t}}; \quad a = \frac{\gamma}{\sqrt{\mathrm{Le}}}. \qquad (6.9.17)$$

Определив θ_w и C_w, найдем интенсивность $C_w^n \exp\dfrac{\theta_w}{1+\beta\theta_w}$ источника и затем легко определим $\theta(y, \tau)$, $C(y, \tau)$ по известным формулам [52].

---

* В дальнейшем черта над Q для простоты опущена.

Из интегральных уравнений (6.9.10), (6.9.17) легко видеть, что

$$C_w(\tau) = 1 - a\left[(1+K_\varepsilon)\,\theta_w(\tau) - 2Q\sqrt{\tau/\pi}\right]. \quad (6.9.18)$$

Тогда система уравнений (6.9.10), (6.9.17) сводится к решению одного нелинейного уравнения типа Вольтерра:

$$\theta_w = \frac{2}{\sqrt{\sigma}\,(1+K_\varepsilon)}\left[Q\sqrt{\tau} + \frac{1}{2}\int_0^\tau \frac{\varphi(\theta_w, t)}{\sqrt{\tau - t}}\,dt\right]; \quad (6.9.19)$$

$$\varphi(\theta_w, t) = \left\{1 - a\left[(1+K_\varepsilon)\,\theta_w - 2Q\sqrt{\frac{\tau}{\pi}}\right]\right\}^n \left[\exp\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right.$$

Из формулы (6.9.18) следует, что температура θ_w при $Q = 0$ в силу положительности C_w не может превышать значения

$$\theta_\infty = 1/[a\,(1+K_\varepsilon)]. \quad (6.9.20)$$

Интегральное уравнение (6.9.19) решалось численно с помощью метода двусторонних приближений [27, 48]. Этим методом с помощью ЭВМ была проделана серия расчетов с погрешностью, не превышающей 5%. Было установлено, что при $a \ll a_*$ происходит резкое увеличение температуры, после чего при $\alpha = 0$ температура достигает высокой горизонтальной асимптоты $\theta_w = \theta_\infty$. Предельное значение температуры θ_∞, полученное численным интегрированием, полностью соответствует значениям, следующим из формулы (6.9.20).

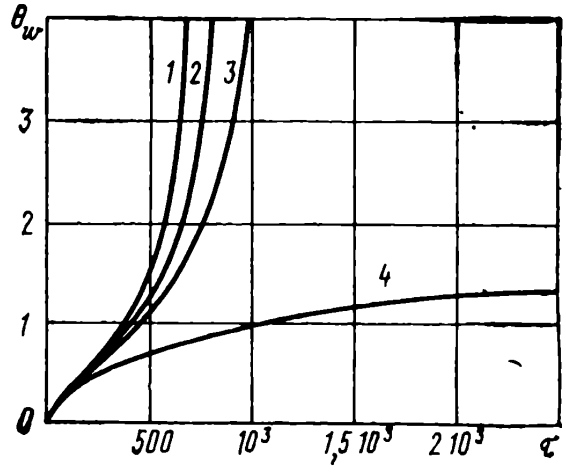


Рис. 6.9.1. Зависимость температуры раздела θ_w сред от времени τ для различных значений параметра a

На **рис. 6.9.1** приведена серия кривых $\theta_w(\tau)$ при $Q = 0$, $\beta = 0{,}03$, $K_\varepsilon = 40$, $n = 1$ и $a = 0{,}0014$; $0{,}0028$; $0{,}0042$; $0{,}0141$ (кривые *1*, *2*, *3*, *4* соответственно). Видно, что в зависимости от значения a существует два типа кривых. При $a \ll a_*$ в кривых первого типа *1*—*3*-значение $\theta_w(\tau)$ нарастает быстро и температурная кривая имеет две точки пере-

гиба. Условию $a > a_*$ отвечает кривая второго типа *4*. В этом случае точки перегиба температурной кривой отсутствуют и кривая довольно быстро достигает низкой горизонтальной асимптоты.

В соответствии с ранее сформулированными определениями воспламенением будем считать резкий переход от кинетического (низкотемпературного) режима к диффузионному (высокотемпературному) режиму протекания гетерогенной химической реакции. Следовательно, воспламенение будет иметь место, если

$$\left.\frac{d^2\theta_w}{d\tau^2}\right|_{\tau=\tau_{*2}} = 0, \quad (6.9.21)$$

где τ_{*2} — вторая точка перегиба кривой $\theta_w(\tau)$ [27, 48].

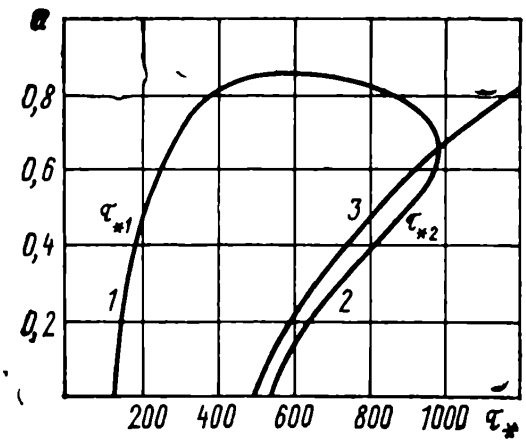


Рис. 6.9.2. Связь параметра a и времени τ_w, соответствующего точкам перегиба кривой $\theta_w(\tau)$

Момент времени t_*, соответствующий второй точке перегиба температурной кривой $T_*(t)$, назовем *временем гетерогенного воспламенения* или *периодом индукции*.

Следовательно, кривая первого типа отвечает воспламеняющимся, а кривая второго типа — невоспламеняющимся гетерогенным системам.

В результате числовых расчетов обнаружено, что если $a \to a_*$, то τ_{*1} (время достижения первой точки перегиба кривой $\theta_w(\tau)$) стремится к τ_{*2} (времени достижения второй точки перегиба). При $a = a_*$ обе точки сливаются, а при $a > a_*$ — исчезают. В связи с этим целесообразно дать следующее определение.

Термокинетическим пределом гетерогенного воспламенения a_* назовем такое значение a, при котором если $a < a_*$, то гетерогенная система воспламеняется, а если $a > a_*$, то система не воспламеняется.

На **рис. 6.9.2** даны графики величин $a(\tau_{*1})$ (кривая *1*) и $a(\tau_{*2})$ (кривая *2*) при $K_\varepsilon = 40$, $\alpha = 0$, $\beta = 0{,}03$, из которых следует, что τ_{*1} как функция a все время возрастает, а τ_{*2} сначала возрастает, а затем убывает.

Физически термокинетический предел гетерогенного воспламенения a_* аналогичен термокинетическому пределу гомогенного воспламенения γ_*. Величина a_* позволяет выделить из множества гетерогенных реагирующих систем класс

воспламеняющихся при данных физических условиях гетерогенных систем.

Из **рис. 6.9.2** следует, что кривые $\tau_{*1}(a)$ и $\tau_{*2}(a)$, при $0 < a < 0{,}5a_*$ эквидистантны друг другу. В связи с этим можно получить приближенное выражение безразмерного времени воспламенения. С этой целью будем искать приближенное решение уравнения (6.9.19) при $\beta = 0$ (обычно $\beta \ll 1$ так как $E \gg 1$) в виде

$$\theta_w = b_1 \sqrt{\tau} + b_2 \tau + b_3 \tau^{3/2} + \ldots \qquad (6.9.22)$$

Подставляя (6.9.22) в уравнение (6.9.19), методом неопределенных коэффициентов найдем

$$b_1 = \frac{2(\bar{Q}+1)}{\sqrt{\pi}(1+K_\varepsilon)}, \quad b_2 = \frac{1}{1+K_\varepsilon}\left(\frac{\bar{Q}+1}{1+K_\varepsilon} - na\right). \qquad (6.9.23)$$

$$b_3 = \frac{4\{a^2(1+K_\varepsilon)^2[\pi n^2 + 2n(n-1)] - \cdots}{3\pi^{3/2}(1+K_\varepsilon)^3}$$

$$\cdots \frac{-2na(1+K_\varepsilon)[(\pi+4)(\bar{Q}+1)+\pi] + 2(Q+1)[\pi+2(Q+1)]\}}{3\pi^{3/2}(1+K_\varepsilon)^3}. \qquad (6.9.24)$$

Таким образом, значение θ_w определяется с точностью до величины $o(\tau^2)$. Используя условие (6.9.21), получим

$$\tau_* = \frac{\pi(Q+1)(1+K_\varepsilon)^2}{2a^2(1+K_\varepsilon)^2[\pi n^2 + 2n(n-1)] - 2na(1+K_\varepsilon)[\pi + \cdots}$$

$$\cdots \frac{\pi(Q+1)(1+K_\varepsilon)^2}{+4)(Q+1)+\pi] + 2(Q+1)[\pi+2(Q+1)]}. \qquad (6.9.25)$$

Зависимость $\tau_*(a)$ для $n = 1$, $\beta = 0$, $K_\varepsilon = 40$, $Q = 0$ можно проследить на **рис. 6.9.2** (кривая *3*). Видно, что кривая *3* практически совпадает с кривой *2* и эквидистантна кривой *1* при $0 < a < 0{,}7a_*$. При $a \to 0$ формула (6.9.25) существенно упрощается:

$$\tau_* = \frac{\pi(1+K_\varepsilon)^2}{2[\pi+2(Q+1)]}. \qquad (6.9.26)$$

Анализ формулы (6.9.26) показывает, что, как и следовало ожидать, τ_* растет с ростом K_ε и убывает с ростом безразмерного теплового потока $\bar{Q}$.

Как следует из числовых данных, полученных с помощью ЭВМ, при $-0{,}1 \leqslant \bar{Q} \leqslant 0{,}1$; $40 \leqslant K_\varepsilon \leqslant 1000$; $0 \leqslant \beta \leqslant 0{,}05$, $0 \leqslant a \leqslant 0{,}7\, a_*$; $n = 1{,}2$ формула (6.9.25) аппроксимирует значения τ_{*2} с погрешностью, не превышающей 15%. Если $0 < a \leqslant 0{,}1\, a_*$, то для тех же значений остальных параметров с погрешностью, не превышающей 10%, значения τ_{*2} можно определить по формуле (6.9.26), причем при $Q = 0$ погрешность этой формулы не превышает 6%.

Таким образом, точность формул (6.9.25), (6.9.26) тем выше, чем меньше a по сравнению с a_*.

При $a \approx a_*$ значения τ_{*2} с погрешностью, не превышающей 20%, можно определить по формуле

$$\tau_{*2} = \frac{1{,}5\,\pi\,(1+K_\varepsilon)^2}{2\,[\pi + 2\,(\bar{Q}+1)\,(1-2\beta)]}, \qquad (6.9.27)$$

если Q, β, K_ε меняются в тех же пределах. Заметим, что при

$$a \to \bar{a}_* = \frac{n\,[(\pi+4)\,(\bar{Q}+1)+\pi] - \sqrt{n^2\,[(\pi+4)\,(\bar{Q}+1)+\pi]^2 - \cdots}}{2\,(1+K_\varepsilon)\,[\pi n^2 + 2n\,(n-1)]} \cdots$$
$$\cdots - \frac{4\,(\bar{Q}+1)\,[\pi n^2 + 2n\,(n-1)]\,[\pi + 2\,(\bar{Q}+1)]}{2\,(1+K_\varepsilon)\,[\pi n^2 + 2n\,(n-1)]} \cdots \qquad (6.9.28)$$

имеем $\tau_* \to \infty$ и, следовательно, гетерогенная система не воспламеняется.

Таким образом, величина $\bar{a}_*$ представляет собой приближенное значение термокинетического предела гетерогенного воспламенения a_*.

Если $\bar{Q}$, β, K_ε изменяются в определенных выше пределах, а $n = 1$, то из анализа числовых данных следует, что

$$a_* = 0{,}54\bar{a}_* \qquad (6.9.29)$$

с погрешностью, не превышающей 6%. При $n = 2$ для достижения этой же точности вместо 0,54 в формуле (6.9.29) следует поставить 0,61.

Как и следовало ожидать, при $K_\varepsilon \to \infty$ получаем $a_* \to 0$ и гетерогенная система не воспламеняется, так как теплота реакции почти полностью отводится в твердое горючее. С ростом n величина a_* убывает.

Формулы для a_* и τ_* могут быь полезны для выбора быстровоспламеняющихся гетерогенных систем.

Если теплофизические коэффициенты реагирующей системы известны, то можно найти *предельную начальную кон-*

центрацию газообразного компонента, при которой еще происходит воспламенение гетерогенной системы:

$$c_{\text{н}}^{\bullet} = c_p RT_{\bullet}^2 \sqrt{L}/(qEa_*).$$

В зависимости от различных физических причин могут существовать различные пределы воспламенения. В частности, если в данной реагирующей системе имеются тепловые стоки, то предел воспламенения будет тепловым.

Покажем существование теплового предела гетерогенного воспламенения на примере решения задачи о гетерогенном воспламенении слоя горючего толщины l и полубесконечного пространства, заполненного газообразным окислителем.

Пусть в момент $t = 0$ полубесконечное пространство ($r > 0$), заполненное окислителем, соприкасается со слоем твердого горючего ($-l < r < 0$). Начальная температура окислителя $T_{\text{н}}$, а горючего — $T_{s\text{н}}$. Температура на внешней границе слоя поддерживается равной $T_{s\text{н}}$. Считаем также, что выполнены допущения, принятые при решении предыдущей задачи.

Необходимо при известных начальных температурах и теплофизических коэффициентах определить минимальное значение $l = l_*$, при котором еще возможно воспламенение данной реакционноспособной системы. Возможна и такая постановка задачи: найти при известных l и теплофизических коэффициентах значение $T_{1\text{н}}^*$ или $T_{2\text{н}}^*$, при котором происходит воспламенение реакционноспособной системы. Наряду с величинами l_*, $T_{1\text{н}}^*$, $T_{2\text{н}}^*$ определим также характерное время процесса воспламенения — время индукции.

После введения переменных Лагранжа и безразмерных переменных поставленная задача сводится к решению системы уравнений (6.9.10) — (6.9.12) с начальными и граничными условиями

$$\theta|_{\tau=0} = \theta|_{y=-\infty} = \theta_{\text{н}};\ \theta_s|_{\tau=0} = \theta_s|_{y=-\Delta} = \theta_{s\text{н}};\ C|_{\tau=0} = 1. \tag{6.9.30}$$

Здесь $\Delta = l/r_*$ — безразмерный характерный размер, а в качестве характерной взята температура раздела сред в начальный момент времени.

Начальные и граничные условия для концентрации окислителя и условия для температуры на границе раздела сред совпадают с соответствующими условиями предыдущей задачи.

Применяя для решения уравнений (6.9.10) — (6.9.12) с граничными и начальными условиями (6.9.30), (6.9.14), (6.9.15) преобразование Лапласа, с помощью теоремы о свертке получим **систему нелинейных интегральных уравнений Вольтерра:**

$$\theta_w = f_w + \frac{1}{\sqrt{\pi}\,(1+K_\varepsilon)} \int_0^\tau \frac{C_m^n \exp \dfrac{\theta_w}{1+\beta\theta_w}}{(1+\beta\theta_w)^n \sqrt{\tau - t}} \times$$

$$\times \left[1 + (h-1) \sum_{j=1}^{\infty} h^{j-1} \exp\left(-\frac{j^2 \Delta^2}{\pi_\varepsilon (\tau - t)} \right) \right] \mathrm{d}t; \quad (6.9.31)$$

$$C_w = 1 - \frac{a}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{C_w^n \exp \dfrac{\theta_w}{1+\beta\theta_w}\, \mathrm{d}t}{(1+\beta\theta_w)^n \sqrt{\tau - t}}; \quad (6.9.32)$$

$$f_w = \frac{2Q}{1+K_\varepsilon} \left\{ \sqrt{\frac{\tau}{\pi}} + \frac{h-1}{\sqrt{\pi_\varvarkappa}} \sum_{j=1}^{\infty} \left[\sqrt{\frac{\tau \pi_\varkappa}{\pi}}\, e^{\frac{j^2 \Delta^2}{\pi_\varkappa \tau}} - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \Delta j \Phi^* \left(\frac{j\Delta}{\sqrt{\pi_\varkappa \tau}} \right) \right] h^{j-1} \right\} -$$

$$- \theta^0 (1+K_\varepsilon)^{-1} \sum_{j=1}^{\infty} \Phi^* \left(\frac{j\Delta}{\sqrt{\pi_\varkappa \tau}} \right) h^{j-1}.$$

Здесь $\Phi^* = 1 - \Phi(x)$, $\Phi(x) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^x e^{-t^2}\, \mathrm{d}t$ — *функция Крампа*, $h = (1 - K_\varepsilon)/(1 + K_\varepsilon)$.

Если $\Delta \to \infty$, то из системы (6.9.31), (6.9.32) как частный случай получим систему уравнений (6.9.16), (6.9.17).

Система уравнений (6.9.31), (6.9.32), решена численно методом двусторонних приближений [27, 48] с погрешностью, не превышающей 5%.

На **рис. 6.9.3.** приведена серия кривых $\theta_w(\tau)$ при $K_\varepsilon = 40$, $\pi_\varkappa = 10^{-3}$, $\beta = 0{,}03$, $a = 0$, $\theta_{sн} = 0$ для $\Delta = 0{,}2$; 0,4; 0,6; 0,8 (кривые *1*, *2*, 3, *4* соответственно).

Из графиков следует, что возможны кривые двух типов. Кривые первого типа (*1* и *2*) соответствуют $\Delta < \Delta_*$. Для этих кривых характерно медленное возрастание значения $\theta_w(\tau)$,

кривые θ_w (τ) не имеют точек перегиба и обладают довольно низкой горизонтальной асимптотой.

Кривые второго типа (*3* и *4*) имеют две точки перегиба, а θ_w (τ) быстро нарастает и достигает достаточно больших значений.

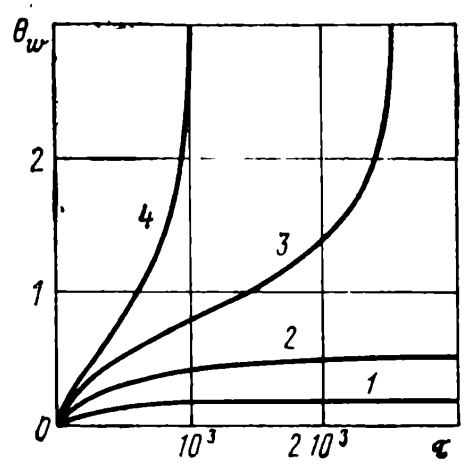


Рис. 6.9.3. Зависимостгь температуры θ_w раздела сред от времени τ для различных значений критерия Δ

Естественно считать, что воспламенению отвечают кривые второго типа, т. е. воспламенение происходит при $\Delta \geqslant \Delta_*$, если в качестве условия гетерогенного воспламенения по-прежнему принимать условие (6.9.21).

Поскольку в данном случае выгорание активного компонента отсутствует, единственной причиной возникновения критических условий гетерогенного воспламенения является наличие постоянной низкой температуры при $y = -\Delta$, обусловленной действием теплового диполя [52]. В связи с этим целесообразно ввести следующее определение.

Величину Δ_* при фиксированном достаточно низком значении температуры на внешней границе твердого реагента или при теплообмене на внешней границе с «холодной» внешней средой будем называть *тепловым пределом гетерогенного воспламенения*, если при $\Delta > \Delta_*$ воспламенение имеет место, а при $\Delta < \Delta_*$ — нет.

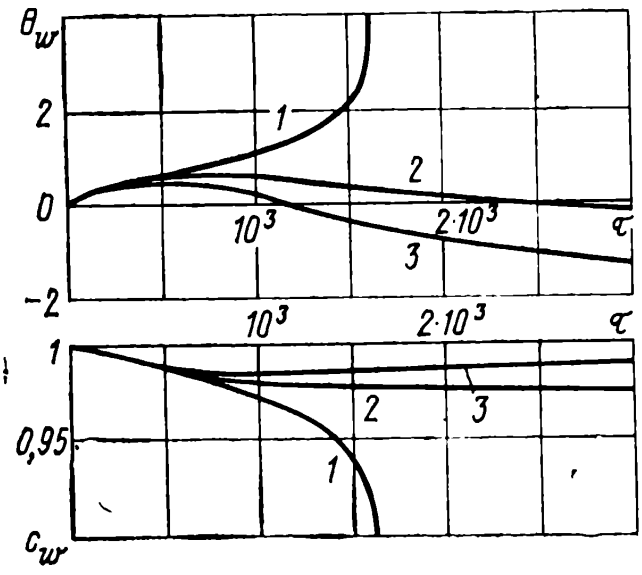


Рис. 6.9.4. Зависимость температуры θ_w и концентрации c_w от времени τ для различных значений n

На **рис. 6.9.4** приведены зависимости θ_w (τ) и C_w (τ) при $\Delta = 0{,}55$, $a = 0{,}005$ для значений $n = 0{,}5;\ 1;\ 2$ (кривые *1*, *2*, *3* соответственно). Значения остальных параметров такие же, как и на **рис. 6.9.3**. Из графиков следует, что Δ_* возрастает с ростом порядка реакции, так как температурные кривые с ростом порядка реакции становятся более пологими при фиксированном Δ и пос-

ледняя кривая $\theta_w(\tau)$ представляет собой кривую первого типа.

Получим приближенное аналитическое выражение для теплового предела гетерогенного воспламенения. С этой целью к решению краевой задачи (6.9.10)—(6.9.12), (6.9.30), (6.9.15) применим комбинацию методов интегральных соотношений и преобразования Лапласа [48].

Профиль температуры в твердом реагенте приближенно представим в виде

$$\theta_s = A\left(\frac{y_s}{\Delta}\right)^2 + B\left(\frac{y_s}{\Delta}\right) + C'. \qquad (6.9.33)$$

Считая, что функция θ_s при $y_s = 0; -\Delta/2; -\Delta$ должна принимать значения θ_w, $\theta_{1/2}$ и $\theta_{sн}$, находим величины A, B, C';

$$A = 2\theta_s^0 + 2\theta_w - 4\theta_{1/2};\ B = \theta_{sн} + 3\theta_w - 4\theta_{1/2};\ C' = \theta_w. \qquad (6.9.34)$$

Подставляя (6.9.33) в уравнение (6.9.11) и интегрируя результат подстановки по y_s от $-\Delta$ до нуля, получаем с учетом (6.9.34) для определения неизвестных θ_w и $\theta_{1/2}$ следующее дифференциальное уравнение:

$$\dot{\theta}_w + 4\dot{\theta}_{1/2} = \frac{24}{\Delta^2}(\theta_{sн}^0 - 2\theta_{1/2} + \theta_w). \qquad (6.9.35)$$

Это уравнение необходимо решать с учетом начальных условий

$$\theta_{1/2}(0) = \theta_{sн},\ \theta_w(0) = 0. \qquad (6.9.36)$$

Второе уравнение для θ_w и $\theta_{1/2}$ получим с помощью преобразования Лапласа и теоремы о свертке, так же как и уравнение (6.9.31), считая, что выгорание газообразного реагента отсутствует, а производная

$$\left.\frac{\partial\theta_s}{\partial y_s}\right|_{y_s=0} = \frac{\theta_{sн} + 3\theta_w - 4\theta_{1/2}}{\Delta}. \qquad (6.9.37)$$

Это уравнение имеет вид

$$\theta_w = \int_0^\tau \frac{\bar{Q} + \exp\dfrac{\theta_w}{1+\beta\theta_w} - \dfrac{\pi_\lambda}{\Delta}(\theta_{sн} + 3\theta_w - 4\theta_{1/2})}{\sqrt{\pi(\tau - t)}}\, dt. \qquad (6.9.38)$$

Если воспламенение реакционноспособной системы отсутствует, то теплота, генерируемая на поверхности раздела сред, полностью отводится за пределы системы. В результате в твердом горючем и на границе раздела сред устанавливается стационарная температура. Необходимые математические условия стационарности температуры

$$\theta_{1/2}=\frac{1}{2}(\theta_{sн}+\theta_w) \text{ и } \Delta=\frac{\pi_\lambda(\theta_{sн}+3\theta_w-4\theta_{1/2})}{\bar{Q}+(1+\beta\theta_w)^{-n}\exp[\theta_w/(1+\beta\theta_w)]} \tag{6.9.39}$$

получены из (6.9.35) и (6.9.38) соответственно. Уравнения (6.9.39) при известном Δ определяют стационарные значения $\theta_{1/2}$ и θ_w.

Исключая из уравнений (6.9.39) величину $\theta_{1/2}$, получим трансцендентное уравнение для определения θ_w:

$$\Delta=\frac{\pi_\lambda(\theta_w-\theta_{sн})}{\bar{Q}+(1+\beta\theta_w)^{-n}\exp[\theta_w/(1+\beta\theta_w)]}. \tag{6.9.40}$$

Функция $\Delta=\Delta(\theta_w)$ немонотонна и при некотором $\theta_w=\theta_*$ достигается максимум* $\Delta=\Delta_*$. Если взять $\Delta>\Delta_*$, то уравнение (6.9.40) не имеет действительных корней θ_w и стационарное состояние в реакционноспособной системе не реализуется, т. е. происходит воспламенение.

Используя необходимое условие существования максимума $d\Delta/d\theta_w=0$, получаем уравнение для определения θ_*:

$$\bar{Q}+(1+\beta\theta_w)^{-n}\exp\frac{\theta_*}{1+\beta\theta_*}=\frac{\theta_*-\theta_{sн}}{(1+\beta\theta_*)^2}\,\frac{1+n\beta(1+\beta\theta_w)}{(1+\beta\theta_w)^n}\times$$
$$\times\exp\frac{\theta_*}{1+\beta\theta_*}. \tag{6.9.41}$$

При $\bar{Q}=0$ и $\beta=0$ из (6.9.41) находим $\theta_*=1+\theta_{sн}$, а

$$\Delta_*=\pi_\lambda\exp-(1+\theta_{sн}). \tag{6.9.42}$$

Как показывают разультаты числового расчета, погрешности формулы (6.9.42) не превышают 10%.

Если $\beta\ll 1$, а $|\bar{Q}|\ll\exp[\theta_*/(1+\beta\theta_*)]$, то полученное значение θ_* можно уточнить, используя разложение этой величины в ряд по малым β и $\bar{Q}$. В первом приближении θ_* можно и в этом случае считать равным $1+\theta_{sн}$, тогда приб-

* Наряду с максимумом функция $\Delta=\Delta(\theta_w)$ имеет минимум при весьма больших значениях θ_w, недостижимых вследствие ограниченности теплового эффекта гетерогенной реакции.

лиженное значение теплового предела воспламенения Δ_* имеет вид

$$\Delta_* = \frac{\pi_\lambda [1+\beta (1+\theta_{sн})]^n}{\exp \{(1+\theta_{sн})/[1+\beta (1+\theta_{sн})]\} + \overline{Q} [1+\beta (1+\theta_{sн})]^n}. \quad (6.9.43)$$

Как следует из числовых данных, погрешность полученной формулы при $1 < \pi_\lambda < 100$, $0 < \beta < 0{,}04$, $\overline{Q} \ll \ll \exp [\theta_*/(1+\beta\theta_*)]$, $-3 \leqslant \theta_{sн} \leqslant 0$ не превышает 15%.

Величина Δ_* зависит также от γ. Очевидно, что при $\gamma \to \to \gamma_*$ величина Δ_* должна стремиться к бесконечности, так как гетерогенное воспламенение не имеет места. Из этих соображений и результатов числового расчета можно вывести следующую формулу, определяющую Δ_*:

$$\Delta_* = \frac{\pi_\lambda [1+\beta (1+\theta_{sн})]^n (1-\gamma/\gamma_*)^{1/2}}{\overline{Q} [1+\beta (1+\theta_{sн})]^n + \exp \{(1+\theta_{sн})/[1+\beta (1+\theta_{sн})]\}}. \quad (6.9.44)$$

Используя выражение для времени воспламенения, полученное ранее (см. (6.9.25) и (6.9.26)), удается подобрать приближенную формулу для времени индукции данной реакционноспособной системы. С этой целью обозначим здесь $\tau_{*\infty}$ найденное ранее время индукции, подчеркивая тем самым, что эта величина получена при $\Delta \to \infty$, и заметим, что при $\Delta \to \Delta_*$ время индукции, очевидно, должно стремиться к бесконечности. В результате приходим к следующей формуле для времени индукции:

$$\tau_* = \tau_{*\infty} (1-\Delta/\Delta_*)^{-1}, \quad (6.9.45)$$

где $\tau_{*\infty}$ определяется по формулам (6.9.25) или (6.9.26). Зная Δ_*, можно легко определить *предельную толщину горючего*

$$l_* = \frac{RT_*^{2+n} \lambda_н \Delta_*}{qk_0 E (\rho_н T_н c_н)^n} \exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right),$$

при которой еще возможно гетерогенное воспламенение, или *предельную начальную концентрацию газообразного активного компонента*:

$$c_{н*} = \left(\frac{\Delta RT_*^2 \lambda_н T_*^n}{qk_0 Er_* (\rho_н T_н)^n} \exp \frac{E}{RT^*}\right)^{1/n}. \quad (6.9.46)$$

Можно показать, что невоспламенение реакционноспособной системы может иметь место и вследствие быстрого потребления активного газообразного компонента в ходе гетерогенной химической реакции. С этой целью рассмотрим задачу о гетерогенном воспламенении полубесконечного пространства, заполненного твердым горючим, и слоя ($0 < x < l$) газообразного окислителя. Пусть в момент $t = 0$ конечный слой ($0 < x < l$) активного компонента с начальной температурой $T_н$ соприкасается с полубесконечным пространством, заполненным твердым горючим ($x > l$) с начальной температурой $T_{sн}$. Из области $0 < x < l_0$ на границу раздела сред падает постоянный тепловой поток Q, который, как и в предыдущих задачах, может моделировать лучистый поток или теплоту деструкции.

Считаем, что выполнены все допущения, принятые при решении двух предыдущих задач, а также что все теплофизические коэффициенты реакционноспособной системы постоянны. Поставим своей задачей определение условий и времени индукции.

Задача сводится к решению системы уравнений (6.9.10)—(6.9.12) с начальными (6.9.30) и граничными условиями:

$$\theta_s\Big|_{y=\infty} = \theta_{sн};\ \frac{\partial\theta}{\partial y}\Big|_{y=0} = 0;\ \frac{\partial C}{\partial y}\Big|_{y=0} = 0;\ \theta_s|_{y=\Delta} = \theta|_{y=\Delta}; \tag{6.9.47}$$

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial y} - \pi_\lambda \frac{\partial\theta_s}{\partial y}\right)\Big|_{y=\Delta} = \bar{Q} + C_w^n \exp\frac{\theta_w}{1+\beta\theta_w}; \tag{6.9.48}$$

$$\frac{\partial C}{\partial y}\Big|_{y=\Delta} = -\frac{\gamma}{L} C_w^n \exp\frac{\theta_w}{1+\beta\theta_w}. \tag{6.9.49}$$

Применяя для решения системы уравнений преобразование Лапласа, как и ранее, получаем систему интегральных уравнений Вольтерра для определения безразмерных температуры θ_w и концентрации c_w на границе раздела сред:

$$\theta_w = f_w + \frac{1}{1+Ke}\int_0^\tau \frac{\varphi(t)}{\sqrt{\pi(\tau-t)}}\left\{1 + (1+h)\sum_{i=1}^{\infty} h^{i-1} \exp \times \right.$$

$$\left. \times\left(-\frac{i^2\Delta^2}{\tau-t}\right)\right\} \mathrm{d}t; \tag{6.9.50}$$

$$C_w = 1 - a\int_0^t \frac{\varphi(t)}{\sqrt{\pi(\tau - t)}}\left\{1 + 2\sum_{i=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{i^2\Delta^2}{L(\tau - t)}\right]\right\} dt. \quad (6.9.51)$$

Здесь

$$f_w = \theta_{sн}(1-h)\sum_{i=1}^{\infty} h^{i-1}\Phi^*\left(\frac{i\Delta}{\sqrt{\tau}}\right) + \frac{2\overline{Q}}{1+K_\varepsilon}\left\{\sqrt{\frac{\tau}{\pi}} + \right.$$

$$+ (h+1)\sum_{i=1}^{\infty} h^{i-1}\left[\sqrt{\frac{\tau}{\pi}}\exp\left(-\frac{i^2\Delta^2}{\tau}\right) - \Delta i\,\Phi^* \times\right.$$

$$\left.\left. \times\left(\frac{i\Delta}{\sqrt{\tau}}\right)\right]\right\};$$

$$h = \frac{1-K_\varepsilon}{1+K_\varepsilon};\ \varphi(t) = C_w^n \exp\frac{\theta_w}{1+\beta\theta_w}.$$

Если $\Delta \to \infty$, то из этой системы как частный случай получаем систему интегральных уравнений (6.9.16), (6.9.17).

Система уравнений (6.9.50), (6.9.51) решалась так же, как и предыдущие. Расчеты показали, что существуют два режима протекания гетерогенной химической реакции. При малых значениях разогрев поверхности невелик и температура поверхности растет довольно медленно, в то время как концентрация активного газообразного компонента падает до значений, близких к нулю. На **рис. 6.9.5** приведены зависимости θ_w (τ) и C_w (τ) при $\theta_s^0 = 0$, $\alpha = 0$, $K_\varepsilon = 1000$, $a = 10^{-4}$, $\beta = 0{,}01$ для значений $\Delta = 300$, 250, 50 (кривые *1*, *2*, *3* соответственно). Из графиков следует, что существует такое Δ_*, что при $\Delta < \Delta_*$ реализуется первый режим (кривые *2*, *3*) и воспламенение системы не имеет места, а при $\Delta > \Delta_*$ реализуется второй режим протекания гетерогенной реакции, соответствующий воспламенению системы.

Числовые расчеты показали также, что при воспламенении реакционноспособной системы восходящая ветвь температурной кривой θ_w (τ) имеет две точки перегиба, т. е. и в этом случае в качестве условия воспламенения выполняется (6.9.21).

Так как при $\theta_н = 0$ начальные температуры $T_н$ и $T_{sн}$ равны друг другу и совпадают с температурой раздела сред T^* в начальный момент, принятый в качестве характерной

температуры, то медленный рост, а затем убывание $\theta_w(\tau)$ можно объяснить только выгоранием активного газообразного компонента (значение γ выбиралось на порядок меньшим термокинетического предела γ_*).

Таким образом, в этом случае величину Δ_* целесообразно назвать *концентрационным пределом гетерогенного воспламенения*. Числовые расчеты позволяют сделать вывод о том, что с ростом α величина δ_* убывает, так как с ростом α теплоприход в данной реагирующей системе возрастает. На **рис. 6.9.6** приведены зависимости $\theta_w(\tau)$ и $c_w(\tau)$ при $\theta_2^0 = 0$, $\gamma = 10^{-4}$, $K_\varepsilon = 200$, $\beta = 0{,}01$, $n = 1$, $\mathrm{Le} = 1$, $\delta = 9$ для значений $\bar{Q} = 0, 1, 5$ (кривые *1*, *2*, *3* соответственно). Величина α может принимать и отрицательные значения, если ее истолковывать как безразмерную теплоту деструкции или теплоту газификации. Получено, что в случае $\theta_2^0 = 0$, $\bar{Q} < 0$ и $\gamma = 0$ (выгорание активного газообразного компонента отсутствует) величина δ_* существует. В этом случае δ_* целесообразно назвать *тепловым пределом воспламенения источникового типа*.

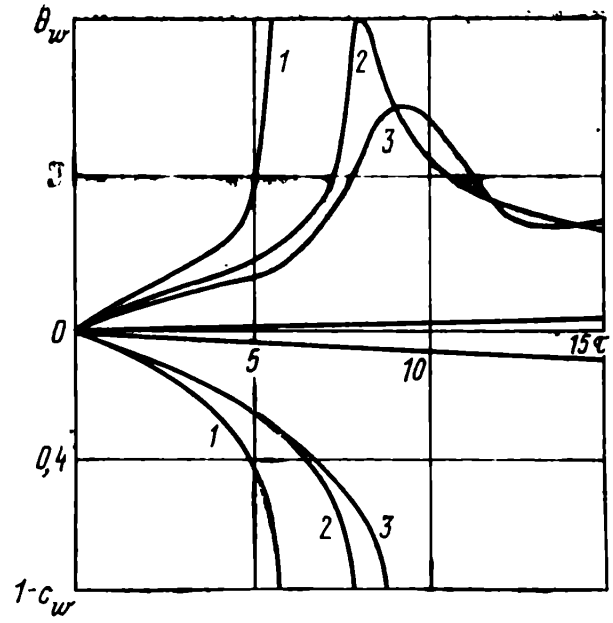


Рис. 6.9.5. Зависимость температуры θ_w и концентрации c_w на границе раздела сред от времени τ для различных значений Δ

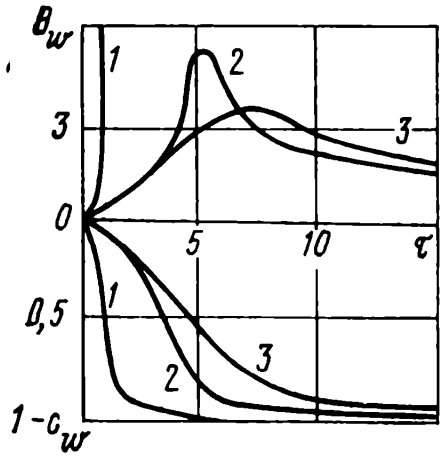


Рис. 6.9.6. Зависимость температуры θ_w и концентрации c_w на границе раздела сред от времени τ для различных значений Q

При $\gamma = 0$ и $\bar{Q} < 0$ также существует предел воспламенения, однако его следует назвать *пределом воспламенения комбинированного типа*, так как он обусловлен как выгоранием активного газообразного компонента, так и действием стока теплоты.

Если критические условия гетерогенного воспламенения обусловлены действием нескольких физических причин, то величину Δ_* такую, что при $\Delta > \Delta_*$ имеет место воспламенение, а при $\Delta < \Delta_*$

его нет, целесообразно назвать *пределом воспламенения комбинированного типа.*

Результаты вычислений при $Q = 0$, $\gamma = 10^{-4}$, $\beta = 10^{-2}$ и различных значениях K_ε, $\theta_{sн}$, n показывают, что с ростом K_ε величина Δ_* возрастает. Это объясняется тем, что увеличивается отвод теплоты от зоны гетерогенной химической реакции в твердую фазу. С ростом порядка реакции тепловыделение от химической реакции при прочих равных условиях уменьшается, что приводит к увеличению Δ_*. С ростом $\theta_{sн}$ предел воспламенения убывает, поскольку $T_{sн} < T_*$ при $\theta_{sн} < 0$ и от границы раздела сред в твердую фазу происходит теплоотвод. При $\theta_{sн} > 0$ величина $T_{sн} > T_*$ и возникает тепловой поток из твердой фазы в зону гетерогенной химической реакции.

Заметим, что данная математическая модель воспламенения в силу допущений, положенных в ее основу, дает правильное представление о зависимости $\theta_w(\tau)$ при $0 < \tau < \tau_0^*$, где τ_0^* — безразмерное время достижения безразмерной температуры θ^* газификации твердого компонента, а θ^* — безразмерная температура газификации твердого компонента гетерогенной системы.

В рамках рассматриваемой математической модели гетерогенного воспламенения, согласно данным предыдущего анализа, нельзя получить режим равномерного распространения фронта пламени. Реальная последовательность событий при воспламенении полимерных горючих такова. После саморазогрева (разогрева) поверхности раздела сред твердый компонент системы начинает газифицироваться, если достигается температура газификации. Затем возникает диффузионный фронт пламени и осуществляется выход на стационарный режим горения.

§ 6.10. Выход на режим равномерного горения и термокинетические колебания при горении реальных реагирующих газов

Стационарному горению любого реагирующего вещества предшествует комплекс нестационарных состояний реагента. Это замечание справедливо в одинаковой степени и для гомогенного и для гетерогенного горения.

Рассмотрим, следуя А. Г. Мержанову (см. также [48]), выход на режим нормального распространения фронта пламени при зажигании газообразного реагента нагретой поверхностью. Мы примем следующие допущения:

1) газообразный реагент — эффективная бинарная смесь, коэффициенты переноса которой равны $\lambda = \lambda_н (T/T_н)^k$, $\rho D = \rho_н D_н (T/T_н)^k$, где $0{,}5 < k < 1$;

2) скорость химической реакции определяется законом Аррениуса и зависит только от концентрации недостающего компонента;

3) теплоемкости исходных продуктов и продуктов реакции одинаковы;

4) действием массовых сил пренебрегаем;

5) давление в реагирующей системе принимается постоянным и равным начальному, что эквивалентно допущению о малости скорости движения, вызванного химическими превращениями и тепловым расширением, по сравнению со скоростью звука;

6) перенос энергии излучением мал по сравнению с теплопроводностью.

Целью решения задачи является изучение закономерностей выхода на режим нормального распространения фронта пламени. Математически задача о выходе на режим горения с учетом сделанных выше допущений сводится к решению системы уравнений

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r}(\rho u) = 0; \tag{6.10.1}$$

$$c_p \rho \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial r}\right) = \frac{\partial}{\partial r}\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial r}\right) + q\rho (1-\eta) k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right); \tag{6.10.2}$$

$$\rho \left(\frac{\partial \eta}{\partial t} + u \frac{\partial \eta}{\partial r}\right) = \frac{\partial}{\partial r}\left(\rho D \frac{\partial \eta}{\partial r}\right) + \rho (1-\eta) k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right); \tag{6.10.3}$$

$$R\rho T \left(\frac{1-\eta}{M_1} - \frac{\eta}{M_2}\right) = p_н \tag{6.10.4}$$

с начальными и граничными условиями

$$T|_{t=0} = T|_{r=\infty} = T_н; \; u|_{t=0} = 0; \; \eta|_{t=1} = 0; \; \rho|_{t=0} = \rho_н; \tag{6.10.5}$$

$$T|_{r=0} = T_w = \text{const}; \; u|_{r=0} = 0; \; \left.\frac{\partial \eta}{\partial r}\right|_{r=0} = \left.\frac{\partial \eta}{\partial r}\right|_{r=\infty} = 0. \tag{6.10.6}$$

Система уравнений (6.10.1) — (6.10.4) получена из системы уравнений (6.1.1) — (6.1.10) при $m = 0$ с учетом сде-

ланных выше допущений, причем уравнение движения опущено в силу допущения 5. При выводе граничного условия для глубины превращения считалось, что поверхность некаталитическая и нереагирующая.

Из априорных физических соображений и данных § 6.7 весь переходный процесс можно разделить на две стадии: процесс образования нестационарного фронта горения, длительность которого t_1, и процесс распространения нестационарного фронта горения, длительность которого t_2. Последняя стадия заканчивается выходом на режим нормального распространения фронта пламени, так что полное время выхода на режим $t_0 = t_1 + t_2$. Под фронтом пламени, как и в § 6.7, будет пониматься поверхность, на которой $\eta \approx 1$. Следует отметить, что t_2 как характеристика процесса довольно условна ввиду того, что выход на режим стационарного горения носит асимптотический характер.

Временем образования нестационарного фронта пламени назовем время, при котором в какой-либо части реагирующей системы глубина превращения близка к единице (например, равна 0,9 или 0,95), а распространение фронта пламени будем считать установившимся, если скорость распространения отличается от своего стационарного значения не более чем на 1 %.

Надо сказать, что эти определения условны, так как, строго говоря, стационарная скорость горения, как следует из ее названия и результатов § 6.7, достигается при $t \to \infty$, поэтому и $t_2 = \infty$. Величина η будет стремиться к единице также только при $t \to \infty$. Таким образом, величины t_1 и t_2, а вместе с ними и t_0 в количественном отношении сильно зависят от степени близости η и нестационарной скорости горения к предельным стационарным значениям.

Следует ожидать, однако, что на качественную зависимость величин t_1 и t_2 от физических условий протекания процесса мало влияет степень близости нестационарных величин к стационарным и введенные выше определения вполне пригодны для качественного анализа проблемы выхода на стационарный режим горения.

Краевая задача (6.10.1) — (6.10.6) решалась численно на ЭВМ с помощью неявной конечно-разностной схемы. При числовом решении задачи использовались следующие безразмерные пространственно-временны́е величины*:

---

* В дальнейшем для простоты черту над u и ρ будем опускать.

$$\tau = \frac{t}{t_*}; \quad \xi = r\sqrt{\frac{c_p \rho_н}{\lambda_* t_*}}; \quad t_* = \frac{c_p RT_*^2}{Eqk_0} \exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right); \tag{6.10.7}$$

$$\bar{u} = u\sqrt{\frac{c_p \rho_н t_*}{\lambda_*}}; \quad \bar{\rho} = \frac{\rho}{\rho_н}; \quad \beta = \frac{RT_*}{E}; \quad \theta = \frac{(T - T_*) E}{RT_*^2}; \tag{6.10.8}$$

$$\theta_н = \frac{(T_* - T_н) E}{RT_*^2}; \quad \theta_w = \frac{(T_w - T_*) E}{RT_*^2}; \quad \gamma = \frac{c_p RT_*^2}{qE};$$

$$\mathrm{Le} = \frac{c_p D_\alpha \rho_*}{\lambda_*}; \quad z = \frac{(T_w - T_н) c_p}{q}; \quad \sigma = \frac{M_2}{M_1}; \tag{6.10.9}$$

$$\varphi = (1 - \eta) \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right). \tag{6.10.10}$$

Здесь T_* — характерная температура, индексы «*» и «и» приписываются величинам, вычисленным при $T = T_*$ и $T = T_н$ соответственно, где $T_н$ — начальная температура; θ_* — безразмерная температура поверхности; z — безразмерный параметр; σ — отношение масс молекул, а остальные обозначения применялись ранее в § 6.7 и § 6.8.

Расчеты показали, что, если температура поверхности существенно меньше стационарной температуры горения $T_г = T_н + q/c_p$ (при $z < 0{,}5$), реализуется низкотемпературный режим зажигания, который называют также нормальным или индукционным (см. § 6.7). Для этого режима зажигания в качестве T_* выбиралась температура нагретой поверхности.

На **рис. 6.10.1** изображена пространственно-временна́я картина низкотемпературного режима зажигания. Из приведенных графиков следует, что введенное ранее время прогрева $t_п$ (см. § 6.7) меньше, чем время образования нестационарного фронта горения t_1, тогда как время зажигания (воспламенения) $t_з$ совпадает с t_1. Из анализа графиков следует также, что в результате резкого ускорения реакции в моменты времени, близкие к t_1, образовавшийся ранее максимум температуры растет весьма быстро и на некотором расстоянии от поверхности достигает наибольшего значения, превышающего температуру стационарного горения. Затем рост максимума прекращается ввиду полного выгорания реагента в зоне максимума. После этого, так же как и

при низкотемпературном зажигании частицей (см. § 6.8), начинается процесс расширения области высокой температуры и выгорания реагента по обе стороны от максимума, так как вне зоны максимума глубина превращения еще остается невысокой. В результате образуются два нестационарных фронта горения, один из которых движется к поверхности и прекращает свое движение с выгоранием реагента, а второй движется в сторону непрореагировавшей смеси. Скорость движения ω принимает в конце концов стационарное значение.

Вместе с появлением максимума температуры возникает быстрое расширение газа, в результате чего график для безразмерной скорости течения имеет две «ступеньки» (см. кривую *5*), отвечающие двум фронтам распространения пламени. В дальнейшем первая из «ступенек» исчезает вследствие выгорания реагента и остается только одна «ступенька»,

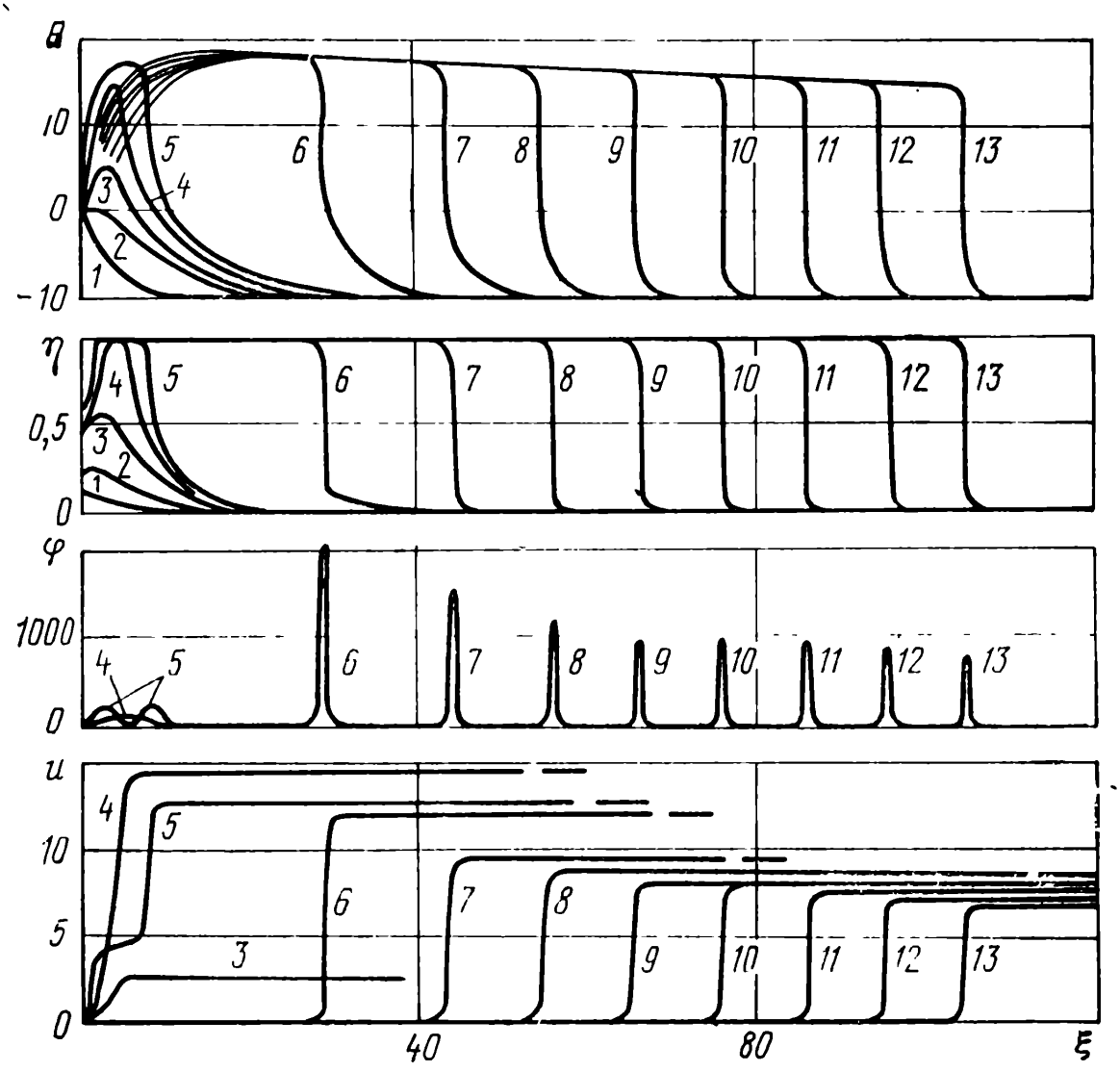


Рис. 6.10.1. Пространственно-временна́я картина режима индукционного зажигания ($\theta_н=10$; $\gamma=0{,}04$; $\beta=0{,}03$; $\sigma=0{,}5$; $k=0{,}6$):

1 — $\tau=4{,}1$; *2* — 38,3; *3* — 48; *4* — 48,2; *5* — 48,3; *6* — 49,3; *7* — 50,3; *8* — 51,3; *9* — 52,3; *10* — 53,3; *11* — 54,3; *12* — 55,3; *13* — 56,3

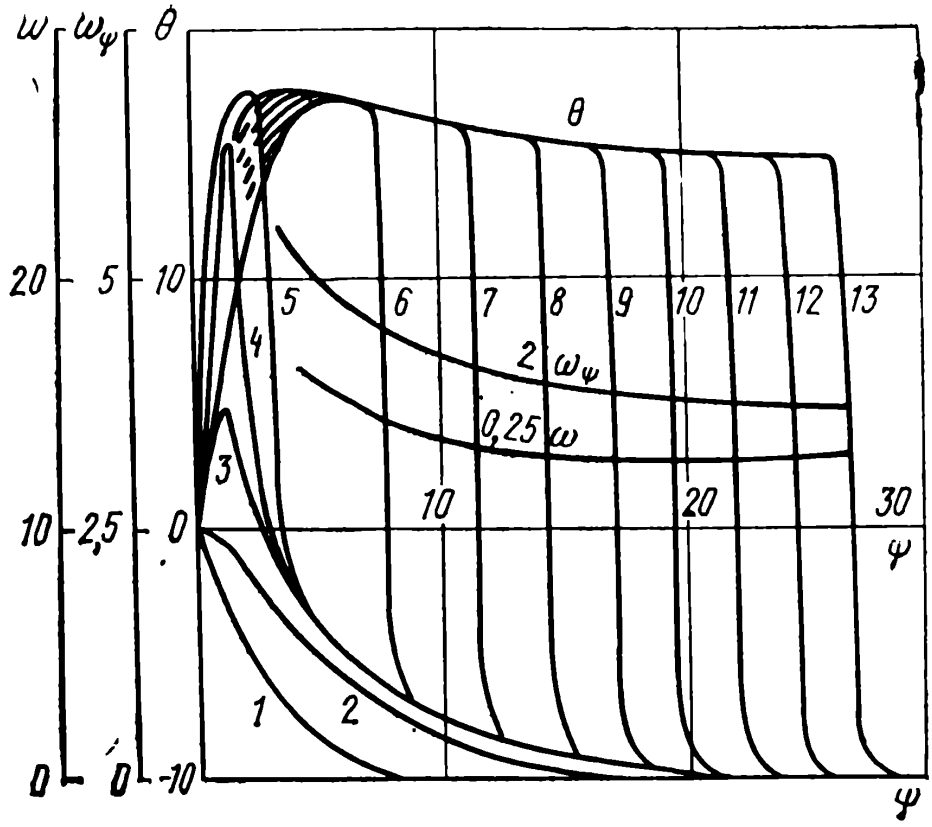


Рис. 6.10.2. Пространственно-временна́я картина режима индукционного зажигания в лагранжевой системе координат ($\theta_н=10$, $\gamma=0{,}04$; $\beta=0{,}03$; $\sigma=0{,}5$; $k=0{,}6$):

1 — $\tau=8{,}7$; *2* — 38,3; *3* — 48,4; *4* — 48,22; *5* — 48,3; *6* — 49,3; *7* — 50,3; *8* — 51,3; *9* — 52,3; *10* — 53,3; *11* — 54,3; *12* — 55,3; *13* — 56,3

распространяющаяся в свежую смесь со скоростью горения.

Представляют интерес зависимости температуры от лагранжевой переменной $\psi = \int_0^{\xi} \rho d\xi$. На **рис. 6.10.2** при тех же значениях безразмерных параметров, что и на рис. 6.10.1, приведены графики $\theta(\psi, r)$, причем кривые *1—13* даны для тех же значений времени, что и на **рис. 6.10.1.** На **рис. 6.10.2** изображены также графики безразмерной линейной скорости фронта горения ω и безразмерной массовой скорости фронта ω_ψ в моменты времени, соответствующие прохождению фронта через плоскость с координатой ψ. Из рисунка видно, что при нестационарном распространении фронта распределение температуры, образовавшееся в реагенте перед фронтом к моменту $t = t_1$, практически не изменяется, а стационарная скорость распространения практически достигается к моменту сгорания массы газа ψ_1, прогретой за время t_1. Величину ψ_1 легко определить, сделав допущение об инертности газа за время прогрева. Тогда уравнение теплопроводности (6.10.2) в лагранжевых переменных принимает вид

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \psi^2}. \qquad (6.10.11)$$

Это уравнение необходимо решать при начальных и граничных условиях

$$\theta|_{\tau=0} = \theta|_{\psi=\infty} = -\theta_н;\ \theta|_{\psi=0} = 0. \qquad (6.10.12)$$

Если ввести новую переменную в уравнение $\zeta = \psi/(2\sqrt{r})$, то уравнение (6.10.11) и граничные условия (6.10.12) примут вид

$$\frac{d^2\theta}{d\zeta^2} + 2\zeta \frac{d\theta}{d\zeta} = 0;\ \theta|_{\zeta=0} = 0;\ \theta|_{\zeta=\infty} = -\theta_н. \qquad (6.10.13)$$

Решение краевой задачи (6.10.13) имеет вид

$$\theta = -\theta_н \Phi(\zeta) = -\frac{2\theta_н}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\zeta} e^{-t^2} dt. \qquad (6.10.14)$$

В силу свойств интеграла ошибок $\Phi(\zeta)$ основное изменение этой величины имеет место при $0 < \zeta < 1$, т. е. толщина прогретого слоя в новых переменных равна единице. Переходя к размерным величинам, находим массу прогретого вещества за $t = t_1$:

$$\psi_1 = \int_0^{r_1} \rho\, dr = 2\sqrt{\frac{\lambda_н \rho_н t_1}{c_p}},$$

где величину t_1 в силу ее совпадения с временем зажигания следует определять из формулы (6.7.14), положив в ней $\theta_0 = 0$ и приведя ее к размерному виду.

Для оценки t_2 достаточно ψ_1 разделить на среднюю массовую скорость нестационарного распространения фронта пламени при $t_1 < t < t_2$. Из анализа **рис. 6.10.2** следует, что эта скорость мало отличается от массовой скорости стационарного горения и поэтому справедлива оценка

$$t_2 \simeq \frac{2}{\dot{m}_\infty}\sqrt{\frac{\lambda_н \rho_н t_1}{c_p}}. \qquad (6.10.15)$$

Здесь $\dot{m}_\infty$ — *стационарная массовая скорость горения.*

Формулу (6.10.15) можно преобразовать, если ввести *характерное время стационарного горения* $t_г$ (время сгорания прогретого слоя при стационарном горении):

$$t_г = \frac{\lambda_г \rho_г}{c_p \dot{m}_\infty}, \qquad (6.10.16)$$

где индекс «г» приписывается величинам, найденным при $T = T_г$. Исключая $\dot{m}_\infty$ из (6.10.15) и (6.10.16), находим

$$t_2 \approx 2 \sqrt{\frac{\lambda_н \rho_н}{\lambda_г \rho_г}} t_1 t_г,$$

где $\sqrt{\lambda_н \rho_н/(\lambda_г \rho_г)} \approx 1$ в силу изобарности процесса горения и свойств коэффициента теплопроводности. Таким образом, окончательно получаем

$$t_2 \approx 2 \sqrt{t_1 t_г}. \qquad (6.10.17)$$

В силу выбора характерной температуры $t_1 \sim \sim \exp[E/(RT_w)]$, где $T_w < T_г$. В то же время если вычислить $\dot{m}_\infty$ с помощью известной формулы Зельдовича — Франк-Каменецкого [46]*, то из (6.10.16) получим $t_г \approx \approx \exp[E/(RT_г)]$.

Таким образом, в случае низкотемпературного зажигания реагирующего газа справедливо неравенство $t_1 \gg t_2 > > t_г$ и полное время выхода на режим стационарного горения мало отличается от времени зажигания t_1.

Если температура поверхности значительно превышает адиабатную температуру горения ($z > 1{,}7$), то реализуется режим высокотемпературного зажигания реагента, при котором картина выхода на режим стационарного горения существенно отличается от описанной выше. В качестве характерной температуры здесь удобно принимать температуру горения $T_г$, в результате чего безразмерный параметр $\gamma = 1/\theta_н$. На **рис. 6.10.3** дана пространственно-временна́я характеристика процесса при $\theta_н = 5$; $\gamma = 0{,}2$; $\theta_w = 5$; $\beta = 0{,}1$; $\sigma = 0{,}5$; $k = 0{,}6$. Из анализа этого рисунка следует, что в противоположность низкотемпературному режиму при высокотемпературном режиме время образования нестационарного фронта пламени (время задержки зажигания) весьма мало и полное время переходного процесса практически совпадает с временем нестационарного горения. Максимум температуры в силу того, что $T_w > T_г$, не появляется и наибольшей температурой во все время процесса остается температура нагретой поверхности, в результа-

* Эта формула получена в § 6.12.

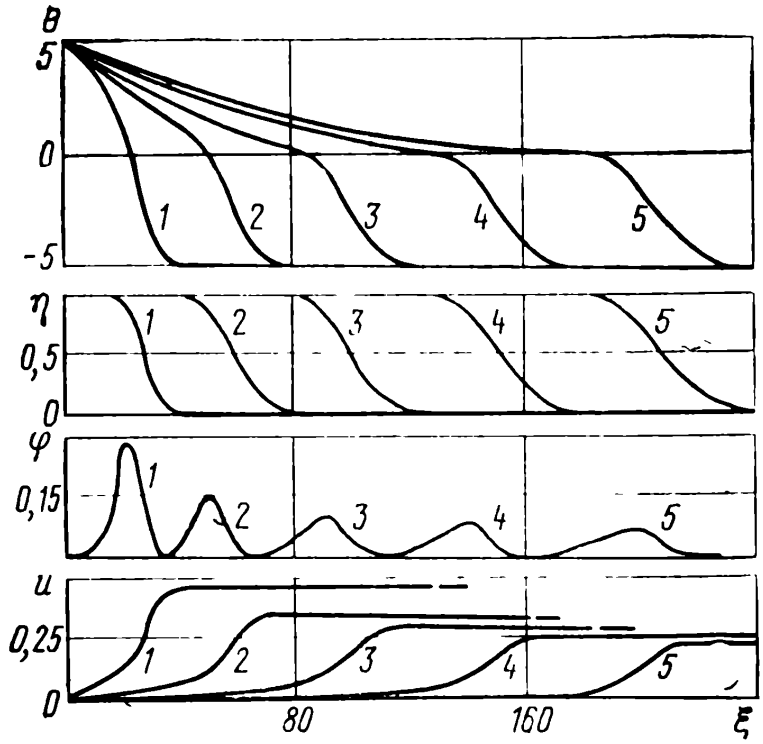


Рис. 6.10.3. Пространственно-временна́я картина сжигания ($\theta_н=5$; $\gamma=0,2$; $\theta_0=5$, $\beta=0,5$; $k=0,6$):
1 — $\tau=32$; *2* — 94; *3* — 196; *4* — 340; *5* — 505

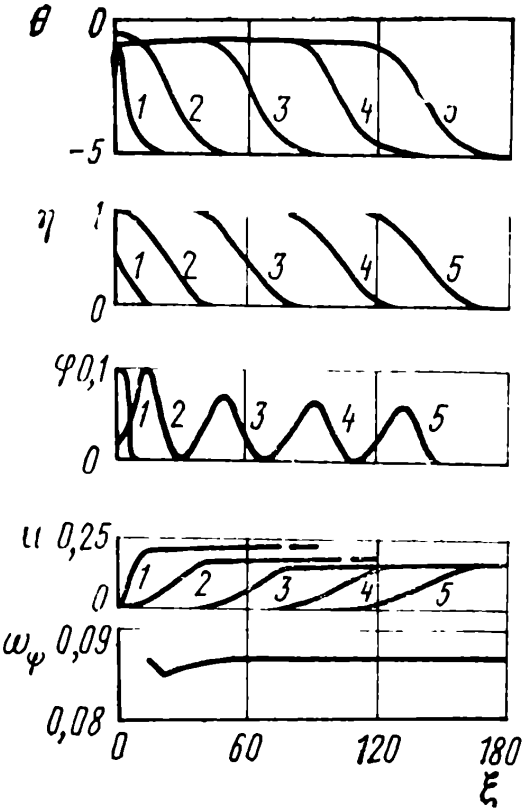


Рис. 6.10.4. Пространственно-временна́я картина промежуточного режима:
1 — $\tau=14,5$; *2* — 71; *3* — 199; *4* — 344; *5* — 481

те чего график безразмерной скорости u имеет только одну ступеньку.

При данном режиме нестационарность процесса распространения фронта горения обусловлена дополнительным потоком теплоты от нагретой поверхности. В связи с этим распространение фронта горения можно считать установившимся, если поток теплоты q_w от нагретой поверхности к продуктам реакции мал по сравнению со скоростью тепловыделения за счет химической реакции (для определенности $q_w = 0,1\, q\dot{m}_\infty$).

Найдем q_w, решая уравнение (6.10.13) при граничных условиях

$$\theta|_{\zeta=0}=\theta_w;\ \theta|_{\zeta=\infty}=0. \qquad (6.10.18)$$

Это решение имеет вид

$$\theta=-\theta_w\,\Phi(\zeta)+\theta_w. \qquad (6.10.19)$$

Дифференцируя (6.10.19) по ζ и переходя затем к размерным переменным, находим

$$q_w=(T_w-T_г)\sqrt{\frac{c_p\,\lambda_г\,\rho_г}{\pi t_2}}\exp\left(-\frac{c_p\,m_2}{4\lambda_г\,\rho_г\,t_2}\right), \qquad (6.10.20)$$

где $m_2 = \int_0^{r_2} \rho dr$ — масса газа, сгоревшего к моменту времени $t = t_2$.

Величину m_2 можно приближенно считать равной $\dot{m}_\infty t_2$. Используя условие $q_w = 0{,}1\dot{m}_\infty$ и выражение (6.10.20), получим **приближенное трансцендентное уравнение для определения** t_2:

$$\sqrt{\frac{t_2}{t_г}} \exp\left(\frac{t_2}{4t_г}\right) = \frac{10}{\sqrt{\pi}} \frac{(T_w - T_г)}{(T_w - T_н)}. \quad (6.10.21)$$

Из уравнения (6.10.21) следует, что с ростом T_w при прочих равных условиях величина t_2, и, следовательно, полное время выхода $t_п$ на стационарный режим горения растут, в то время как при низкотемпературном режиме зажигания эти величины с ростом T_w уменьшаются. В связи с этим следует ожидать, что при некоторой температуре поверхности T_w величина t_2 имеет минимум.

Если температура поверхности близка к температуре горения $T_г$ (при $z \approx 1$), то реализуется промежуточный режим выхода на стационарный режим. Этот режим можно назвать также вырожденным в том смысле, что при приближении к $T_г$ снизу теряются характерные особенности низкотемпературного режима. В частности, возрастает глубина превращения, направленный к стенке фронт горения становится менее выраженным, убывает доля t_1 и возрастает до-

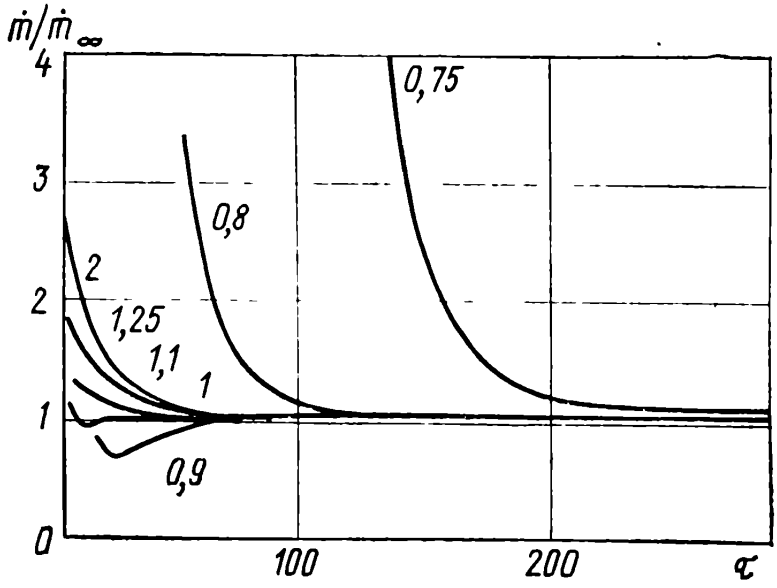


Рис. 6.10.5. Зависимость отношения массовой нестационарной скорости горения $\dot{m} = \omega_\psi$ к своему стационарному значению $\dot{m}_\infty$ от безразмерного времени τ

ля t_2 в общем времени выхода на режим горения $t_г$. При стремлении T_w к $T_г$ сверху теряются основные закономерности высокотемпературного режима. В частности, уменьшается глубина превращения и возрастает доля t_1 в общем времени выхода на режим горения $t_п$.

При $T_w = T_г$ имеет место наибольшая степень вырожденности обоих режимов. На **рис. 6.10.4** приведена пространственно-временна́я картина протекания процесса при $\theta_w = 0$; $\gamma = 0{,}2$; $\theta_н = 5$; $\beta = 0{,}1$; $\sigma = 0{,}5$; $k = 0{,}6$. В качестве характерной температуры T_* взята $T_г$. Из рисунка видно, что стационарный фронт горения формируется на расстояниях порядка толщины прогретого слоя для стационарного горения, а из числовых расчетов вытекает, что $t_п \approx \approx t_г$.

Как и следовало ожидать на основании предыдущих данных, числовые расчеты показали, что при $T_w = T_г$ величина $t_н$ принимает минимальное значение.

Интересно отметить, что, как правило, и для низкотемпературных и для высокотемпературных режимов нестационарная скорость распространения превышает стационарную, однако при $T_w \simeq T_г$ скорость горения приближается к своему стационарному значению со стороны более низких значений.

На **рис. 6.10.5** при $\theta_н = 14{,}7$; $\gamma = 0{,}047$; $\beta = 0{,}05$; $k = 0{,}5$ приведены графики отношения $\dot{m}/\dot{m}_\infty$ в функции от τ для различных значений z (различных значений температуры поверхности), которые указаны цифрами у соответствующих кривых. Эти графики подтверждают сказанное выше.

Следует подчеркнуть, что представленные выше результаты носят скорее качественный, чем количественный, характер. Дело в том, что на характеристики воспламенения и на закономерности выхода сильное влияние оказывает многокомпонентная диффузия. В работе [27] численно было исследовано воспламенение и горение трехкомпонентной $CO + O_2 + CO_2$ и пятикомпонентной $CO + O_2 + CO_2 + H_2O + N_2$ горючей смеси с точным учетом многокомпонентной диффузии. В результате расчетов было установлено, что время выхода на режим стационарного горения, полученное при использовании понятия эффективной бинарной*

* Прием сведения к бинарной смеси состоит в том, что совокупность всех компонентов разбивают на две группы, в рамках которых массы молекул различаются мало, в то время как масса моле-

смеси, более чем в два раза отличается от точного значения этой величины, полученной численно с точным учетом многокомпонентной диффузии.

Скорости горения, вычисленные для бинарной и многокомпонентной смеси при малых значениях времени, различаются так же сильно, как и значения времени воспламенения. Например, если для трехкомпонентной горючей смеси начальная концентрация оксида углерода $c_{1н} = 0{,}2658$, кислорода $c_{2н} = 0{,}3038$, а температура нагретой стенки равна 2010 К, то при начальной температуре смеси 300 К время выхода на режим горения с учетом многокомпонентной диффузии равно $3{,}31 \cdot 10^{-3}$ с, а для бинарной смеси, свойства которой описываются одним бинарным коэффициентом * D_{13}, эта величина равна $1{,}55 \cdot 10^{-3}$ с. Кроме того, при учете многокомпонентной диффузии выход на режим нормального горения сопровождался затухающими колебаниями скорости горения. В то же время следует отметить, что стационарные значения скоростей отличались для эффективной бинарной и многокомпонентной смесей относительно мало (см. § 6.13).

Числа Льюиса — Семенова, соответствующие эффективным коэффициентам диффузии (см. формулу (6.1.16)), для инертных компонентов H_2O и N_2 могут принимать отрицательные значения, а концентрации этих компонентов изменяются немонотонно, их максимум—впереди фронта горения.

Как показали расчеты, время выхода на стационарный режим горения сильно зависит от концентрации и типа инертных компонентов, даже если концентрации компонентов, от которых зависит скорость реакции (так называемые «активные» компоненты), не меняются. Например, при $c_{1н} = 0{,}2658$, $c_{2н} = 0{,}3038$, $c_{3н} = 0{,}4304$ имеем $u_п = 0{,}2277$ м/с, а $t_{вых} = 3{,}31 \cdot 10^{-3}$ с в то время как при $C_{1н} = 0{,}2658$, $c_{2н} = 0{,}3038$, $c_{3н} = 0{,}2$, $c_{4н} = 0{,}015$ и $c_{5н} = 0{,}2154$ получаем $u_п = 0{,}284$ м/с, а $t_{вых} = 2{,}03 \cdot 10^{-3}$ с.

Выход на режим равномерного стационарного горения наблюдается не при всех значениях параметров, определяющих состояние реакционноспособной смеси газов. В частно-

---

кул типичных компонентов, взятых из разных групп, различаются сильно. В данном случае, например, CO и O_2 составляли одну группу молекул, а CO_2 — другую.

* Коэффициент D_{13} характеризует диффузию оксида углерода CO в диоксид углерода CO_2, а индексы у концентраций компонентов соответствуют номерам компонентов в формуле горючей смеси.

сти, в результате математического эксперимента на ЭВМ были обнаружены термокинетические колебания скорости горения и концентраций компонентов для бромоводородных пламен. При решении конкретной нестационарной одномерной задачи считалось, что во все время процесса $p = \text{const} = p_н$ и протекают следующие обратимые химические реакции:

$$\begin{array}{l} Br_2 + M \rightleftarrows Br + Br + M; \quad H_2 + M \rightleftarrows H + H + M \\ Br + H_2 \rightleftarrows HBr + H; \quad H + Br_2 \rightleftarrows HBr + Br \\ HBr + M \rightleftarrows H + Br + M \end{array} \qquad (6.10.22)$$

где в качестве каталитической частицы M выступает молекула произвольного компонента смеси.

В результате числового решения соответствующей системы уравнений было обнаружено, что при $x_{1н} = 0{,}6$; $x_{2н} = 0{,}4$; $T_н = 483$ K и $p_н = 5 \cdot 10^3$ Па (индексы α приписывают компоненту: *1* — H_2, *2* — Br_2, *3* — HBr, *4* — H, *5* — Br) имеют место колебания скорости горения и концентраций компонентов.

На **рис. 6.10.6** представлены графики для нестационарной скорости распространения пламени (кривая *2* на **рис. 6.10. 6,** *а*) и кривые для концентраций H_2 (кривая *2* на **рис. 6.10. 6,** *б*), Br_2 (кривая *1* на **рис. 6.10. 6,** *б*) и HBr (**рис 6.10. 6,** *а*, кривая *1*) во фронте горения. Из анализа этих графиков следует, что в данном случае скорость распространения пламени и концентрации компонентов являются периодическими функциями времени. Этот результат имеет важное значение, так как он существенно уточняет известный вывод о том, что скорость распространения является физико-химической постоянной горючей смеси [**10, 46**]

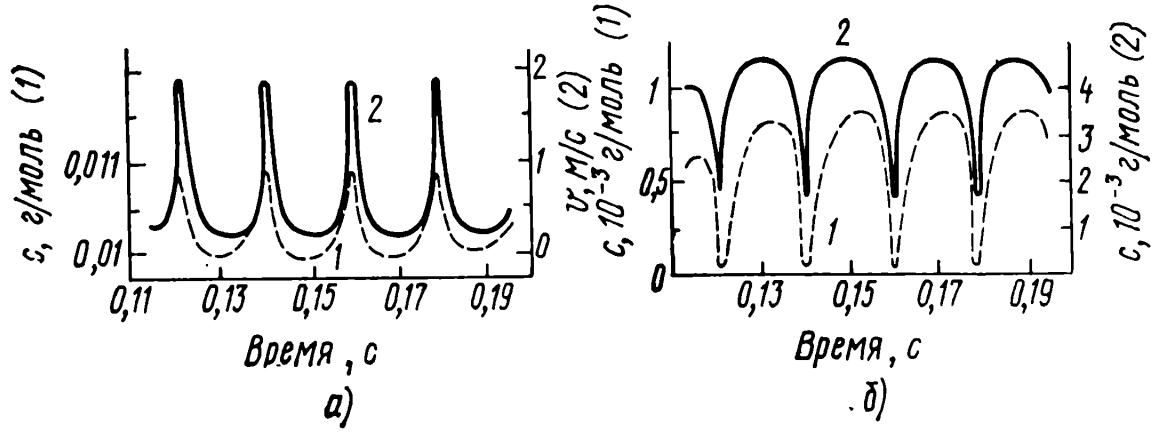


Рис. 6.10.6. Автоколебательный режим распространения бромоводородного пламени

На самом же деле эта величина, как показывают графики **рис. 6.10.6** является функцией процесса. Ввиду важности этого результата представляет интерес более подробный анализ вопроса о термокинетических колебаниях и связанного с ним вопроса о диффузионно-тепловой неустойчивости ламинарных пламен.

§ 6.11. Диффузионно-тепловая неустойчивость ламинарных пламен

Физическая постановка задачи о диффузионно-тепловой неустойчивости (в дальнейшем ДТН) ламинарных пламен впервые была дана в работе Льюиса и Эльбе [53], где на основе представлений об избытке энтальпии за фронтом пламени предсказывалась неустойчивость фронта при числе Льюиса — Семенова $\mathrm{Le} = D\rho c_p/\lambda < 1$ (в дальнейшем ДТН-1), в то время как при $\mathrm{Le} \geqslant 1$ считалось, что фронт пламени устойчив. Противоположная гипотеза была высказана в [54]: диффузионно-тепловая неустойчивость пламен возможна только при $\mathrm{Le} > 1$ (в дальнейшем ДТН-2). Механизм неустойчивости, предложенный Зельдовичем, принципиально отличается от механизма Льюиса и Эльбе и состоит в том, что при $\mathrm{Le} > 1$ участки фронта ламинарного пламени, выпуклые в сторону несгоревшей горючей смеси, ускоряются вследствие превышения притока энергии (в результате диффузии горючего) над стоком теплоты в результате процесса молекулярной теплопроводности. Вогнутые же участки по аналогичной причине имеют отток энергии, что в конечном счете замедляет их распространение. В результате фронт пламени становится неустойчивым.

Таким образом, механизмы зарождения неустойчивости фронта пламени, предложенные в работах [53, 54], принципиально различны, в результате чего по этому вопросу велась длительная дискуссия. Достаточно полный обзор работ, посвященных диффузионно-тепловой неустойчивости ламинарных пламен, дан в [4, 47, 55].

В данном параграфе обсудим проблему ДТН, следуя [4, 47]. Предположим, что справедливы следующие допущения:

1) процесс распространения фронта пламени целиком определяется концентрацией одного лимитирующего компонента;

2) фронт химического превращения представляет собой бесконечно тонкую поверхность слабого разрыва, на которой

непрерывны температура и концентрация и терпят разрывы тепловой и диффузионный потоки;

3) скорость распространения фронта пламени квазистационарна и определяется температурой во фронте в данный момент времени;

4) плотность и теплофизические коэффициенты горючей смеси не зависят от температуры среды и концентраций компонентов;

5) процесс диффузии характеризуется одним эффективным коэффициентом D.

Первое и пятое допущения справедливы, например, для бедных горючих смесей. Второе, третье и четвертое допущения правомерны потому, что скорость химической реакции очень сильно (экспоненциально) зависит от температуры. Поэтому толщина зоны химического превращения мала по сравнению с толщиной зоны прогрева, скорость распространения фронта пламени определяется температурой фронта пламени в данный момент времени, а коэффициенты переноса можно считать константами.

Математически задача о ДТН ламинарных пламен сводится к анализу системы уравнений

$$\frac{\partial T}{\partial t}+\omega\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}=\varkappa\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}+\varkappa\frac{\partial^2 T}{\partial y^2};\quad \varkappa=\frac{\lambda}{\rho c_p};\qquad (6.11.1)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t}+\omega\frac{\partial c}{\partial x}=D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}+D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}\qquad (6.11.2)$$

с учетом следующих граничных условий*:

$$c|_{x_*+0}=c|_{x_*-0};\ T|_{x_*+0}=T_{x_*-0}=T_*;\qquad (6.11.3)$$

$$\lambda\left(\frac{\partial T}{\partial n}\Big|_{x_*+0}-\frac{\partial T}{\partial n}\Big|_{x_*-0}\right)+q\rho D\left(\frac{\partial c}{\partial n}\Big|_{x_*+0}-\frac{\partial c}{\partial n}\Big|_{x_*-0}\right)=0;\qquad (6.11.4)$$

$$T|_{x\to\infty}=T_{\text{г}},\ T|_{x\to-\infty}=T_{\text{н}};\ c|_{x\to\infty}=0,\ c|_{x\to-\infty}=c_{\text{н}}.\qquad (6.11.5)$$

Здесь система декартовых координат xy, связана с положением невозмущенного фронта пламени, поэтому в этой системе координат реагирующее вещество движется с постоянной скоростью в направлении оси x; кроме того, x_* — координата фронта химического превращения, $T_{\text{г}}$ — адиабатная

* Начальные условия для данной задачи не нужны, так как в дальнейшем рассматривается вопрос об устойчивости распространения фронта пламени.

температура горения невозмущенного пламени, ω — скорость распространения фронта пламени, n — нормаль к поверхности химического превращения, q — тепловой эффект реакции, $T_н$, $c_н$ — температура и концентрация свежей горючей смеси, индексы «+0» и «—0» характеризуют состояния за фронтом химического превращения и перед ним.

Так как c — концентрация недостающего компонента, то очевидно, что за фронтом химического превращения концентрация тождественно равна 0. Тогда имеем

$$c|_{x_*+0} = c|_{x_*-0} = 0; \quad \left.\frac{\partial c}{\partial n}\right|_{x_*+0} = 0. \qquad (6.11.6)$$

Для того чтобы скорость химического превращения была конечна, необходимо сделать допущение о том, что при стремлении к нулю концентрации в зоне химического превращения одновременно растет множитель, характеризующий температурную зависимость скорости химической реакции, в результате чего имеем

$$-\rho D \left.\frac{\partial c}{\partial n}\right|_{x_*-0} = \dot{m}. \qquad (6.11.7)$$

Здесь $\dot{m}$ — количество компонента, лимитирующего процесс распространения пламени, сгорающего на единичной площади фронта химического превращения за единичное время. На основании теории распространения стационарного фронта пламени (см. § 6.12) можно считать, что

$$\dot{m} \approx \exp\left[-E/(2RT_*)\right]. \qquad (6.11.8)$$

Определим невозмущенное стационарное решение поставленной выше задачи, которое нам понадобится при дальнейшем анализе. Так как система координат связана с невозмущенным фронтом пламени, то положению фронта соответствует $x = 0$. За фронтом пламени температура равна адиабатной температуре горения, а концентрация равна нулю:

$$T_2^0 = T_г = T_н + \frac{qc_н}{c_p}, \quad c_2^0 = 0 \ (x > 0). \qquad (6.11.9)$$

Здесь и ниже индекс «0» приписывается невозмущенным величинам.

Перед фронтом пламени для температуры и концентрации имеем **профили Михельсона**

$$T_1^0 = T_н - (T_г - T_н)\exp\left(\frac{x\omega}{\varkappa}\right), \ x < 0. \qquad (6.11.10)$$

$$c^0 = c_н [1 - \exp(x\omega/D)], \quad x < 0. \qquad (6.11.11)$$

Подставляя (6.11.9) — (6.11.11) в соотношение (6.11.4) для баланса энергии во фронте химического превращения, получим выражение для $T_г$, которое было использовано при записи первого из выражений (6.11.9). Выражения (6.11.10), (6.11.1) можно получить, решая уравнения

$$\omega \frac{\partial T^0}{\partial x} = \varkappa \frac{\partial^2 T^0}{\partial x^2} \quad и \quad \omega \frac{\partial c^0}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c^0}{\partial x^2} \qquad (6.11.12)$$

с учетом граничных условий (6.11.3) — (6.11.5) и того факта, что $x_*^0 = 0$. Для профилей температуры и концентрации в соответствии с методом малых возмущений имеем выражения

$$T_1 = T_1^0 + T_1'; \; c = c^0 + c'; \; x < 0; \; T_2 = T_2^0 + T'; \; x > 0. \qquad (6.11.13)$$

Здесь штрих приписывается малым возмущениям стационарных профилей.

Подставляя (6.11.13) в (6.11.1) и (6.11.2) и линеаризуя * их, имеем уравнения для определения возмущений температуры и концентрации:

$$\frac{\partial T_i'}{\partial t} + \omega \frac{\partial T_i'}{\partial x} = \varkappa \left(\frac{\partial^2 T'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T'}{\partial y^2} \right); \qquad (6.11.14)$$

$$\frac{\partial c'}{\partial t} + \omega \frac{\partial c'}{\partial x} = D \left(\frac{\partial^2 c'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c'}{\partial y^2} \right). \qquad (6.11.15)$$

Граничные условия для уравнений (6.11.14), (6.11.15) могут быть получены из условий (6.11.3) — (6.11.5) в результате их линеаризации с учетом того, что поверхность пламени определяется в виде

$$x_* (y, t) = \varepsilon \exp(\Omega t + iKy). \qquad (6.11.16)$$

Здесь ε — малая величина, $\Omega = \varphi + i\psi$ — инкремент затухания возмущения фронта, φ — действительная часть инкремента, ψ — мнимая часть инкремента затухания, K — волновое число, а i — мнимая единица. Будем отыскивать решения для возмущений температуры и концентрации в виде

$$T_1' = g(T_г - T_н) = \exp(r_1 x + iKy + \Omega t); \qquad 6.11.17)$$

---

* При линеаризации отбрасывают члены уравнений, содержащие квадраты, кубы и более высокие степени малых велнчин.

$$T_2' = h\,(T_г - T_н)\exp(-r_2 x + \mathrm{i}Ky + \Omega t); \quad (6.11.18)$$

$$a_1' = fc_н \exp(r_3 x + \mathrm{i}Ky + \Omega t), \quad (6.11.19)$$

где g, h, r_1, r_2 и r_3 — постоянные, подлежащие определению.

Подставляя (6.11.17) — (6.11.19) в уравнения (6.11.14), (6.11.15), получим следующие выражения:

$$r_{1,2} = \pm\frac{\omega}{2\varkappa} + \sqrt{\frac{\omega^2}{4\varkappa^2} + K^2 + \frac{\Omega}{\varkappa}},$$
$$r_3 = \frac{\omega}{2D} + \sqrt{\frac{\omega^2}{4D^2} + K^2 + \frac{\Omega}{D}}. \quad (6.11.20)$$

Знаки в выражениях (6.11.20) выбраны так, чтобы соответствующие возмущения затухали на $\pm\infty$.

Для определения ε, g, h, f используем линеаризованные граничные условия и еще одно дополнительное условие, получаемое в результате линеаризации условия (6.11.7) с учетом (6.11.8). В результате имеем следующую систему линейных алгебраических уравнений:

$$\frac{\omega\varepsilon}{D} - f = 0; \quad \frac{\omega\varepsilon}{\varkappa} + g - h = 0; \quad (6.11.21)$$

$$\frac{\omega^2}{\varkappa^2}\left(1 - \frac{\varkappa}{D}\right)\varepsilon + r_3\left(\frac{D}{\varkappa}\right)f + r_1 g + r_2 h = 0; \quad (6.11.22)$$

$$\frac{\omega\varepsilon}{D} - r_3\frac{D}{\omega}f - zh = 0,$$

где $z = (T_г - T_н)E/(2RT_г^2)$ — безразмерный параметр, который по своему определению всегда больше нуля.

Система уравнений (6.11.21), (6.11.22) однородна, и нетривиальное решение этой системы имеет место только в том случае, когда ее определитель равен нулю. В результате удается получить **характеристическое уравнение для определения безразмерного инкремента затухания X в зависимости от безразмерного волнового числа k и безразмерных критериев** $\mathrm{Le} = D/\varkappa$ и z;

$$Q(X) = a(z\,\mathrm{Le} - 1)\sqrt{1+X} - bz\sqrt{1+\mathrm{d}X} +$$
$$+ ab\sqrt{(1+X)(1+dX)} - z(\mathrm{Le}-1) = 0;\ X = \Phi +$$
$$+ \mathrm{i}\Psi = \frac{4\varkappa\varphi}{\omega^2(1+k^2)} + \mathrm{i}\frac{4\varkappa\psi}{\omega^2(1+k^2)},$$
$$b = \sqrt{1+k^2\,\mathrm{Le}^2},\ d = \mathrm{Le}\,a^2/b^2,\ k = 2\varkappa K/u,\ a = \sqrt{1+k^2}. \quad (6.11.23)$$

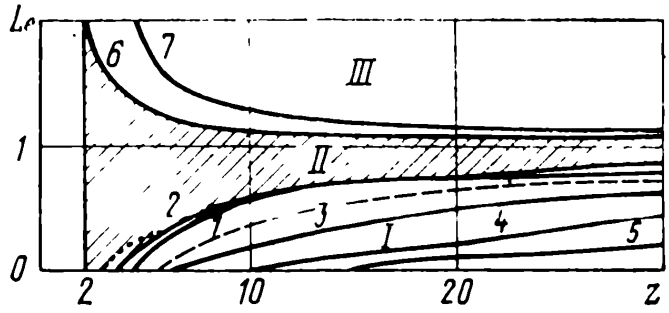


Рис. 6.11.1. Le, z-диаграмма устойчивости ламинарных пламен

Здесь a, b, c, d — безразмерные постоянные, Φ и Ψ — действительная и мнимая части безразмерного характеристического числа X.

При заданном безразмерном волновом числе k — значения и количество корней уравнений (6.11.23) зависят от положения точки (z, Le) на плоскости параметров z, Le. Очевидно, что точка (z, Le) принадлежит области устойчивости тогда и только тогда, когда все комплексные решения уравнения (6.11.23) имеют отрицательную действительную часть ($\Phi < 0$), а действительные корни отрицательны. Границам устойчивости соответствуют точки плоскости z, Le, для которых уравнение (6.11.23) имеет либо чисто мнимый корень $X = i\Psi$ (причем $\Psi^2 > 0$) либо $X = 0$. Легко видеть, что при Le $= 1$ уравнение (6.11.23) имеет только корни $X_1 = -1$, $X_2 = -k^2/(1 + k^2)$. Поэтому для любого $k \neq 0$ прямая Le $= 1$ целиком принадлежит области устойчивости и потеря устойчивости (возникновение ДТН) реализуется только при Le $= 1$ при переходе через границу устойчивости.

Рассмотрим случай чисто мнимого корня уравнения (6.11.23). С этой целью преобразуем его в уравнение четвертой степени путем двукратного возведения в квадрат:

$$\sum_{i=0}^{4} \alpha_i X^i = 0; \qquad (6.11.24)$$

$$\alpha_0 = A_1^2 - 4a^2 b^2 z^2 \mathrm{Le}^2 (z-1)^2,\ \alpha_1 = 2A_1 A_2 - 4a^2 b^2 z^2 (z-$$
$$-1)^2 (1+d) \mathrm{Le}^2;\ \alpha_2 = A_2^2 + 2A_1 A_3 - 4a^2 b^2 z^2 (z-$$
$$-1)^2 \mathrm{Le}^2 d;\ \alpha_3 = 2A_2 A_3;$$
$$\alpha_4 = A_3^2;\ A_1 = (z\,\mathrm{Le}-1)^2 a^2 + b^2 z^2 - z^2 (\mathrm{Le}-1)^2 - a^2 b^2;$$
$$A_2 = (z\,\mathrm{Le}-1)^2 a^2 + b^2 z^2 d - a^2 b^2 (1+d);\ A_3 = -a^2 b^2 d.$$

Полагая $X = i\Psi$ и подставляя это значение в (6.11.24), получим условие, при выполнении которого уравнение (6.11.24) имеет чисто мнимые корни:

$$\alpha_4 \alpha_1^2 - \alpha_2 \alpha_1 \alpha_3 + \alpha_0 \alpha_3^2 = 0;$$
$$\Psi^2 = \alpha_1/\alpha_2 > 0. \qquad (6.11.25)$$

В результате числового решения уравнения (6.11.25) с одновременной проверкой неравенства $\Psi^2 > 0$ при различных значениях z, k и Le удалось установить, что граница устойчивости $\mathrm{Le} = \mathrm{Le}_1(z, k)$, соответствующая чисто мнимому корню уравнения (6.11.24), который одновременно является и корнем уравнения (6.11.23), имеет для любого k единственную ветвь, целиком расположенную в области $\mathrm{Le} < 1$ плоскости Le, z (см. кривые *1*, *2*, *3*, *4*, *5* на **рис. 6.11.1**, которые получены соответственно при $k = 10^{-5}$, 1, 4, 8 и 12). Анализ этих кривых показывает, что они начиная с $k > k_* = 1{,}65$ целиком располагаются под кривой $\mathrm{Le} = \mathrm{Le}_1(z, 0)$, соответствующей $k=0$. С ростом k кривые $\mathrm{Le} = \mathrm{Le}_1(z, k)$ монотонно сдвигаются вправо, в результате чего при $k > 12$ области неустойчивости соответствуют нереально большим* $z > 15$. Иными словами, *коротковолновые возмущения не опасны для реальных пламен с точки зрения возникновения колебательной неустойчивости, которая появляется при* $\mathrm{Le} = \mathrm{Le}_1(z, k) < 1$.

Любопытно, что кривые $\mathrm{Le} = \mathrm{Le}_1(z, k)$, соответствующие значениям $0 < k < k_* = 1{,}65$, пересекают кривую $\mathrm{Le} = \mathrm{Le}_1(z, 0)$ при малых значениях Le (см. кривые *1* и *2* на **рис. 6.11.1**). Этот результат свидетельствует о том, что одномерные возмущения фронта пламени при $\mathrm{Le} \ll 1$ менее опасны, чем двумерные, так как потеря устойчивости по отношению к двумерным возмущениям ($k \neq 0$) происходит при $\mathrm{Le} \ll 1$ для меньших значений $z = z_*$, чем для одномерных. В частности, при $\mathrm{Le} \to 0$ имеем $z = 4{,}24$ и 4 при $k = 0$ и 1 соответственно, что подтверждает вышесказанное. В дальнейшем будем называть часть плоскости L, z под кривыми $\mathrm{Le} = \mathrm{Le}_1(z, k)$ *областью ДТН-1*. Из способа определения границы устойчивости $\mathrm{Le} = \mathrm{Le}_1(z, k)$ следует, что возникновение ДТН-1 (зона *I* на **рис. 6.11.1**) носит колебательный характер. Вместе с тем следует подчеркнуть, что при удалении точек Le, z от границы устойчивости $\mathrm{Le} = \mathrm{Le}_1 \times (z, k)$ в глубь области ДТН-1 можно достичь кривой $\mathrm{Le} = \mathrm{Le}_1^*(z, k)$, точки которой соответствуют значениям $\Phi > 0$ и $\Psi = 0$. Очевидно, что в этом случае малые возмущения с ростом времени будут нарастать не колебательно, а монотон-

---

* Обычно в теории горения имеют место такие значения E и $T_г$, что $2 \leqslant z \leqslant 15$.

но. В частности при $k = 0$ и $\alpha_0 = 0$ уравнение (6.11.24) превращается в кубическое. Зависимость $\mathrm{Le} = \mathrm{Le}_1^*(z, k)$ можно получить с помощью формул Кардано:

$$\frac{1}{9}\left(\alpha_2 - \frac{\alpha_2^3}{3}\right)^3 + \frac{1}{4}\left[2\left(\frac{\alpha_2}{3}\right)^2 - \frac{\alpha_2\,\alpha_3}{3} + \alpha_1\right]^2 = 0. \qquad (6.11.26)$$

Уравнение (6.11.26) решалось численно при $k = 0$ и различных значениях Le относительно z. На **рис. 6.11.1** пунктирной кривой изображен характерный график функции $\mathrm{Le} = \mathrm{Le}_1^*(z, k)$.

Определим теперь область ДТН-2 в плоскости Le, z. С этой целью проанализируем, когда уравнение (6.11.23) имеет нулевой корень $X = 0$. Если $k = 0$, то границы устойчивости, соответствующей $X = 0$, нет, так как уравнение (6.11.23) имеет в этом случае корень $X = 0$, при любых значениях Le и z. Если же $k \neq 0$, то уравнение (6.11.23) имеет корень $X = 0$ при выполнении соотношения

$$z = z_*(\mathrm{Le}, k) = \frac{\sqrt{1+k^2}\,(\sqrt{1+k^2\,\mathrm{Le}^2} - 1)}{\sqrt{1+k^2\,\mathrm{Le}^2} - \mathrm{Le}\,\sqrt{1+k^2} + \mathrm{Le} - 1}. \qquad (6.11.27)$$

Для любого k это соотношение определяет в плоскости Le, z единственную монотонную кривую $\mathrm{Le} = \mathrm{Le}_2(z, k)$. Единственность и монотонность этой кривой следует из того, что $dz_*/d\mathrm{Le} < 0$. Кривая $\mathrm{Le} = \mathrm{Le}_2(z, k)$ расположена в области $\mathrm{Le} > 1$, так как при любых $z < \infty$ имеем очевидное неравенство $\mathrm{Le}_2(z, k) < \mathrm{Le}_2(\infty, k) = 1$, вытекающее из анализа (6.11.27). Часть плоскости Le, z над кривой $\mathrm{Le} = \mathrm{Le}_2(z, k)$ назовем *областью ДТН-2*.

Из способа определения границы этой области следует, что область ДТН-2 соответствует монотонной неустойчивости ламинарных пламен, которая характеризуется монотонным (экспоненциальным) ростом первоначально малых возмущений. При $k = 0$ для любых z и Le имеем $Q(x, z, \mathrm{Le}, 0) = 0$, а $dQ/dX > 0$ при $\mathrm{Le} > 1$ и $X \geqslant 0$. Поэтому при $k = 0$ положительные корни уравнения (6.11.23) не имеют места. Если $k \neq 0$, то при переходе с ростом z ($\mathrm{Le} > 1$ фиксировано) через кривую $\mathrm{Le} = \mathrm{Le}_2(z, k)$ возникает положительный действительный корень $X > 0$. В частности, при $k = 1$, $\mathrm{Le} = 2$, $z = 4{,}4$ получаем $X = 0{,}01$. Для некоторой окрестности кривой $\mathrm{Le} = \mathrm{Le}_2(z, k)$ существование корня $X > 0$ при $z > z_*$ следует из теоремы о существовании неявной функции $X = X(z, \mathrm{Le}, k)$, которая определяется уравнением (6.11.23) и удовлетворяет условиям

$$X(z_*, \mathrm{Le}, k) = 0, \quad X'_z = -Q'_z/Q'_X, \qquad (6.11.28)$$

где $Q'_X|_{X \geqslant 0} > 0$, $Q'_z|_{z \geqslant z_*} < 0$ ($Q'_z|_{z \to \infty} = 0$).
При $k = 0$ из (6.11.27) получаем более простые соотношения:

$$z = \mathrm{Le}/(\mathrm{Le} - 1) \text{ или } \mathrm{Le} = z/(z - 1). \qquad (6.11.29)$$

Так как $k > 0$, а число Льюиса — Семенова в связи с вышеизложенным меняется в пределах $1 < \mathrm{Le} < \infty$, то легко видеть, что

$$z_*(\mathrm{Le}, k) > z_*(\infty, k) = \frac{k\sqrt{1+k^2}}{1+k-\sqrt{1+k^2}} > 1$$

и с ростом волнового числа k имеем

$$\lim_{k \to \infty} z_*(\infty, k) = \infty.$$

Таким образом, с ростом k кривые $\mathrm{Le} = \mathrm{Le}_2(z, k)$ сдвигаются вправо и покидают область физически реальных значений величины z ($2 \leqslant z \leqslant 15$). В частности, при $k \geqslant 4$ имеем $z_* > 18{,}8$. Иными словами, коротковолновые возмущения, для которых $k \gg 1$ (например, $k \geqslant 4$), не опасны для реальных пламен с точки зрения ДТН-2.

Из анализа соотношений (6.11.29) следует, что положительный корень X, появившийся при переходе через границу устойчивости $\mathrm{Le} = \mathrm{Le}_2(z, k)$, по мере удаления от этой границы с ростом z монотонно возрастает в области своего существования. Для любого положительного корня справедлива оценка

$$X \leqslant X_*(k) \equiv \frac{2k}{1+k^2}, \qquad (6.11.30)$$

где X_* — функция, определяемая уравнением $Q'_z = 0$, а знак равенства достигается только при $z \to \infty$.

Из неравенства (6.11.30) вытекает следующая оценка для действительных положительных корней уравнения (6.11.23) в области $\mathrm{Le} > \mathrm{Le}_2(z, k)$:

$$\varphi \leqslant k\omega. \qquad (6.11.31)$$

С помощью (6.11.31) можно оценить скорость монотонного возрастания возмущения в области ДТН-2.

Результаты этих исследований изображены на **рис. 6.11.1.** Область *III* представляет собой зону ДТН-2. Кривые *6* и *7* являются графиками функции $\mathrm{Le} = \mathrm{Le}_2(z, k)$ при $k \ll 1$ и $k = 1$ соответственно. Зона *II* представляет собой область устойчивости ламинарных пламен (она заштрихована).

При $\mathrm{Le} = 0$ (горение конденсированных веществ) зона ДТН-1 вырождается в луч $z > 2 + \sqrt{5}$. На этом же рисунке наряду с зонами устойчивости и неустойчивости определена область $0 < z < 2$ в плоскости Le, z, где вообще не имеет смысла анализировать вопрос об устойчивости, так как при $z < 2$ краевая задача для определения нормальной скорости горения (см. § 6.10) становится некорректной: в этом случае уже нельзя пренебрегать тепловыделением при начальной температуре.

Для реальных пламен фронт пламени имеет конечную толщину, а сам процесс распространения фронта пламени определяется нелинейными уравнениями в частных производных. Поэтому представляют интерес результаты числового анализа нестационарного распространения пламени, которые позволяют оценить степень достоверности результатов, полученных методом малых возмущений, и выяснить характер поведения возмущений с ростом времени. С этой целью рассмотрим распространение фронта пламени в полубесконечном цилиндре радиуса r_0. Так же как и в § 6.8, предполагается, что начальная температура горючей смеси равна $T_н$, а некаталитический торец циллиндра в момент времени $t = 0$ мгновенно нагревается до температуры $T_0 \approx \approx T_г$, которая при $t > 0$ делается постоянной. Будем предполагать, что имеет место реакция первого порядка и справедливы четвертое и пятое допущения, сформулированные в начале этого параграфа. Определим условия, при которых возможно устойчивое и неустойчивое распространение фронта пламени.

Решение поставленной задачи сводится к решению уравнений (6.8.1), (6.8.2) с учетом следующих начальных и граничных условий:

$$\theta|_{\tau=0} = -\theta_н;\ \eta|_{\tau=0} = 0,\ \left.\frac{\partial\theta}{\partial y}\right|_{y=0} = 0;\ \left.\frac{\partial\eta}{\partial y}\right|_{y=0} = 0; \tag{6.11.32}$$

$$\left[a_0\frac{\partial\theta}{\partial y} + (1-a_0)\,\theta\right]\Big|_{y=1} = (a_0 - 1)\,\theta_н;\ \left.\frac{\partial\eta}{\partial y}\right|_{y=1} = 0; \tag{6.11.33}$$

$$\theta|_{x=0} = 0;\ \left.\frac{\partial\eta}{\partial x}\right|_{x=0} = 0;\ \left.\frac{\partial\theta}{\partial x}\right|_{x\to\infty} = 0;\ \left.\frac{\partial\eta}{\partial x}\right|_{x\to\infty} = 0. \tag{6.11.34}$$

Здесь $a_0 = 0$ или 1, а остальные обозначения введены в § 6.6—6.8.

При $a_0 = 1$ на боковой поверхности цилиндра отсутствует теплообмен с внешней средой, а при $a_0 = 0$ на ней поддерживается постоянная температура $\theta = -\theta_н$.

При рассмотрении режимов горения в качестве характерной температуры T_* удобно выбирать адиабатную температуру горения $T_г$. В этом случае количество определяющих критериев уменьшается, так как справедливы следующие соотношения:

$$\gamma = 1/\theta_н;\ \beta = (1 - k_г)\,\theta_н;\ k_г = T_н/T_г. \qquad (6.11.35)$$

При $\delta \to \infty$ (см. уравнения (6.8.1), (6.8.2)) из данной постановки задачи при определенных выше допущениях как частный случай следует задача о зажигании горючей смеси накаленной поверхностью и одномерном распространении фронта пламени (см. § 6.10).

Поставленная выше задача решалась с помощью итерационно-интерполяционного метода [49] и метода расщепления [50].

На **рис. 6.11.2**, *а*, *б* показано изменение скорости горения и максимальной температуры газа с ростом времени при $\delta \to \infty$, $\theta_н = 8$ при значениях $L = 0{,}07,\ 0{,}15,\ 0{,}25$ (кривые *1—3* на **рис. 6.11.2**, *а* и кривые *1*, *2* на **рис. 6.11.2**, *б* соответственно). Анализ этих кривых показывает, что с ростом числа Льюиса — Семенова (по мере приближения к зоне устойчивости) амплитуда колебаний безразмерных скорости горения и максимальной температуры θ_m и их частота уменьшаются. Максимумы кривых $\omega(\tau)$ и $\theta_m(\tau)$ соответствуют почти одному и тому же моменту времени. Поскольку точка с координатами $Le = 0{,}07$, $z = 4$ принадлежит области ДТН-1, полученные результаты позволяют считать, что для реакционноспособных смесей, параметры которых принадлежат области ДТН-1, характерен автоколебательный режим горения.

Из анализа кривых **рис. 6.11.2**, *б* следует, что причиной автоколебательного режима горения является наличие двух четко выраженных стадий процесса: «медленной» стадии прогрева с характерным временем t_e и «быстрой» стадии химической реакции с характерным временем t_p. В результате того, что

$$t_p \ll t_e, \qquad (6.11.36)$$

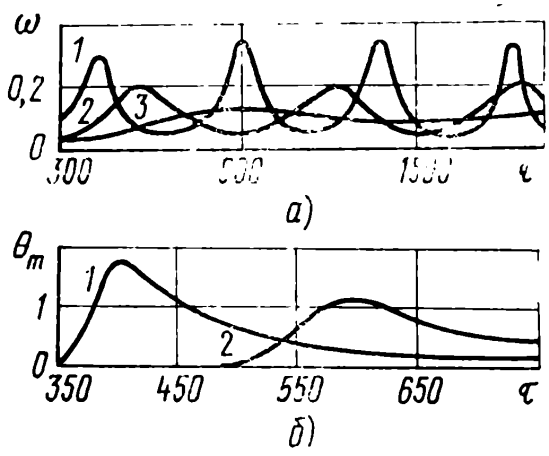


Рис. 6.11.2. Зависимости скорости горения ω (*а*) и максимальной безразмерной температуры горения θ_m (*б*) от времени τ

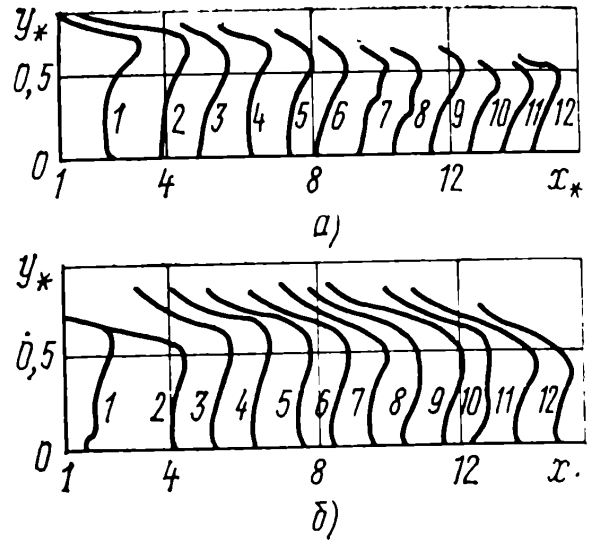


Рис. 6.11.3. Последовательные положения фронта горения

образуется избыток энтальпии во фронте времени, что подтверждает представления Льюиса и Эльбе о связи неустойчивости горения с избытком энтальпии.

Как показали расчеты для параметров, соответствующих зоне неустойчивости *1* (см. **рис. 6.11.1**), с ростом $\theta_н$ амплитуды и периоды колебаний безразмерных скорости и максимальной температуры возрастают. Этот эффект объясняется тем, что с ростом $\theta_н$ время прогрева очередной порции горючей смеси возрастает.

При $\theta_н < 4$ сказывается тепловыделение при $T = T_н$ и процесс начинает терять автоколебательный характер. В этом случае, строго говоря, уже нельзя говорить о распространении фронта горения, поскольку его толщина сильно увеличивается (фронт размазывается).

При $\mathrm{Le} = 1$, $\delta \to \infty$ и $\theta_н > 4$ реализуется режим равномерного распространения фронта пламени, а температура за фронтом соответствует адиабатной температуре горения. При $\delta \to \infty$ и $\mathrm{Le} > 1$ термокинетические колебания отсутствуют, а температура за фронтом пламени превышает адиабатную температуру горения (наблюдается избыток энтальпии за фронтом горения). Этот результат согласуется с данными аналитического исследования, в рамках которого показано, что при $k = 0$ ДТН-2 не имеет места.

Таким образом, несмотря на то что при $\mathrm{Le} > 1$ появляется избыток энтальпии за одномерным фронтом горения, термокинетических колебаний не происходит, так как в этом случае не выполняется условие (6.11.36).

Таблица 6.11.1

x_*; y_*	θ	x_*; y_*	θ	x_*; y_*	θ
8,2; 0,6	1	7,8; 0,1	0,66	11,6; 0,3	0,87
8,6; 0,5	0,91	7,8; 0	0,66	11,2; 0,2	0,79
8,2; 0,4	0,77	9,6; 0,6	0,83	11,2; 0,1	0,74
7,8; 0,3	0,69	11,5; 0,5	1,02	11,2; 0	0,73
7,8; 0,2	0,67	12,0; 0,4	0,97		

Интересно, что при учете конечности толщины фронта пламени зона неустойчивости ДТН-1 в плоскости Le, z расширяется. На **рис. 6.11.1** нанесены точки, соответствующие переходу «раскачивающихся»* колебаний в затухающие. С ростом $\theta_н$ толщина фронта горения уменьшается и точки, полученные расчетным путем, приближаются к кривой $\mathrm{Le} = \mathrm{Le}_1(z, k)$, полученной с помощью метода малых возмущений для бесконечно тонкого фронта пламени.

При математическом моделировании двумерного нестационарного горения фиксировались поля температур и глубины превращения, поверхность фронта горения и скорость горения в различные моменты времени. Координаты точек поверхности горения определялись из условия

$$\eta(x_*, y_*, \tau) = 0{,}95. \qquad (6.11.37)$$

На **рис. 6.11.3**, *а*, *б* показаны последовательные положения фронта пламени в моменты $\tau = 105, 120, 135, 150, 165, 180, 195, 210, 225, 240, 255, 270$ (соответственно кривые *1* — *12*) для $\theta_н = 8$, $\delta = 5000$, $\mathrm{Le} = 2$ при $a_0 = 0$ (**рис. 6.11.3**, *а*) и $a_0 = 1$ (**рис. 6.11.3**, *б*). Из анализа кривых, представленных на этих рисунках, следует, что фронт пламени искривляется как при наличии теплоотдачи в стенку цилиндра ($a_0 = 0$, рис. 6.11.3, *а*), так и при ее отсутствии ($a_0 = 1$, **рис. 6.11.3**, *б*). Следует отметить, что скорости горения на оси трубы для этих двух случаев практически не различаются, но вблизи холодной стенки существует «мертвое» пространство, где фронт пламени не распространяется.

В табл. 6.11.1 представлены координаты фронта пламени и соответствующие им значения безразмерной температуры

* При достаточно больших значениях τ амплитуда таких колебаний становится постоянной и возникает автоколебательный процесс распространения пламени.

при $\theta_н = 8$, $\delta = 5000$, $a_0 = 0$, $\mathrm{Le} = 2$ для двух моментов времени: $\tau = 180$ и $\tau = 270$. Из анализа данных этой таблицы следует, что температура во фронте пламени превышает адиабатную температуру горения, причем на выпуклых участках она выше, чем на вогнутых или плоских участках фронта пламени. Аналогичный эффект наблюдается и при отсутствии тепловых потерь в стенку трубы ($a_0 = 1$).

Таким образом, в данном случае реализуется тот тип диффузионно-тепловой неустойчивости пламен, который был предсказан в работе Я. Б. Зельдовича [54]. Так как точка $\mathrm{Le} = 2$, $z = 4$ принадлежит области ДТН-2 (см. **рис. 6.11.1**), то неустойчивость, предсказанную в той работе, следует отождествлять с монотонной неустойчивостью.

Обращает на себя внимание неупорядоченность чередования выпуклостей и вогнутостей фронта пламени, что объясняется характером возмущений, которые не задавались, а возникали при числовом решении вследствие того, что соответствующая разностная схема аппроксимирует решаемую краевую задачу с погрешностью $0(\Delta\tau;\ h_1^2;\ h_2^2)$, где $\Delta\tau$, h_1 и h_2 — шаги разностной сетки по времени и пространственным переменным.

Полученные результаты подтверждают прогноз, сделанный в § 5.4 на основании анализа размерностей, относительно возможности существенно нестационарных процессов в газовой фазе при выполнении неравенства (5.4.3) (в нашем случае оно имеет вид (6.11.36)*).

§ 6.12. Классификация стационарных явлений распространения фронта экзотермических реакций по Карману и определение нормальной скорости горения

Рассмотрим волну горения, движущуюся в горючей смеси газов справа налево со скоростью $u_n = \mathrm{const}$. Если среда движется навстречу пламени со скоростью $u = u_n$, то мы должны получить неподвижный в пространстве фронт горения. В системе координат, связанной с фронтом пламени, структуру волны горения описывают следующие уравнения:

---

* Из условия (6.11.36) с помощью теории размерностей и соотношений, характеризующих структуру стационарного фронта пламени, можно получить необходимое условие термокинетических колебаний при горении в виде неравенства $\mathrm{Le} < 1$ (см. [4, 27]).

$$\frac{d}{dr}(\rho u)=0, \tag{6.12.1}$$

$$\rho u\frac{dc_\alpha}{dr}-R_\alpha-\frac{d}{dr}J_\alpha;\ \alpha-1,\ldots,\mu-1;\ \sum_{\alpha=1}^{\mu}c_\alpha-1; \tag{6.12.2}$$

$$\rho u\frac{du}{dr}=-\frac{dp}{dr}+\frac{d}{dr}\left(\frac{4}{3}\eta\frac{du}{dr}\right); \tag{6.12.3}$$

$$\rho c_p u\frac{dT}{dr}=u\frac{dp}{dr}+\frac{4}{3}\eta\left(\frac{du}{dr}\right)^2+\frac{d}{dr}\left(\lambda\frac{dT}{dr}\right)- \tag{6.12.4}$$

$$-\frac{dT}{dr}\sum_{\alpha=1}^{\mu}c_{p\alpha}J_\alpha+\sum_{k=1}^{N_r}q_k R_k;$$

$$\frac{dx_\alpha}{dr}+(x_\alpha-c_\alpha)\frac{d}{dr}(\ln p)=\sum_{\beta=1}^{\mu}\frac{x_\alpha x_\beta}{\rho D_{\alpha\beta}}\left(\frac{J_\alpha}{c_\alpha}-\frac{J_\beta}{c_\beta}\right),\ \alpha=$$

$$=1,2\ldots\mu-1; \tag{6.12.5}$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu}J_\alpha=0;\ p=\rho RT\sum_{\alpha=1}^{\mu}(c_\alpha/M_\alpha). \tag{6.12.6}$$

Эта система уравнений следует как частный случай из общей системы одномерных уравнений (6.1.1) — (6.1.8) при условии, что процесс стационарен, показатель формы $m=0$, термодиффузия и массовые силы отсутствуют.

Заметим, что уравнение сохранения энергии (6.12.4) можно записать и в виде

$$\rho u\frac{dh}{dr}=u\frac{dp}{dr}+\frac{4}{3}\eta\left(\frac{du}{dr}\right)^2+\frac{d}{dr}\left(\lambda\frac{dT}{dr}\right)-$$

$$-\frac{d}{dr}\left(\sum_{\alpha=1}^{\mu}h_\alpha J_\alpha\right), \tag{6.12.7}$$

преставляющем собой частный случай уравнения сохранения энергии в форме (5.1.14). Из уравнения (6.12.1) следует, что

$$\rho u=\dot{m}_\infty=\text{const}, \tag{6.12.8}$$

т.е. *поток массы через площадку единичной площади любого поперечного сечения остается постоянным.*

Преобразуем сумму двух членов уравнения (6.12.2):

$$\rho u\frac{dc_\alpha}{dr}+\frac{dJ_\alpha}{dr}=\frac{d}{dr}(\dot{m}_\infty c_\alpha+J_\alpha)=$$

$$= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \rho u c_\alpha \left(1 + \frac{V_\alpha}{u}\right). \qquad (6.12.9)$$

Введем величину $\varepsilon_\alpha = c_\alpha (1 + V_\alpha/u)$, представляющую собой долю общего потока массы, связанную с α-компонентом. Из определения ε_α следует, что

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} \varepsilon_\alpha = 1. \qquad (6.12.10)$$

С учетом (6.12.9) и определения ε_α вместо (6.12.2) получаем

$$\dot{m}_\infty \frac{\mathrm{d}\varepsilon_\alpha}{\mathrm{d}r} = R_\alpha;\ \alpha = 1,\ldots,\mu-1, \quad \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_\alpha = 1. \qquad (6.12.11)$$

Легко видеть, что

$$J_\alpha = \dot{m}_\infty (\varepsilon_\alpha - c_\alpha). \qquad (6.12.12)$$

С учетом (6.12.12) соотношение Стефана — Максвелла (6.12.5) принимает вид

$$\frac{\mathrm{d}x_\alpha}{\mathrm{d}r} + (x_\alpha - c_\alpha) \frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}r} = \frac{1}{W} \sum_{\beta=1}^{\mu} \frac{1}{D_{\alpha\beta}} \times$$

$$\times \left(\frac{\varepsilon_\alpha x_\beta}{M_\alpha} - \frac{\varepsilon_\beta x_\alpha}{M_\beta}\right) \alpha = 1,\ldots,\mu-1, \qquad (6.12.13)$$

где $W = \rho \sum_{j=1}^{\mu} (c_j/M_j)$ — общее число молей в единичном объеме.

Уравнение сохранения импульса (6.12.3) с учетом того, что $\dot{m} = \mathrm{const}$, удается один раз проинтегрировать:

$$p + \rho u^2 - \frac{4}{3} \eta \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r} = \mathrm{const}. \qquad (6.12.14)$$

Для дальнейшего изложения введем **критерий Дамкеллера,** так же как это сделано Карманом [56]:

$$\mathrm{Dam} = t_{\text{мех}}/t_{\text{хим}}, \qquad (6.12.15)$$

а также *характерное механическое время*

$$t_{\text{мех}} = \frac{\lambda_0}{p_0 c_{p0} a_0^2} = \frac{\eta_0}{\rho_0 \mathrm{Pr}\, \gamma_0};\ \gamma_0 = \frac{c_{p0}}{c_{V0}}, \qquad (6.12.16)$$

где индекс «0» приписывается характерным величинам. При выводе формулы (6.12.16) использовались соотношения, вытекающие из элементарной кинетической теории, и выражение для скорости звука в идеальном газе $a_0^2 = \gamma p_0/\rho_0$.

Из определения $t_{\text{мех}}$ следует, что величина $t_{\text{мех}}^{-1}$ с точностью до порядка величин представляет собой частоту соударений молекул, не приводящих к химической реакции (частоту упругих соударений).

В качестве $t_{\text{хим}}$ можно выбирать, например, полупериод химического превращения, т. е. время, в течение которого количество исходного вещества уменьшается, вдвое, а $t_{\text{хим}}^{-1}$ представляет собой частоту неупругих соударений.

Если $\text{Dam} \gg 1$, то реакция считается быстрой, а если $\text{Dam} \ll 1$, то, наоборот, медленной. Во втором случае частота упругих соударений значительно больше частоты неупругих столкновений частиц.

Приведем уравнение (6.12.14) к безразмерному виду:

$$\bar{p} + \bar{\rho}\gamma_0 \,\text{Ma}^2\, \bar{u}^2 + \frac{4}{3}\,\text{Dam}\,\text{Pr}\,\gamma_0\,\bar{\eta}\,\frac{\overline{du}}{d\bar{r}} = \text{const}, \quad (6.12.17)$$

где черта сверху означает, что величина безразмерная, характерная длина $l_0 = u_0 t_{\text{хим}}$, а $\text{Ma} = u_0/a_0$ — число Маха.

Если $\text{Dam} \ll 1$, то при $\text{Ma}^2 \ll 1$ из (6.12.17) заключаем, что $\bar{p} = \text{const}$, а значит, и

$$p = \text{const}. \quad (6.12.18)$$

Наоборот, при $\text{Ma} \geqslant 1$ давление не является постоянным и изменяется в основном в соответствии с законом сохранения импульса для стационарных течений невязкого газа:

$$p + \rho u^2 = \text{const}. \quad (6.12.19)$$

Приведем к безразмерному виду уравнение сохранения энергии. С этой целью вначале выразим J_α в (6.12.7) через ε_α, в результате чего уравнение сохранения энергии примет более простой вид:

$$\dot{m}_\infty \frac{d}{dr}\left(\sum_{\alpha=1}^{\mu} h_\alpha \varepsilon_\alpha\right) = u\frac{dp}{dr} + \frac{d}{dr}\left(\lambda \frac{dT}{dr}\right) + \frac{4}{3}\eta\left(\frac{du}{dr}\right)^2. \quad (6.12.20)$$

Приводя это уравнение к безразмерному виду, получаем

$$\dot{\bar{m}}_\infty \frac{d}{d\bar{r}}\left(\sum_{\alpha=1}^{\mu} \bar{h}_\alpha \varepsilon_\alpha\right) = \gamma_0^{-1}(\gamma_0 - 1)\bar{u}\frac{\overline{dp}}{dr} +$$

$$+ \frac{Dam}{Ma^2}\frac{\overline{d}}{dr}\left(\lambda \frac{dT}{dr}\right) + (\gamma_0 - 1)Pr\, Dam\, \bar{\eta}\left(\frac{\overline{du}}{dr}\right)^2. \quad (6.12.21)$$

Если $Ma^2 \ll 1$ и $Dam \ll 1$, то из (6.12.17) следует, что $dp//dr \approx 0$. Оставляя наибольшие по порядку члены уравнения, получаем более простое уравнение

$$\dot{m}_\infty \frac{d}{dr}\left(\sum_{\alpha=1}^{\mu} \bar{h}_\alpha \varepsilon_\alpha\right) = \frac{Dam}{Ma^2}\frac{d}{d\bar{r}}\left(\bar{\lambda}\frac{d\bar{T}}{dr}\right), \quad (6.12.22)$$

или в размерном виде

$$\dot{\bar{m}}_\infty \frac{d}{dr}\left(\sum_{\alpha=1}^{\mu} h_\alpha \varepsilon_\alpha\right) = \frac{d}{dr}\left(\lambda \frac{dT}{dr}\right). \quad (6.12.23)$$

Таким образом, изменение энергии в единичном объеме обусловлено в данном случае притоком теплоты из-за молекулярной диффузии, теплопроводности и тепловыделения вследствие химических реакций. Если $Ma^2 \geqslant 1$ и $Dam \ll 1$, то из (6.12.21), удерживая наибольшие по порядку члены, находим

$$\dot{\bar{m}}_\infty \frac{d}{d\bar{r}}\left(\sum_{\alpha=1}^{\mu} \bar{h}_\alpha \varepsilon_\alpha\right) = \bar{u}(\gamma_0 - 1)\frac{\overline{dp}}{d\bar{r}}, \quad (6.12.24)$$

или в размерном виде

$$\dot{m}_\infty \frac{d}{dr}\left(\sum_{\alpha=1}^{\mu} h_\alpha \varepsilon_\alpha\right) = u\frac{dp}{dr}. \quad (6.12.25)$$

Таким образом, во втором случае изменение энергии в единичном объеме сбусловлено изменением давления (работа сжатия) и притоком теплоты вследствие химических реакций.

Вышеизложенное показывает, что имеют место два существенно различающихся процесса стационарного распространения фронта пламени экзотермических реакций.

1) распространение фронта экзотермических реакций с малой дозвуковой скоростью относительно свежей массы вследствие передачи в свежую смесь энергии путем молеку-

лярной теплопроводности и диффузии (*нормальное распространение* фронта пламени);

2) распространение фронта пламени экзотермических реакций со сверхзвуковой скоростью относительно свежей смеси вследствие повышения давления в ней за счет тепловыделения от реакций (*детонация*).

Исследованию детонации посвящена обширная литература (см., например, [10, 54, 57, 58]). Поэтому вопрос о детонации в рамках данной книги не рассматривается.

Общепринятой теорией нормального распространения фронта пламени в реагирующих газах считается **теория Зельдовича — Франк-Каменецкого.**

Для математического анализа явления стационарного распространения фронта пламени необходимо использовать уравнения (6.12.8), (6.12. 10), (6.12.11), (6.12.13), (6.12.23) и условие $p = \text{const}$. Следует отметить, что в силу этого допущения бародиффузия не учитывается и уравнения (6.12.13) упрощаются:

$$\frac{dx_\alpha}{dr} = \frac{1}{W}\sum_{\beta=1}^{\mu}\frac{1}{D_{\alpha\beta}}\left(\frac{\varepsilon_\alpha x_\beta}{M_\alpha} - \frac{\varepsilon_\beta x_\alpha}{M_\beta}\right),$$

$$\alpha = 1,\ldots,\mu-1,\quad \sum_{\alpha=1}^{\mu} x_\alpha = 1. \qquad (6.12.26)$$

Уравнение (6.12.23) удается один раз проинтегрировать:

$$\dot{m}_\infty \sum_{\alpha=1}^{\mu} h_\alpha \varepsilon_\alpha - \lambda\frac{dT}{dr} = \text{const}. \qquad (6.12.27)$$

Для определенности будем считать, что фронт химических превращений распространяется по неподвижной горючей смеси справа налево (обратная волна горения). Тогда для стационарности основной системы уравнений необходимо, чтобы система отсчета двигалась вместе с фронтом горения.

В результате горения исходное газообразное вещество превращается в газообразные продукты реакции, температура которых равна равновесной температуре горения, а компонентный состав определяется условиями химического равновесия, которые реализуются при $r \to \infty$. Так как в условиях химического равновесия $dT/dr = 0$, то, определяя правую часть (6.12.27) при $r \to \infty$ вместо (6.12.27), имеем

$$\dot{m}_\infty \sum_{\alpha=1}^{\mu} h_\alpha \varepsilon_\alpha - \lambda\frac{dT}{dr} = \dot{m}_\infty \sum_{\alpha=1}^{\mu} h_{\alpha\infty}\varepsilon_{\alpha\infty}, \qquad (6.12.28)$$

где индексом ∞ помечены равновесные величины. Как следует из результатов гл. 2,

$$h_\alpha = h_{\alpha 0} + \int_{T_н}^{T} c_{p\alpha}\, dT, \qquad (6.12.29)$$

где $h_{\alpha 0}$ — энтальпия образования α-компонента.

Если предположить, что теплоемкости компонентов не зависят от T, то уравнение (6.12.28) упрощается и принимает вид

$$\frac{dT}{dr} = \frac{\dot{m}_\infty c_p}{\lambda} \sum_{\alpha=1}^{\mu} \{h_{\alpha 0}(\varepsilon_\alpha - \varepsilon_{\alpha\infty}) + c_{p\alpha}[(T - T_н)\varepsilon_\alpha - (T_\infty - T_н)\varepsilon_{\alpha\infty}]\}. \qquad (6.12.30)$$

Вводя в качестве независимой переменной безразмерную температуру $\bar{\theta} = T/T_\infty$, окончательно получаем систему дифференциальных уравнений

$$\frac{d\varepsilon_\alpha}{d\bar{\theta}} = \frac{\lambda}{\dot{m}_\infty^2} \times$$

$$\times \frac{R_\alpha}{\sum_{\alpha=1}^{\mu} \left\{ \frac{h_{\alpha 0}}{T_\infty}(\varepsilon_\alpha - \varepsilon_{\alpha\infty}) + c_{p\alpha}[\varepsilon_\alpha(\theta - \theta_н) - \varepsilon_{\alpha\infty}(1 - \theta_н)] \right\}} \qquad (6.12.31)$$

$$\alpha = 1, \ldots, \mu - 1;$$

$$\frac{dx_\alpha}{d\bar{\theta}} = \frac{\lambda RT}{p} \times$$

$$\times \frac{\sum_{k=1}^{\mu} D_{\alpha k}^{-1}(x_\alpha \varepsilon_k / M_k - x_k \varepsilon_\alpha / M_\alpha)}{\sum_{\alpha=1}^{\mu} \left\{ \frac{h_{\alpha 0}}{T_\infty}(\varepsilon_\alpha - \varepsilon_{\alpha\infty}) + c_{p\alpha}[\varepsilon_\alpha(\theta - \theta_н) - \varepsilon_{\alpha\infty}(1 - \bar{\theta}_н)] \right\}} \qquad (6.12.32)$$

$$\alpha = 1, \ldots, \mu - 1,$$

которая использовалась Т. Карманом для расчета массовой скорости горения. К уравнениям (6.12.31), (6.12.32) необхо-

димо добавить условия

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} \varepsilon_\alpha = 1; \quad \sum_{\alpha=1}^{\mu} x_\alpha = 1, \tag{6.12.33}$$

вытекающие из определения величин ε_α и c_α. При выводе уравнения (6.12.32) было учтено, что $W = RT/p$.

Выписанную выше систему дифференциальных уравнений необходимо решать при следующих граничных условиях:

$$\varepsilon_\alpha = \varepsilon_{\alpha н}; \; x_\alpha = x_{\alpha н} \text{ при } \bar{\theta} = \bar{\theta}_н = T_н/T_\infty;$$

$$\varepsilon_\alpha = \varepsilon_\infty; \; x_\alpha = x_{\alpha\infty} \text{ при } \bar{\theta} = 1. \tag{6.12.34}$$

Поскольку этим граничным условиям нельзя удовлетворить при произвольном $\dot{m}_\infty$, задача об определении массовой скорости сводится к определению собственного значения нелинейной краевой задачи (6.12.31) — (6.12.34) (роль собственного значения играет безразмерная массовая скорость горения). Как правило, считают, что скорости химических реакций равны нулю при $T = T_н$.

Для определения ε_∞, x_∞ и T_∞ необходимо решить систему трансцендентных уравнений, вытекающих из условий химического равновесия. Определив $\dot{m}_\infty$, ε_α и x_α, с помощью уравнения (6.12.30) можно найти поле температур.

Дадим теперь постановку и решение задачи об определении массовой скорости горения, следуя Зельдовичу и Франк-Каменецкому [46]. Воспользуемся предположением о том, что реагирующий газ — эффективная бинарная смесь. Тогда имеем

$$J_\alpha = -\rho D_\alpha \frac{dc_\alpha}{dr}. \tag{6.12.35}$$

Введем переменную Лагранжа

$$\psi = \int_0^r \frac{\rho}{\rho_\infty} dr$$

и сделаем допущение о том, что

$$\rho^2 D_\alpha = \rho_\infty^2 D_{\infty\alpha}; \quad \lambda\rho = \lambda_\infty \rho_\infty. \tag{6.11.36}$$

Тогда уравнения (6.12.2) и (6.12.4) принимают вид

$$\dot{m}_\infty \frac{dc_\alpha}{d\psi} = \rho_\infty D_{\infty\alpha} \frac{d^2 c_\alpha}{d\psi^2} + R_\alpha \frac{\rho_\infty}{\rho};$$

$$\alpha = 1, \ldots, \mu - 1, \quad \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_\alpha = 1; \tag{6.12.37}$$

$$m_\infty c_p \frac{dT}{d\psi} = \lambda_\infty \frac{d^2 T}{d\psi^2} + \frac{dT}{d\psi} \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_{p\alpha} \rho_\infty D_{\infty\alpha} \times$$

$$\times \frac{dc_\alpha}{d\psi} + \frac{\rho_\infty}{\rho} \sum_{k=1}^{N_r} q_k R_k. \tag{6.12.38}$$

При выводе уравнения (6.12.38) опущены в соответствии с предыдущим анализом члены, характеризующие работу сил давления и сил вязкости.

Если $c_{p\alpha} = c_p = \text{idem} = \text{const}$ и имеет место одна независимая гомогенная реакция, уравнение (6.12.38) становится проще:

$$\dot{m}_\infty c_p \frac{dT}{d\psi} = \lambda_\infty \frac{d^2 T}{d\psi^2} + \frac{\rho_\infty}{\rho} q_1 R_1. \tag{6.12.39}$$

Уравнения (6.12.37), (6.12.39) необходимо решать с учетом следующих граничных условий:

$$c_\alpha = c_{\alpha\infty}; \; T = T_\infty; \quad \frac{dc_\alpha}{d\psi} = \frac{dT}{d\psi} = 0 \text{ при } \psi = \infty; \tag{6.12.40}$$

$$c_\alpha = c_{\alpha н}; \; T = T_н; \; \frac{dT}{d\psi} = \frac{dc_\alpha}{d\psi} = 0 \text{ при } \psi = -\infty. \tag{6.12.41}$$

Предположим дополнительно, что горючая смесь состоит только из исходных продуктов и продуктов реакции, т. е. в реагирующей системе протекает реакция вида $A \to B$. Тогда из уравнений (6.12.37) остается только одно уравнение, причем $R_\alpha = -R_1$. Умножим это уравнение на q_1 и сложим почленно с уравнением (6.12.39). В результате получим

$$\dot{m}_\infty q_1 \frac{dc_1}{d\psi} + \dot{m}_\infty c_p \frac{dT}{d\psi} = \rho_\infty D_\infty q_1 \frac{d^2 c_1}{d\psi^2} +$$

$$+ \lambda_\infty \frac{d^2 T}{d\psi^2}. \tag{6.12.42}$$

Интегрируя (6.12.42) с учетом граничных условий (6.12.41), (6.12.42), находим

$$\dot{m}_\infty (q_1 c_1 + c_p T - \widehat{q_1} c_{1н} - c_p T_н) = \rho_\infty D_\infty \times$$

$$\times \left(q_1 \frac{dc_1}{d\psi} + \frac{\lambda_\infty}{\rho_\infty D_\infty c_p} c_p \frac{dT}{d\psi} \right). \qquad (6.12.43)$$

Если сделать упрощающее предположение $\lambda_\infty / (\rho_\infty c_p) = D_\infty$ и ввести функцию $\widehat{u} = c_p T + q_1 c_1$, то вместо (6.12.43) получим уравнение с соответствующим граничным условием, вытекающим из условия (6.12.40):

$$\rho_\infty D_\infty \frac{d\widehat{u}}{d\psi} - \dot{m}_\infty \widehat{u} = -\dot{m}_\infty \widehat{u}_н;$$

$$\widehat{u}(\infty) = q_1 c_{1\infty} + c_p T_\infty, \qquad (6.12.44)$$

где $\widehat{u}_н = q_1 c_{1н} + c_p T_н$.

Функция u представляет собой полную энергию единичной массы реакционноспособной смеси. Так как полная энергия горючей смеси сохраняется, то $\widehat{u}(\infty) = \widehat{u}_н$. Тогда $\widehat{u} = \widehat{u}_н$ является единственным решением уравнения (6.12.44), удовлетворяющим условию (6.12.44). Из условия $\widehat{u}(\infty) = \widehat{u}_н$ легко находим температуру горения $T_г = T_\infty$:

$$T_г = T_\infty = T_н + q_1 \frac{(c_{1н} - c_{1\infty})}{c_p}. \qquad (6.12.45)$$

Легко видеть, что и при любом значении ψ существует соотношение

$$c_p T + q_1 c_1 = \widehat{u}_н; \; c_1 = -\frac{c_p T}{q_1} + \frac{\widehat{u}_н}{q_1}. \qquad (6.12.46)$$

Формулы (6.12.46) имеют простой физический смысл: *полное теплосодержание единичной массы смеси для адиабатного горения при* $\mathrm{Le} = 1$ *сохраняет постоянное значение.*

Таким образом, вместо системы двух уравнений второго порядка достаточно решить одно уравнение сохранения энергии, которое для необратимой реакции первого порядка, следующей закону Аррениуса, имеет вид

$$\lambda_\infty \frac{d^2 T}{d\psi^2} - \dot{m}_\infty c_p \frac{dT}{d\psi} + \rho_\infty (\widehat{u}_н - c_p T) \times$$

$$\times \exp\left(-\frac{E}{RT} \right) = 0. \qquad (6.12.47)$$

Это уравнение необходимо решать с учетом следующих граничных условий:

$$T|_{\psi=-\infty}=T_{\text{н}};\ \left.\frac{dT}{d\psi}\right|_{\psi=-\infty}=0;\ T|_{\psi=\infty}=T_{\infty};$$

$$\left.\frac{dT}{d\psi}\right|_{\psi=\infty}=0. \qquad (6.12.48)$$

Для определения величины $\dot{m}_{\infty}$, которая, в сущности, является собственным значением нелинейной краевой задачи (6.12.47), (6.12.48), Зельдовичем и Франк-Каменецким предложен простой метод, основанный на физических соображениях. Обозначим Q интенсивность химических источников теплоты в уравнении (6.12.47). Если температура T достаточно мала, то в силу экспоненциальной зависимости Q от температуры этот член мал по сравнению с другими членами уравнения, характеризующими кондуктивный и конвективный перенос теплоты, и уравнение существенно упрощается:

$$\lambda_{\infty}\rho_{\infty}\frac{d^2T}{d\psi^2}-\dot{m}_{\infty}c_p\frac{dT}{d\psi}=0. \qquad (6.12.49)$$

Интегрируя (6.12.49) один раз с учетом двух первых граничных условий (6.12.48), находим

$$\left(\frac{dT}{d\psi}\right)_1=\frac{\dot{m}_{\infty}c_p(T-T_{\text{н}})}{\lambda_{\infty}\rho_{\infty}}. \qquad (6.12.50)$$

При $T\approx T_{\infty}$, наоборот, величина Q в силу экспоненциальной зависимости от температуры значительно больше величины $\dot{m}_{\infty}c_p dT/d\psi$, характеризующей конвективный перенос, и уравнение (6.12.47) также упрощается:

$$\lambda_{\infty}\rho_{\infty}\frac{d^2T}{d\psi^2}=-Q. \qquad (6.12.51)$$

Это уравнение не содержит явно переменной ψ, поэтому, вводя в качестве искомой функции $y=dT/d\psi$, а в качестве независимой переменной — T, удается понизить порядок уравнения:

$$\lambda_{\infty}\rho_{\infty}y\,dy=-Q\,dT. \qquad (6.12.52)$$

Интегрируя уравнение (6.12.52) с учетом двух последних граничных условий (6.12.48), находим

$$\left(\frac{dT}{d\psi}\right)_2=\sqrt{2\int_{T}^{T_{\infty}}\frac{Q\,dT}{\lambda_{\infty}\rho_{\infty}}}. \qquad (6.12.53)$$

Для определения $\dot{m}_\infty$ достаточно на границе между зонами приравнять производные:

$$\left(\frac{dT}{d\psi}\right)_1 = \left(\frac{dT}{d\psi}\right)_2. \qquad (6.12.54)$$

Положение этой границы принципиально неопределенно. Ввиду резкого возрастания Q с температурой основной вклад в значение интеграла от Q вносят значения этой величины при достаточно больших $T \approx T_\infty$, поэтому на границе между зонами с хорошей степенью точности можно считать, что

$$\left(\frac{dT}{d\psi}\right)_2 = \sqrt{2\int_{T_н}^{T_\infty} \frac{Q}{\lambda_\infty \rho_\infty} dT}; \qquad (6.12.55)$$

так как при низких значениях $T_н$ значение интеграла перестает зависеть от нижнего предела. По той же причине на границе зон

$$\left(\frac{dT}{d\psi}\right)_1 = \frac{\dot{m}_\infty c_p (T_\infty - T_н)}{\lambda_\infty \rho_\infty}. \qquad (6.12.56)$$

Используя условие сопряжения (6.12.54) и выражения (6.12.55), (6.12.56), находим **выражение для массовой скорости горения:**

$$\dot{m}_\infty = \frac{\lambda_\infty \rho_\infty}{c_p (T_\infty - T_н)} \sqrt{2\int_{T_н}^{T_\infty} \frac{Q}{\lambda_\infty \rho_\infty} dT}. \qquad (6.12.57)$$

В заключение отметим, что при сильном различии молекулярных масс компонентов необходимо корректно учитывать процессы переноса и теплофизические свойства реагентов. В этом случае нельзя игнорировать перенос энергии в ходе многокомпонентной диффузии, т. е. приближение $c_{p\alpha} = \text{idem}$ и $\mathrm{Le} = 1$ приводит к существенной погрешности (до 100%).

Глава 7. НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ФИЗИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ДИНАМИКИ И ТЕОРИИ ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ

§ 7.1. Основные понятия и определения. Система уравнений физической газовой динамики

При исследовании проблемы входа тел в плотные слои атмосферы, как правило, течение в окрестности обтекаемого тела разделяют на *невязкое* и *нетеплопроводное внешнее течение* и на *течение внутри пограничного слоя в непосредственной окрестности тела*. При этом предполагают, что изменение массы, импульса и энергии во внешнем течении происходит только вследствие конвекции и излучения. В то же время считают, что во внешнем течении может происходить изменение компонентного состава потока вследствие химических реакций, возбуждения внутренних степеней свободы, диссоциации и ионизации.

Внутри пограничного слоя изменение плотности, импульса и энергии происходит как вследствие конвекции и химических процессов, так и вследствие молекулярных процессов переноса, т. е. диффузии, теплопроводности. Для решения задачи о течении внутри пограничного слоя необходимо выставлять граничные условия на внешней границе пограничного слоя — их получают обычно решением задачи о внешнем невязком обтекании тела.

Таким образом, определение полей термодинамических величин для невязких течений газа с учетом химических реакций диссоциации и ионизации представляет собой весьма важную задачу. Аналогичные задачи возникают при исследовании высокоэнтальпийных течений газа в реактивных двигателях, при решении некоторых задач ядерной энергетики (диссоциирующие теплоносители) и химической технологии.

В сложившейся за последние годы новой области науки — физической газодинамике — обычно рассматривают течения нетеплопроводного, невязкого, но сжимаемого и химически реагирующего газа.

Подробное изложение основ физической газодинамики и аэродинамики дается в [61—64]. Из определения предмета физической газодинамики следует, что **классическая газо-**

динамика* представляет собой один из разделов физической газодинамики.

Основная система уравнений физической газодинамики, как следует из ее определения, вытекает из основной системы уравнений аэротермохимии (5.2.8) — (5.2.12) в случае $\mathrm{Re} \to \infty$, вследствие чего

$$|\operatorname{div} \rho_\alpha \mathbf{v}| \gg |\operatorname{div} \rho_\alpha \overline{\mathbf{V}}_\alpha|; \quad |\mathbf{v} \operatorname{grad} h| \gg |\operatorname{div} \operatorname{grad} \mathbf{q}|. \quad (7.1.1)$$

По определению,

$$\operatorname{div} \rho_\alpha \mathbf{v} = \lim_{V \to 0} \left[\int_\Sigma \rho_\alpha \mathbf{v} d\Sigma / V \right],$$

или приближенно

$$\operatorname{div} \rho_\alpha \mathbf{v} \approx \int_\Sigma \rho_\alpha \mathbf{v} d\Sigma / V, \quad (7.1.2)$$

где V — сколь угодно малый объем, а Σ — охватывающая его поверхность.

Имея в виду последнее равенство, заключаем, что перенос термодинамических параметров через поверхность Σ, ограничивающую любой сколь угодно малый объем, осуществляется при выполнении неравенств (7.1.1) только вследствие конвекции, а перенос молекулярных признаков через поверхность Σ вследствие диффузии, термодиффузии и тепловодности пренебрежимо мал.

Рассмотрим, например, уравнения сохранения отдельных компонентов, которые напишем в виде

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \operatorname{div} \rho_\alpha (\mathbf{v} + \overline{\mathbf{V}}_\alpha) = R_\alpha, \quad \alpha = 1, \ldots, \mu - 1. \quad (7.1.3)$$

С учетом соотношения (7.1.1) вместо уравнений (7.1.3) получаем

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \operatorname{div} \rho_\alpha \mathbf{v} = R_\alpha, \quad \alpha = 1, \ldots, \mu - 1. \quad (7.1.4)$$

Вводя массовую концентрацию c_α и используя уравнение неразрывности (5.1.2) для всей смеси в целом, из (7.1.4) после простых преобразований находим

---

* В классической газодинамике не учитываются излучение, возбуждение внутренних степеней свободы и химические реакции.

$$\rho \frac{dc_\alpha}{dt} = R_\alpha, \quad \alpha = 1, \ldots, \mu - 1, \quad \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_\alpha = 1. \qquad (7.1.5)$$

Опуская в системе уравнений (5.2.8) –(5.2.12) члены, характеризующие процессы молекулярного переноса, получаем **основную систему уравнений физической газодинамики:**

$$\left.\begin{aligned}
&\rho \frac{dc_\alpha}{dt} = R_\alpha; \ \alpha = 1, \ldots, \mu - 1; \ \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_\alpha = 1; \\
&\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0; \ \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\frac{1}{\rho} \operatorname{grad} p; \\
&\rho \frac{dh}{dt} = \frac{dp}{dt} - \operatorname{div} \mathbf{q}_R; \ \mathbf{q}_R = \int_0^\infty d\nu \int_{4\pi} L_\nu(\Omega)\, \Omega\, d\Omega, \\
&\frac{1}{c_\nu} \frac{\partial L_\nu}{\partial t} + \Omega \cdot \operatorname{grad} L_\nu = j_0 - k'_\nu L_\nu + \\
&\qquad + \beta_\nu \int L_\nu(\Omega)\, \gamma(\Omega, \Omega')\, d\Omega'; \\
&\qquad p = \rho RT/M.
\end{aligned}\right\} \qquad (7.1.6)$$

При выводе уравнения движения предполагалось, что массовая сила F значительно меньше сил инерции и давления. В связи с этим в уравнении сохранения энергии опущен также член, характеризующий работу объемных сил.

Если в качестве исходного уравнения энергии выбрать уравнение (5.1.12), то уравнение сохранения энергии в физической газовой динамике принимает вид

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = \frac{dp}{dt} - \sum_{\alpha=1}^{\mu} R_\alpha h_\alpha - \operatorname{div} \mathbf{q}_R; \ c_p = \Sigma c_{p\alpha} c_\alpha. \qquad (7.1.7)$$

Если ввести полную энтальпию $h + v^2/2$, то, преобразуя уравнения движения и энергии, в системе (7.1.6) получим уравнение энергии в виде

$$\rho \frac{d(h + v^2/2)}{dt} = \frac{\partial p}{\partial t} - \operatorname{div} \mathbf{q}_R. \qquad (7.1.8)$$

Система уравнений (7.1.6) в отсутствие членов, характеризующих излучение, является гиперболической системой уравнений первого порядка в частных производных.

Если течение газа установившееся, то тип системы определяется значением скорости. Если скорость v больше скорости звука, то получаем систему гиперболического типа. Если же скорость меньше скорости звука, то имеем систему эллиптического типа.

§ 7.2. Течение реагирующего газа в трубе постоянного сечения. Тепловой кризис

Рассмотрим одномерное стационарное сечение невязкого, нетеплопроводного, сжимаемого двухкомпонентного реагирующего газа в трубе постоянного сечения с притоком энергии за счет необратимой химической реакции типа $A \rightarrow B$. Систему координат помещаем таким образом, чтобы ось x была направлена по оси трубы.

Требуется выявить влияние на течение реагирующего газа притока теплоты за счет химической реакции. Интересно рассмотреть вопрос о переходе через критическую скорость звука в газовом потоке и выяснить условия, при которых этот переход возможен. Известно, что в сопле Лаваля переход через скорость звука достигается за счет геометрии сопла. Поток сначала разгоняется за счет сужения сопла, а затем, после достижения звуковой скорости, за счет расширения сопла достигается сверхзвуковая скорость. Такое сопло называют *геометрическим*, а достижение скорости звука в критическом сечении — *аэродинамическим кризисом*. Выясним, как влияет приток энергии за счет химических реакций на газовый поток в круглой трубе с постоянной площадью поперечного сечения, когда геометрия сопла не играет никакой роли, и как меняются основные физические величины, характеризующие поток, при переходе через скорость звука.

Математически задача сводится к решению системы обыкновенных дифференциальных уравнений, состоящей из уравнений неразрывности, движения, энергии, химической кинетики и уравнения состояния:

$$\frac{\mathrm{d}(\rho u)}{\mathrm{d}x} = 0; \tag{7.2.1}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(p + \rho u^2) = 0; \tag{7.2.2}$$

$$c_p \rho u \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} = u \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} + q k_0 \rho^n (1-\eta)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right); \tag{7.2.3}$$

$$\rho u \frac{d\eta}{dx} = k_0 \rho^n (1-\eta)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right); \qquad (7.2.4)$$

$$p = \frac{\rho RT}{M} = \rho R_g T, \qquad (7.2.5)$$

где η — концентрация продукта реакции, а массовая скорость химической реакции $R_1 = k_0 \rho^n (1-\eta)^n \exp(-E/RT)$.

Известны также скорость u_0, температура T_0, плотность ρ_0 и глубина превращения η_0 в некотором сечении трубы $x = 0$:

$$T = T_0;\ u = u_0;\ \rho = \rho_0,\ h = h_0. \qquad (7.2.6)$$

Допустим для простоты, что теплоемкость исходных продуктов, продуктов реакции и их молекулярные массы одинаковы, и проинтегрируем основную систему дифференциальных уравнений (7.2.1) — (7.2.5). Из уравнения (7.2.1) непосредственно следует

$$\rho u = \dot{m} = \text{const}, \qquad (7.2.7)$$

а из (7.2.2) получаем

$$p + \rho u^2 = i_0 = \text{const}. \qquad (7.2.8)$$

Здесь постоянные интегрирования $\dot{m}$ и i_0 определяются из начальных условий (7.2.6). Из уравнения (7.2.2) с учетом соотношения (7.2.7) получим

$$\frac{dp}{dx} = -\dot{m}\frac{du}{dx}. \qquad (7.2.9)$$

Тогда с учетом (7.2.7) и (7.2.9) уравнение (7.2.3) перепишем в виде

$$d\left(c_p T + \frac{u^2}{2}\right) = \frac{1}{\dot{m}} q k_0 \rho^n (1-\eta)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dx. \qquad (7.2.10)$$

Из уравнения химической кинетики (7.2.4) с использованием (7.2.7) находим

$$d\eta = \frac{1}{\dot{m}} k_0 \rho^n (1-\eta)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dx. \qquad (7.2.11)$$

Тогда из (7.2.11), применяя последнее выражение, получаем

$$d\left[c_p T\left(1 + \frac{\gamma-1}{2}\mathrm{Ma}^2\right)\right] = d(q\eta). \qquad (7.2.12)$$

Интегрируя это выражение, имеем

$$c_p T\left(1+\frac{\gamma-1}{2}\,\mathrm{Ma}^2\right)=q\eta+h_0=c_p T+\frac{u^2}{2}, \quad (7.2.13)$$

где h_0 — постоянная интегрирования, которая определяется из начального условия.

Найдем температуру T как функцию скорости u. Для этого в выражении (7.2.8) заменяем p из уравнения состояния и используем соотношение (7.2.7). В результате получаем

$$T=u\,(i_0-\dot{m}u)/(R_g\dot{m}). \quad (7.2.14)$$

Выразим η из (7.2.13) и учтем (7.2.14):

$$\eta=\frac{1}{q}\left[c_p\,\frac{u\,(i_0/\dot{m}-u)}{R_g}+\frac{u^2}{2}-h_0\right]. \quad (7.2.15)$$

Из (7.2.15) следует

$$\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}x}=\frac{1}{q}\left[\frac{c_p}{R_g}\left(\frac{i_0}{\dot{m}}-2u\right)+u\right]\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x}. \quad (7.2.16)$$

Тогда (7.2.12) примет вид

$$\left[\frac{c_p}{R_g}\left(\frac{i_0}{\dot{m}}-2u\right)+u\right]\mathrm{d}u=\frac{q}{\dot{m}}\,k_0\,\rho^n\,(1-\eta)^n\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}x.$$

Отсюда находим x как функцию скорости:

$$x=\int_{u_0}^{u}\frac{\dfrac{c_p}{R_g}\left(\dfrac{i_0}{\dot{m}}-2u\right)+u}{\dfrac{q}{\dot{m}}\,k_0\,\rho^n\,[1-\eta\,(u)]^n\exp\left[-\dfrac{E}{RT\,(u)}\right]}\,\mathrm{d}u. \quad (7.2.17)$$

Здесь $\eta\,(u)$ и $T\,(u)$ находят из формул (7.2.15) и (7.2.14).

Таким образом, после интегрирования системы дифференциальных уравнений (7.2.1) — (7.2.5) получаем замкнутую систему конечных уравнений для определения ρ, p, T, η в зависимости от x:

$$\left.\begin{gathered}
\rho u=\dot{m};\ p+\rho u^2=i_0;\\
\frac{u^2}{2}+\frac{\gamma}{\gamma-1}\,\frac{p}{\rho}-q\eta=h_0=\frac{u_0^2}{2}+\frac{\gamma}{\gamma-1}\,\frac{p_0}{\rho_0}-q\eta_0;\\
x=\int_{u_0}^{u}\frac{\dfrac{c_p}{R_g}\left(\dfrac{i_0}{\dot{m}}-2u\right)+u}{\dfrac{q}{\dot{m}}\,k_0\left(\dfrac{\dot{m}}{u}\right)^n[1-\eta\,(u)]^n\exp-\dfrac{E}{RT\,(u)}}\,\mathrm{d}u;\\
p=\rho R_g T,\ R_g=R/M.
\end{gathered}\right\} \quad (7.2.18)$$

Определим особенности течения с притоком теплоты за счет химических реакций. Найдем $u = u(q\eta)$ и исследуем поведение скорости газового потока в зависимости от притока теплоты. Из (7.2.13) следует

$$\frac{p}{\rho} = (h_0 + q\eta)\frac{\gamma-1}{\gamma} - \frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{u^2}{2}. \qquad (7.2.19)$$

Выражая u^2 из (7.2.8) и подставляя в (7.2.19), получим

$$\frac{u^2(\gamma+1)}{2\gamma} = \frac{i_0}{\dot{m}}u - \frac{\gamma-1}{\gamma}(h_0 + q\eta). \qquad (7.2.20)$$

Приведем (7.2.20) к безразмерному виду, вводя в качестве безразмерной переменной величину $y = u/u_*$, где u_* — некоторая характерная скорость, пока еще не определенная. В результате (7.2.20) преобразуется к виду

$$\frac{y^2 u_* (\gamma+1)\dot{m}}{2\gamma i_0} = y - \frac{\gamma-1}{\gamma}(q\eta + h_0)\frac{\dot{m}}{i_0 u_*}. \qquad (7.2.21)$$

Выбираем u_* таким образом, чтобы выполнялось соотношение

$$u_*(\gamma+1)\dot{m}/(\gamma i_0) = 1,$$

откуда получаем

$$u_* = \frac{\gamma}{\gamma+1}\frac{i_0}{\dot{m}}. \qquad (7.2.22)$$

Введем обозначение

$$\frac{\gamma-1}{\gamma}(q\eta + h_0)\frac{\dot{m}}{iu_*} = \xi. \qquad (7.2.23)$$

С учетом (7.2.22) и введенного выше обозначения выражение (7.2.20), перепишем в виде

$$y^2 - 2y + 2\xi = 0. \qquad (7.2.24)$$

Это уравнение определяет безразмерную скорость y как функцию безразмерного притока теплоты ξ. Решая его, получим два корня:

$$y_{1,2} = 1 \pm \sqrt{1-2\xi}. \qquad (7.2.25)$$

Легко видеть, что оба корня являются монотонными функциями ξ, а при $\xi = \xi_* = 1/2$ они совпадают друг

с другом. При $\xi > 1/2$ корни уравнений (7.2.23) комплексные, т. е. *не при всех значениях притока теплоты скорость газового потока действительна.* Иначе говоря, в условиях одномерного стационарного течения нельзя подвести к единичной массе газа неограниченное количество теплоты.

На **рис. 7.2.1** показаны зависимости безразмерной скорости газового потока от притока теплоты ξ. Здесь ветвь OA соответствует одному корню, ветвь AB— другому. Первая ветвь достигает максимума, вторая — минимума скорости.

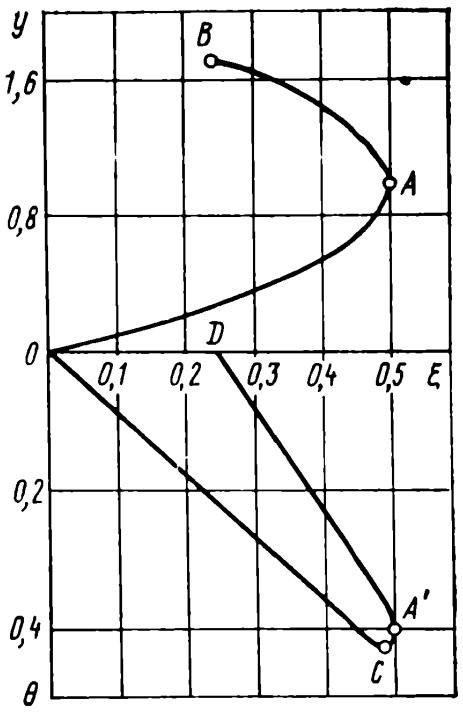


Рис. 7.2.1. Зависимости безразмерной скорости y газового потока и безразмерной температуры θ от безразмерного притока теплоты ξ при $\gamma=1{,}4$

Выражение для безразмерной скорости y с использованием соотношений (7.2.22), (7.2.9) и (7.2.7) преобразуем к виду

$$y=\frac{u}{u_*}=\frac{u(\gamma+1)\dot{m}}{\gamma i_0}=\frac{(\gamma+1)u^2\rho}{\gamma(p+\rho u^2)}=\frac{(\gamma+1)u^2}{\frac{\gamma p}{\rho}\left(1+\frac{\rho}{p}u^2\right)}=$$

$$=\frac{(\gamma+1)\,\mathrm{Ma}^2}{1+\gamma\mathrm{Ma}^2}. \qquad (7.2.26)$$

Последнее соотношение можно переписать в виде

$$\mathrm{Ma}^2=\frac{y}{(\gamma+1)-\gamma y}. \qquad (7.2.27)$$

Из этой формулы видно, что $\mathrm{Ma}=1$ при $y=1$, $\mathrm{Ma}<1$ при $y<1$ и, наконец, $\mathrm{Ma}>1$ при $y>1$.

Таким образом, ветви OA отвечают дозвуковые режимы течения, а ветви AB — сверхзвуковые режимы течения в трубе постоянного поперечного сечения. Следовательно, для получения сверхзвуковой скорости в трубе постоянного сечения теплоту необходимо вначале подводить, а затем отводить, т.е. односторонним воздействием теплоты на газовый поток нельзя перевести его из дозвуковой области течения в сверхзвуковую.

Сопло, в котором достижение сверхзвуковой скорости осуществляется посредством подвода и отвода теплоты, на-

зывают *тепловым*, а достижение скорости звука в критическом сечении сопла вследствие подвода теплоты — *тепловым кризисом*.

На практике, как правило, достижение сверхзвуковой скорости осуществляют сочетанием теплового и механических сопл. Звуковая скорость здесь достигается за счет притока теплоты, а сверхзвуковая — геометрическими размерами сопла.

Из формулы (7.2.2) видно, что максимальная скорость, соответствующая числу $\mathrm{Ma} = \infty$, достигается при $y_m = (\gamma + 1)/\gamma$. На графике **рис. 7.2.1** этому случаю соответствует точка B. Точки параболы, отвечающие значениям $y > y_m$, не реализуются.

Рассмотрим влияние притока теплоты на температуру. Введем безразмерную температуру $\theta = T/T_*$, где T_* — некоторая характерная температура, подлежащая определению.

Из (7.2.23) находим $q\eta + \bar{h}_0$ и подставляем в (7.2.13). Тогда это соотношение удается переписать следующим образом:

$$\frac{c_p T_* (\gamma^2 - 1)\, \dot{m}^2}{\gamma^2 i^2}\, \theta = \xi - y^2 \frac{\gamma - 1}{2(\gamma + 1)}. \qquad (7.2.28)$$

Если масштаб температуры выбран в виде

$$T_* = \frac{i\gamma^2}{c_p \dot{m}^2 (\gamma^2 - 1)}, \qquad (7.2.29)$$

получаем следующую зависимость безразмерной температуры от притока теплоты вследствие химической реакции:

$$\theta = \xi - \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1}\left(1 - \xi \pm \sqrt{1 - 2\xi}\right). \qquad (7.2.30)$$

Из (7.2.30) заключаем, что кривая $\theta = \theta(\xi)$ имеет, так же как и кривая $u = u(\xi)$, две ветви. Если выбрать знак минус перед корнем, то из (7.2.30) следует, что $\theta = 0$ при $\xi = 0$.

Из (7.2.30) следует также, что значению $\theta = 0$ отвечают два значения $\xi_1 = 0$ и $\xi_2 = (\gamma^2 - 1)/(2\gamma^2)$, в то время как $\theta = 1/(\gamma + 1)$ отвечает одно значение $\xi = 1/2$.

Так как y и θ являются функциями ξ, то θ как функция y имеет вид

$$\theta = y - y^2 \frac{\gamma}{\gamma + 1}. \qquad (7.2.31)$$

Исследуя функцию $\theta(y)$, легко находим, что при $y = y_* = (\gamma + 1)/(2\gamma)$ достигается максимум этой функции $\theta_m = (\gamma + 1)/(4\gamma) \approx 0{,}43$, которому отвечает значение $\xi = \xi_* \approx 0{,}47$.

Найдем, при каких значениях числа Ма достигается этот максимум. С этой целью в формулу, определяющую безразмерную температуру θ, подставим T_* из (7.2.29) и используем (7.2.7) и (7.2.8). Тогда, вводя число Маха Ма, получим

$$\theta = \frac{(\gamma+1)\,\mathrm{Ma}^2}{(1+\gamma\,\mathrm{Ma}^2)^2}. \qquad (7.2.32)$$

Легко убедиться, что максимальное значение $\theta_m = (\gamma + 1)/(4\gamma)$ достигается при $\mathrm{Ma}_*^2 = 1/\gamma$.

На **рис. 7.2.1** изображена зависимость $\theta = \theta(\xi)$. Точка этой кривой соответствует температуре, отвечающей звуковой скорости. В точке C достигается максимум температуры. Таким образом, *при газодинамических течениях с притоком теплоты температура газового потока не может превышать определенного значения.*

Участок OCA' соответствует температуре дозвукового течения, а $A'D$ — сверхзвукового течения. Участок CA' примечателен тем, что здесь, хотя скорость увеличивается с притоком теплоты, температура уменьшается. Это можно объяснить тем, что на данном участке увеличение кинетической энергии рабочего тела превышает увеличение теплосодержания.

Исследуем зависимость давления и плотности от скорости в тепловом сопле. Для этого воспользуемся уравнением сохранения импульса, выразив i_0 через известные величины:

$$p + \rho u^2 = p_0 + \rho_0 u_0^2. \qquad (7.2.33)$$

Преобразуем данное выражение, введя число Маха:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{1+\gamma\,\mathrm{Ma}_0^2}{1+\gamma\,\mathrm{Ma}^2}. \qquad (7.2.34)$$

Из (7.3.34) следует, что *если* Ма *растет, то давление* p *в тепловом сопле падает, и наоборот.* Используя для простоты определение замороженной скорости звука (5.4.27), запишем

$$\frac{a^2}{a_0^2} = \frac{p\rho_0}{p_0\rho}.$$

Отсюда, используя (7.2.34), получим

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{a_0^2}{a^2}\,\frac{1+\gamma\,\mathrm{Ma}_0^2}{1+\gamma\,\mathrm{Ma}^2},$$

т. е. *с ростом* Ма *плотность* ρ *убывает.*

§ 7.3. Основные закономерности обтекания тела вращения сверхзвуковым потоком газа при вдуве газа с дозвуковой и звуковой скоростями

Рассмотрим задачу об обтекании тела сверхзвуковым потоком газа при наличии сильного вдува на его поверхности. Эта задача возникает, например, при расчете аэродинамических характеристик тела вращения с учетом вдува, возникающего при термохимическом разрушении теплозащитного покрытия*. Математически задача об обтекании тела вращения сверхзвуковым потоком газа сводится к решению уравнений физической газовой динамики

$$\frac{\partial F}{\partial t}+\frac{\partial P}{\partial x}+\frac{\partial Q}{\partial r}+\frac{R}{r}=0;\quad \widehat{u}=\frac{P}{(\gamma-1)\rho}; \qquad (7.3.1)$$

$$F=\begin{bmatrix}\rho\\ \rho u\\ \rho v\\ \rho\varepsilon\end{bmatrix};\quad P=\begin{bmatrix}\rho u\\ \rho u^2+p\\ \rho uv\\ \rho u(\varepsilon+p/\rho)\end{bmatrix};\quad Q=\begin{bmatrix}\rho u\\ \rho uv\\ p+\rho v^2\\ \rho v(\varepsilon+p/\rho)\end{bmatrix};$$

$$R=\begin{bmatrix}\rho v\\ \rho uv\\ \rho v^2\\ \rho v(\varepsilon+p/\rho)\end{bmatrix}.$$

Здесь $\varepsilon=\widehat{u}+(u^2+v^2)/2$ — полная энергия газа единичной массы, включающая в себя кинетическую энергию направленного движения; $\widehat{u}$ — внутренняя энергия газа единичной массы; u, v — компоненты скорости; t — время; x, r— координаты цилиндрической системы; оси x, r связаны с телом и направлены противоположно скорости невозмущенного потока и перпендикулярно ей; F, P, Q и R— соответствующие матрицы.

Уравнения (7.3.1) записаны в матричной форме для совершенного газа ($\gamma=\text{const}$), так как при относительно небольших сверхзвуковых скоростях газового потока температура торможения относительно невелика, можно пренебречь химическими реакциями в потоке, а $\gamma=c_p/c_V$ можно считать известной постоянной величиной.

---

* Вдув газа может быть создан и искусственно. В этом случае говорят об *активной тепловой защите* аппарата.

Систему уравнений (7.3.1) необходимо решать с учетом следующих начальных условий:

$$\mathbf{v}|_{t=0} = \mathbf{v}_\infty; \quad T|_{t=0} = T_\infty; \quad p|_{t=0} = p_\infty. \tag{7.3.2}$$

На головной ударной волне, которая возникает при обтекании затупленного тела вращения, выставлялись обычные условия сохранения массы, импульса и энергии Ренкина—Гюгонио:

$$\rho_s (v_{ns} - D_n) = \rho_\infty (v_\infty \sin\sigma - D_n); \tag{7.3.3}$$

$$p_s + \rho_s v_{ns}(v_{ns} - D_n) = p_\infty + \rho_\infty v_\infty \sin\sigma (v_\infty \sin\sigma - D_n); \tag{7.3.4}$$

$$\widehat{u}_s - \widehat{u}_\infty = -\frac{p_s + p_\infty}{2}\left(\frac{1}{\rho_s} - \frac{1}{\rho_\infty}\right); \tag{7.3.5}$$

$$v_{\tau s} = v_\infty \cos\sigma, \tag{7.3.6}$$

где v_{ns}, $v_{\tau s}$ — нормальные и тангенциальные скорости потока за ударной волной; D_n — скорость движения ударной волны по нормали к ее поверхности, σ — угол между касательной к ударной волне и осью x, а индексы ∞ и s приписывают соответственно параметрам невозмущенного потока и параметрам газового потока за ударной волной.

Кроме того, на боковой поверхности затупленного тела использовали следующие условия:

$$(\rho v)_{nw} = f_1(s), \quad 0 < s < s_0, \tag{7.3.7}$$

$$\frac{\gamma_w p_w}{(\gamma_w - 1)\rho_w} + \frac{v_w^2}{2} = h_{0w}, \quad v_{nw} = v_w \cos\varphi, \tag{7.3.8}$$

$$v_{nw} = 0, \quad s > s_0. \tag{7.3.9}$$

Здесь s_0 — длина дуги проницаемого участка контура тела в фиксированном меридиональном сечении, отсчитываемая от лобовой критической точки, φ — угол между нормалью к поверхности тела и вектором скорости $\mathbf{v}_w$ вдуваемого газа, индекс w приписывают параметрам вдуваемого газа, h_{0w} — полная энтальпия вдуваемого газа.

Если скорость вдува сверхзвуковая, то условий (7.3.7), (7.3.8) недостаточно для корректного решения сформулированной выше краевой задачи и на проницаемом участке поверхности необходимо задавать число Маха:

$$\mathrm{Ma}_w = f_2(s). \tag{7.3.10}$$

Кроме того, на контактной поверхности, разделяющей зону течения вдуваемого газа от набегающего потока газа,

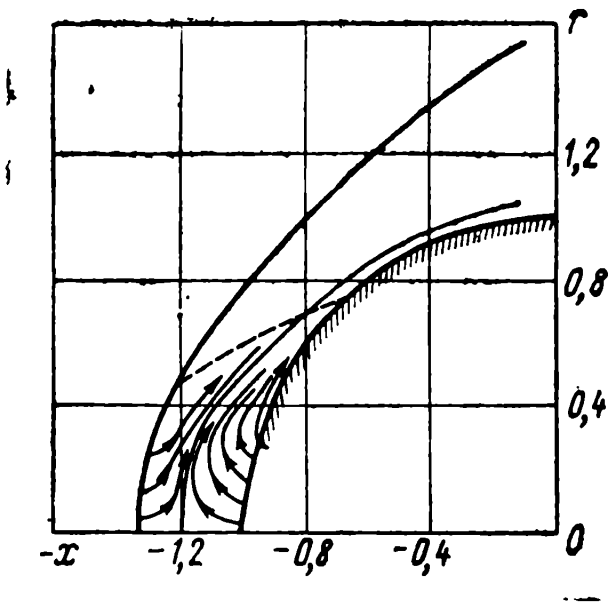


Рис. 7.3.1. Картина стационарного обтекания затупленного тела сверхзвуковым потоком совершенного газа при наличии дозвукового вдува с его поверхности

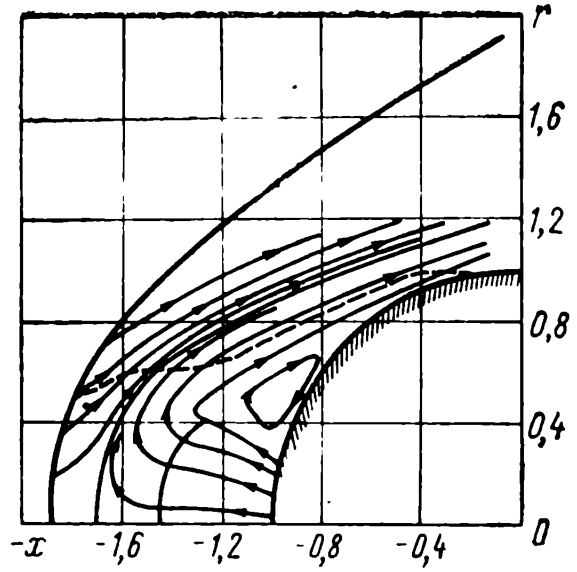


Рис. 7.3.2. Картина стационарного обтекания затупленного тела сверхзвуковым потоком совершенного газа при наличии звукового вдува с его поверхности

требовалось выполнение непрерывности давления и нормальной составляющей скорости.

Постановленная выше задача решалась численно с помощью метода С. К. Годунова с явным выделением головной ударной волны и поверхности контактного разрыва.

На **рис. 7.3.1** и **7.3.2** представлены картины установившегося течения около затупленного по сфере тела при его обтекании сверзвуковым потоком совершенного газа ($Ma_\infty = 4$, $\gamma_\infty = 1{,}4$) в случае дозвукового и звукового вдува с его поверхности.

Как показывает анализ линий тока, построенных на **рис. 7.3.1** (сплошные кривые со стрелками), при дозвуковом вдуве газа с параметрами* $(\rho v_n)_w = 1$; $H = h_{0w}/(2h_{0\infty}) = 0{,}5$; $\gamma_w = \gamma_\infty$, $s_0 = 0{,}279$ поток вдуваемого газа разворачивается так, что за точкой прекращения вдува нет отрыва потока, а между ударной волной и поверхностью тела имеется поверхность контактного разрыва. Штриховой линией на этом рисунке нанесена звуковая линия. Таким образом,

---

* На **рис. 7.3.1** и всех других рисунках этого параграфа используются безразмерные функции; скорость отнесена к максимальной скорости набегающего потока $v_{m\infty}$, плотность — к величине ρ_∞, давление — к значению $\rho_\infty v_{m\infty}^2$, а линейные размеры — к радиусу затупления или миделева сечения r_0.

при дозвуковом вдуве при достаточно больших временах реализуется безотрывное стационарное обтекание тела вращения сверхзвуковым потоком газа.

Другая картина течения возникает при $t \to \infty$ в случае вдува газа со звуковой скоростью при следующих параметрах внешнего потока и вдуваемого газа*: $\mathrm{Ma}_\infty = 4$, $(\rho v_n)_w = 2{,}9$; $H = h_{0w}/(2h_{0\infty}) = 0{,}5$; $\gamma_w = \gamma_\infty = 1{,}4$; $s_0 = 0{,}225$. Анализ линий тока, изображенных на **рис. 7.3.2** сплошными кривыми со стрелками, показывает, что за точкой прекращения вдува возникает зона рециркуляционного течения. Появление этой зоны связано с эжектирующим действием потока вдуваемого газа. Любопытно, что в зоне вдува между поверхностью контактного разрыва (сплошная кривая справа от ударной волны) и поверхностью обтекаемого тела реализуется внутренняя ударная волна (сплошная кривая, замыкающаяся на рециркуляционную зону). Появление внутреннего скачка обусловлено тем, что вблизи поверхности тела скорость вдуваемого газа становится сверхзвуковой вследствие расширения звуковой струи, а затем сверхзвуковой поток резко тормозится в результате взаимодействия с внешним потоком. Штриховой кривой, как и раньше, изображена звуковая линия. Видно, что в отличие от первого случая она имеет более сложную форму и сдвинута вниз по внешнему потоку.

Решив задачу об обтекании тела потоком невязкого газа, можно найти *коэффициент лобового сопротивления*:

$$c_x = c_{xb} + c_{xp}. \tag{7.3.11}$$

Здесь c_{xb} и c_{xp} представляют собой соответственно *коэффициенты волнового и реактивного* сопротивлений:

$$c_{xb} = 4\left[1 + \frac{\bar{r}_0}{(\gamma_\infty - 1)\,\mathrm{Ma}_\infty^2}\right]\frac{1}{\bar{r}_0^2}\int_0^{\bar{r}_0} p\bar{r}\,d\bar{r} - \frac{2}{\gamma_\infty \mathrm{Ma}_\infty^2}. \tag{7.3.12}$$

$$c_{xp} = 4\left[1 + \frac{\bar{r}_0}{(\gamma_\infty - 1)\,\mathrm{Ma}_\infty^2}\right]\frac{1}{\bar{r}_0^2}\int_0^{\bar{r}_0} K\bar{r}\,d\bar{r}. \tag{7.3.13}$$

---

* Реактивное сопротивление вызвано реактивным действием струи вдуваемого газа.

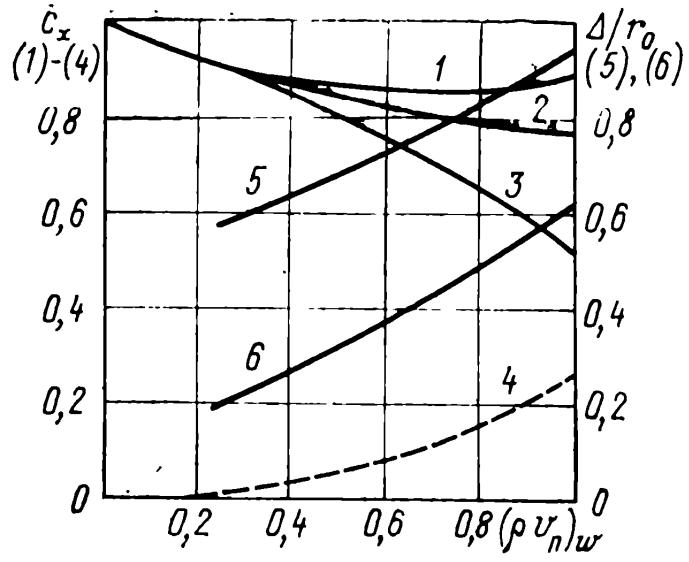


Рис. 7.3.3. Зависимости коэффициента лобового сопротивления c_x и толщины Δ ударного слоя от массовой скорости вдува $(\rho v_n)_w$

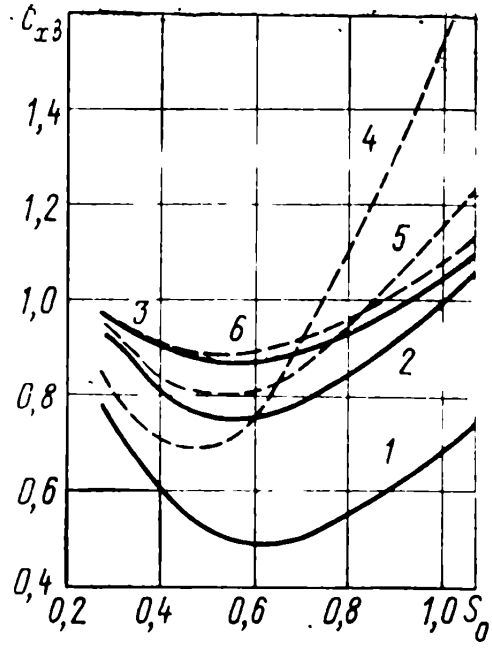


Рис. 7.3.4. Графики изменения волнового сопротивления в зависимости от длины проницаемого участка s_0

Здесь $\bar{r}_0$ — безразмерный радиус максимального по площади сечения тела вращения (для сферы $\bar{r}_0 = 1$, а для затупленного конуса $\bar{r}_0 = 1{,}2$), $K = \rho_w v_w^2/(\rho_\infty v_\infty^2)$ — безразмерный импульс вдуваемого газа.

На **рис. 7.3.3.** представлены результаты расчетов коэффициентов сопротивления (кривая *3* — c_{xb}, кривая *4* — c_{xp}), толщины ударного слоя Δ (кривая *5*) и отхода контактного разрыва Δ_1 от тела (кривая *6*). Исследовалось обтекание конуса с углом полураствора 10°, затупленного по телу вращения с уравнением образующей $x^{10} + r^{10} = 1$, сверхзвуковым потоком при $Ma_\infty = 4$, $\gamma_w = \gamma_\infty = 1{,}4$, $H = 0{,}5$, $s_0 = 0{,}7$.

Видно, что реактивное сопротивление резко возрастает с ростом $(\rho v_n)_w$, что в конечном счете приводит к увеличению общего лобового сопротивления, которое может стать намного больше сопротивления для непроницаемого тела. Из анализа кривых *5* и *6* следует, что Δ и Δ_1 почти линейным образом зависят от расхода вдуваемого газа.

На этом же рисунке кривые *1* и *2* изображают поведение c_x для сферы и для тела торцового затупления, уравнение образующей для которого $x^{10} + r^{10} = 1$. Из анализа этих кривых следует, что *при прочих равных условиях, в том числе и при одинаковых значениях* $s_0 = 0{,}7$, *с точки зрения уменьшения сопротивления вдув газа более эффективен для тела с торцовым затуплением.* В частности, если для сфе-

ры при $(\rho v_n)_w = 0{,}7$ коэффициент c_x начинает увеличиваться, то для тела торцового затупления c_x уменьшается вплоть до значений $(\rho v_n)_w = 1{,}0$.

Для дозвукового вдува значение c_x может быть меньше, чем для непроницаемого тела. На **рис. 7.3.4** нанесены при $\gamma_\infty = \gamma_w = 1{,}4$, $\mathrm{Ma}_\infty = 4$, $H = 0{,}5$ графики изменения волнового сопротивления c_{xb}, отнесенные к соответствующим значениям c_{xb} для непроницаемого тела в зависимости от s_0 для трех значений $(\rho v_n)_w = 1$; 0,5 и 0,25 (сплошные кривые *1*, *2*, *3* соответственно), а также суммарные значения коэффициента лобового сопротивления, отнесенные к значению этого коэффициента для непроницаемого тела (штриховые кривые *4*, *5*, *6*) соответственно. Анализ этих кривых показывает, что *при каждом значении* $(\rho v_n)_w$ *существует оптимальная длина проницаемого участка* s_0, *при которой лобовое сопротивление тела минимально.*

§ 7.4. Понятие о пограничном слое и система уравнений Прандтля для реагирующих газовых смесей. Начальные и граничные условия

Интегрирование основной системы уравнений аэротермохимии (см. гл. 5) даже с помощью современных ЭВМ представляет собой весьма сложную задачу, связанную с большими затратами машинного времени. Поэтому представляет интерес разумное упрощение этой системы, которое аналогично известному упрощению системы уравнений Навье—Стокса для вязкой несжимаемой нереагирующей жидкости, сделанному впервые Л. Прандтлем (1904).

Для того чтобы понять сущность этого упрощения, решим вначале обыкновенное дифференциальное уравнение с постоянными коэффициентами

$$\varepsilon^2 y'' - y + 1 = 0 \qquad (7.4.1)$$

с граничными условиями

$$y(0) = 0, \quad y(\infty) = 1. \qquad (7.4.2)$$

Легко видеть, что краевая задача (7.4.1), (7.4.2) имеет такое решение:

$$y = 1 - \mathrm{e}^{-x/\varepsilon}. \qquad (7.4.3)$$

Из (7.4.3) следует, что $y \to 1$ при $x \to \infty$, причем чем меньше ε, тем меньше при заданном x значение y отличается от 1.

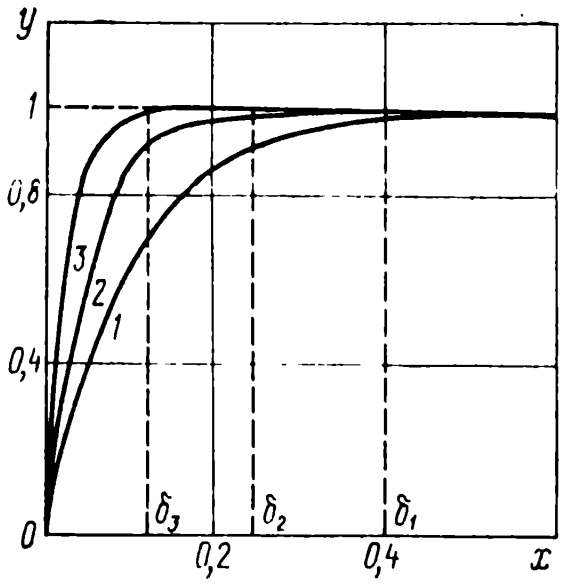


Рис. 7.4.1. Графики решения модельной задачи пограничного слоя

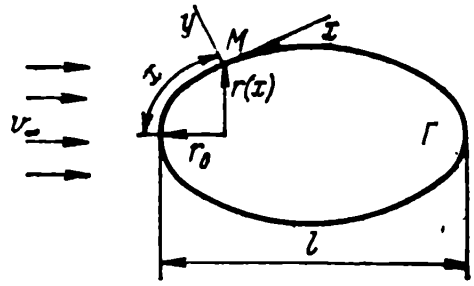


Рис. 7.4.2. Схема обтекания контура потоком газа и естественная система координат

Если $\varepsilon \ll 1$, то, как следует из **рис. 7.4.1** (кривым *1*, *2*, *3* соответствуют значения $\varepsilon = 0{,}1;\ 0{,}01;\ 0{,}001$), основное изменение функции происходит в узком пограничном слое у плоскости $x = 0$.

Если $\varepsilon = 0$, то уравнение (7.4.1) вырождается в линейное алгебраическое уравнение, решение которого $y_b = 1$ в соответствии с терминологией работы [65] назовем *внешним*.

Можно вычислить толщину пограничного слоя. С этой целью зададим ε и степень приближения к внешнему решению $y_b = 1$. В частности, требуя, чтобы на внешней границе пограничного слоя при $x = \delta$ выполнялось соотношение

$$y_b - y(\delta) = e^{-k},$$

где k — известное число, характеризующее степень приближения, находим толщину пограничного слоя $\delta = k\varepsilon$. Таким образом, *толщина пограничного слоя пропорциональна малому параметру* ε.

Результаты, полученные при решении модельной краевой задачи (7.4.1), (7.4.2), позволяют предполагать, что во всех случаях, когда в уравнении некоторой краевой задачи имеется малый параметр при старшей производной, решение этой краевой задачи быстро изменяется в тонком пограничном слое, толщина которого пропорциональна значению малого параметра.

Запишем, например, уравнение для компоненты скорости в случае неустановившегося, плоскопараллельного течения газа. Это уравнение очевидным образом следует из уравнения (5.2.10):

$$\frac{1}{\mathrm{Sh}}\frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{t}}+\bar{u}\frac{\partial \bar{u}}{\partial x}+\bar{v}\frac{\partial \bar{u}}{\partial y}=-\frac{1}{\bar{\rho}\mathrm{Eu}}\frac{\partial \bar{p}}{\partial x}+\mathrm{Fr}\,\bar{F}_{\bar{x}}+$$

$$+\frac{1}{\bar{\rho}\,\mathrm{Re}}\left\{\frac{\partial}{\partial \bar{x}}\left[\left(\bar{\varkappa}-\frac{2}{3}\bar{\eta}\right)\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{x}}+\frac{\partial \bar{v}}{\partial \bar{y}}\right)+2\bar{\eta}\frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{x}}\right]+\right.$$

$$\left.+\frac{\partial}{\partial \bar{y}}\left[\bar{\eta}\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{y}}+\frac{\partial \bar{v}}{\partial \bar{x}}\right)\right]\right\}. \qquad (7.4.4)$$

Уравнение (7.4.4) записано в естественной ортогональной системе координат, связанной с обтекаемым контуром Γ (**рис. 7.4.2**), где r_0 — радиус затупления; x, y — координаты; x — отсчитывается от лобовой критической точки по образующей тела, а y — по нормали к контуру от поверхности тела, а черта сверху введена для обозначения безразмерных величин.

Если некоторый неподвижный контур обтекается однородным поступательным потоком, направление которого совпадает с осью x, то для u имеем следующие граничные условия:

$$u|_{y\to\infty}=V_\infty\cos\alpha;\quad u|_\Gamma=0. \qquad (7.4.5)$$

Второе граничное условие вытекает из известного физического условия прилипания частиц газа к твердой поверхности.

Если $\mathrm{Re}\gg 1$, то в уравнении (7.4.4) при старших (вторых) производных от u по переменным x, y стоит малый множитель Re^{-1} и в этом случае краевая задача (7.4.4), (7.4.5) аналогична краевой задаче (7.4.1), (7.4.2).

Легко видеть, что при $\mathrm{Re}\to\infty$ уравнение (7.4.4) переходит в уравнение для компоненты u в случае течения невязкого газа, которое называют внешним. Следовательно, внешнее решение u_a краевой задачи (7.4.4), (7.4.5) представляет собой решение уравнения Эйлера и может быть найдено в рамках физической или классической газодинамики.

Таким образом можно утверждать, что величина u резко изменяется внутри тонкого пограничного слоя, который целесообразно назвать *динамическим пограничным слоем*. Толщина δ пограничного слоя, очевидно, значительно меньше характерного размера l. В связи с этим становится понятным, почему течение при $\mathrm{Re}\gg 1$ и $\mathrm{Ma}/\mathrm{Re}\ll 1$ названо в § 5.4 течением в пограничном слое. Теория пограничного слоя для течений вязких сжимаемых жидкостей подробно изложена в [**66—68**].

Постулируя существование пограничного слоя, упростим систему уравнений аэротермохимии для плоских неустановившихся течений реагирующих газов. Эта система, записанная в естественной ортогональной системе координат, представляет собой совокупность уравнений:

$$\frac{\partial u}{\partial t}+u\frac{\partial u}{\partial x}+v\frac{\partial u}{\partial y}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x}+F_x+$$
$$+\frac{\partial}{\partial x}\left[\left(\varkappa-\frac{2}{3}\eta\right)\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}\right)+2\eta\frac{\partial u}{\partial x}\right]+$$
$$+\frac{\partial}{\partial y}\left[\eta\left(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\right)\right], \qquad (7.4.6)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t}+u\frac{\partial v}{\partial x}+v\frac{\partial v}{\partial y}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial y}+F_y+$$
$$+\frac{\partial}{\partial x}\left[\eta\left(\frac{\partial v}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial y}\right)\right]+$$
$$+\frac{\partial}{\partial y}\left[\left(\varkappa-\frac{2}{3}\eta\right)\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}\right)+2\eta\frac{\partial v}{\partial y}\right], \qquad (7.4.7)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}+\frac{\partial \rho u}{\partial x}+\frac{\partial \rho v}{\partial y}=0, \qquad (7.4.8)$$

$$\rho\left(\frac{\partial c_\alpha}{\partial t}+u\frac{\partial c_\alpha}{\partial x}+v\frac{\partial c_\alpha}{\partial y}\right)=R_\alpha-\frac{\partial j_{\alpha x}}{\partial x}-\frac{\partial j_{\alpha y}}{\partial y},$$
$$\alpha=1,\ldots,\mu-1, \qquad (7.4.9)$$

$$\rho c_p\left(\frac{\partial T}{\partial t}+u\frac{\partial T}{\partial x}+v\frac{\partial T}{\partial y}\right)=\frac{\partial p}{\partial t}+u\frac{\partial p}{\partial x}+v\frac{\partial p}{\partial y}+$$
$$+2\eta\left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2\right]+$$
$$+\left(\frac{2}{3}\eta-\varkappa\right)\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2+\sum_{\alpha=1}^{\mu}\left(F_{\alpha x}j_{\alpha x}+F_{\alpha y}j_{\alpha y}\right)+$$
$$+\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda\frac{\partial T}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda\frac{\partial T}{\partial y}\right)-\frac{\partial T}{\partial x}\sum_{\alpha=1}^{\mu}c_{p\alpha}j_{\alpha x}-$$
$$-\frac{\partial T}{\partial y}\sum_{\alpha=1}^{\mu}c_{p\alpha}j_{\alpha y}+\sum_{k=1}^{N_r}R_k q_k-$$
$$-\frac{\partial A_x}{\partial x}-\frac{\partial A_y}{\partial y}-\frac{\partial q_{Rx}}{\partial x}-\frac{\partial q_{Ry}}{\partial y}, \qquad (7.4.10)$$

$$p=\frac{\rho RT}{M},\ \mathbf{A}=\frac{RT}{\rho}\sum_{\substack{\alpha=1\\ \alpha\neq\beta}}^{\mu}\sum_{\beta=1}^{\mu}\frac{x_\beta D_\alpha^T}{M_\alpha D_{\alpha\beta}}\times$$

$$\times\left(\frac{\mathbf{j}_\alpha}{c_\alpha}-\frac{\mathbf{j}_\beta}{c_\beta}\right). \qquad (7.4.11)$$

Здесь индексы x и y приписывают проекциям векторных величин на оси x и y, а вектор $\mathbf{j}_\alpha$ определен формулой (5.1.16).

Получим систему уравнений, описывающих течение многокомпонентной реагирующей смеси в пограничном слое. С этой целью оценим каждый член в уравнения (7.4.6)—(7.4.11).

Заметим, что u может иметь различные значения на внешней границе пограничного слоя, которые, однако, имеют тот же порядок, что и u_∞. Внутри пограничного слоя эта компонента скорости изменяется от 0 до величины порядка u_∞. Тогда du/dy имеет порядок u_∞/δ, так как $0<y<\delta$. В то же время, поскольку координата x, отсчитываемая по обводу контура, изменяется от нуля до величины порядка l, должно быть $du/dx \sim u_\infty/l$. Иначе говоря, при смещении по координате x на величину порядка l значение u изменяется на величину порядка u_∞. Тогда из уравнения (7.4.7) неразрывности для всей смеси заключаем, что $dv/dy \sim u_\infty/l$. Из этой оценки и равенства

$$v=\int_0^y \frac{\partial v}{\partial y}\,dy$$

сразу вытекает, что $v \sim \delta u_\infty/l$ внутри пограничного слоя.

Оценим теперь члены уравнения (7.4.6). Так как характерное механическое время $t_0 = l/u_\infty$, то $\partial u/\partial t \sim u_\infty/t_0 \sim u_\infty^2/l$. Используя оценки, сделанные ранее, находим, что второй и третий члены левой части уравнения (7.4.6) также имеют порядок u_∞^2/l. Из предыдущего вытекают также оценки

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[\left(\varkappa-\frac{2}{3}\eta\right)\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}\right)+2\eta\frac{\partial u}{\partial x}\right]\sim\left(\varkappa_0-\frac{2}{3}\eta_0\right)\times$$

$$\times\frac{u_\infty}{l^2}+2\eta_0\frac{u_\infty}{l^2}\sim\eta_0\frac{u_\infty}{l^2}, \qquad (7.4.12)$$

$$\frac{\partial}{\partial y}\left[\eta\left(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\right)\right]\sim\eta_0\left(\frac{u_\infty}{\delta^2}+\frac{u_\infty}{l^2}\right)\sim\eta_0\frac{u_\infty}{\delta^2}. \qquad (7.4.13)$$

Здесь и ниже индекс «0» приписывают характерным значениям коэффициентов переноса.

Из (7.4.12) и (7.4.13) заключаем, что четвертый член в правой части уравнения (7.4.6) значительно превышает третий, так как отношение третьего члена к четвертому имеет порядок $(\delta/l)^2 \ll 1$. Таким образом, отношение сил вязкости к силам инерции равно

$$\eta_0 \frac{u_\infty}{\delta^2} : \frac{u_\infty^2}{l} = \frac{n_0 l}{u_\infty \delta^2} = \frac{1}{\mathrm{Re}\,(\delta/l)^2}. \qquad (7.4.14)$$

Следуя Прандтлю, будем считать, что внутри пограничного слоя силы вязкости и силы инерции имеют одинаковый порядок. Тогда из (7.5.4) находим порядок толщины динамического слоя:

$$\delta \sim l/\sqrt{\mathrm{Re}}. \qquad (7.4.15)$$

Формула (7.4.15) представляет собой первый результат теории пограничного слоя: *толщина пограничного слоя, образующегося при течениях газов с большими числами Рейнольдса* Re, *имеет порядок* $l/\sqrt{\mathrm{Re}}$.

Следует отметить, что толщина пограничного слоя есть, вообще говоря, функция x и t, однако порядок этой величины определяется выражением (7.4.15). Величина δ достаточно мала. В частности, для течения нереагирующей смеси (воздух при $T = 288$ K) при $l = 1$ м, $u_\infty = 10$ м/с, $\nu = 1{,}45 \cdot 10^{-5}$ м^2/с имеем $\delta \sim 10^{-3}$ м.

Оценивая порядки членов уравнения (7.4.7), аналогичным образом убеждаемся, что для сил инерции это $u_\infty^2 \delta/l^2$, а для сил вязкости — $\eta u_\infty/(l\delta)$. В силу сформулированного выше допущения Прандтля порядок этих величин одинаков, в чем легко убедиться, подставляя в них порядок величины δ. Поскольку порядки членов уравнения должны быть одинаковы, из (7.4.7) вытекает, что

$$\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial y} \sim \frac{u_\infty^2 \delta}{l^2}.$$

В то же время из анализа порядков членов уравнения (7.4.6) следует, что

$$\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x} \sim \frac{u_\infty^2}{l}.$$

Таким образом, градиент давления в направлении нормали к поверхности мал по сравнению с градиентом давле-

ния по обводу контура, поэтому с большой степенью точности уравнение (7.4.7) можно переписать в виде

$$\partial p/\partial y = 0. \qquad (7.4.16)$$

Из (7.4.16) вытекает второй результат теории пограничного слоя: *внутри пограничного слоя давление не изменяется вдоль нормали к контуру тела и, следовательно, равно соответственному давлению на внешней границе пограничного слоя.*

Оценим порядок слагаемых, входящих в уравнение сохранения отдельных компонентов (7.4.9). Очевидно, что порядок членов, входящих в левую часть уравнения (7.4.9) и характеризующих изменение концентраций компонентов вследствие конвекции и изменения времени, равен $\rho u_\infty c_{\alpha 0}/l$, где $c_{\alpha 0}$ — характерное значение концентрации α-компонента. Проекции вектора диффузионного переноса составляют

$$j_{\alpha x} = \frac{nc_\alpha}{x_\alpha}\left\{\sum_{h=1}^{\mu} m_h D_{\alpha h}\left[\frac{\partial x_h}{\partial x} - (x_h - c_h)\frac{\partial \ln p}{\partial x} - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{c_h}{p}\left(\rho F_{hx} - \sum_{\beta=1}^{\mu} \rho_\beta F_{x\beta}\right)\right]\right\} - D_\alpha^T \frac{\partial \ln T}{\partial x}, \qquad (7.4.17)$$

$$j_{\alpha y} = \frac{nc_\alpha}{x_\alpha}\left\{\sum_{h=1}^{\mu} m_h D_{\alpha h}\left[\frac{\partial x_h}{\partial y} - (x_h - c_h)\frac{\partial \ln p}{\partial y} - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{c_h}{p}\left(\rho F_{hy} - \sum_{\beta=1}^{\mu} \rho F_{\beta y}\right)\right]\right\} - D_\alpha^T \frac{\partial \ln T}{\partial y}. \qquad (7.4.18)$$

Сопоставляя порядки производных от этих величин $\partial j_{\alpha x}/\partial x$ и $\partial j_{\alpha y}/\partial y$, заключаем, что

$$\frac{\partial j_{\alpha x}}{\partial x} : \frac{\partial j_{\alpha y}}{\partial y} \sim \left(\frac{\delta_\alpha}{l}\right)^2,$$

где δ_α — толщина диффузионного пограничного слоя α-компонента, порядок величины которого совпадает с толщиной динамического пограничного слоя.

Таким образом, членом $\partial j_{\alpha x}/\partial x$ можно пренебречь по сравнению с $\partial j_{\alpha y}/\partial y$, а в $j_{\alpha y}$ в силу (7.4.16) можно опустить член, характеризующий бародиффузию.

Несколько видоизменяя допущение Прандтля, считаем, что внутри пограничного слоя члены уравнения (7.4.9), ха-

рактеризующие изменение концентрации вследствие конвекции и изменения времени, имеют один порядок с членами, характеризующими молекулярный перенос.

Из этого допущения можно определить толщины диффузионных пограничных слоев. В частности, для бинарной смеси в отсутствие термодиффузии необходимо определить концентрацию только одного компонента (концентрация второго компонента $c_2 = 1 - c_1$). Толщина диффузионного пограничного слоя в этом случае

$$\delta_1 = \frac{l}{\sqrt{\mathrm{Re\,Sc}}}, \quad \mathrm{Sc} = \frac{\nu_0}{(D_{12})_0}. \tag{7.4.19}$$

Рассмотрим порядки членов уравнения сохранения энергии (7.4.10). Порядок членов, стоящих в левой части, равен $\rho_0 c_{p0} T_0 u_\infty / l$. В силу (7.4.16) шестой член уравнения (7.4.10) можно опустить, его порядок значительно меньше порядка величины $u\,(dp/dx)$.

В силу предыдущих оценок величина $(\partial u/\partial y)^2$ значительно больше всех других членов, характеризующих работу сил вязкости, а $F_{\alpha y} j_{\alpha y} \gg F_{\alpha x} j_{\alpha x}$.

Постулируя существование *температурного пограничного слоя* δ_T, находим отношение порядков производных от тепловых потоков по обводу и по нормали к обтекаемой поверхности:

$$\frac{\lambda_0 T_0}{l^2} : \frac{\lambda_0 T_0}{\delta_T^2} = \left(\frac{\delta_T}{l}\right)^2 \ll 1. \tag{7.4.20}$$

Кроме того, имеем очевидные неравенства

$$\frac{\partial T}{\partial x} \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_{p\alpha} j_{\alpha x} \ll \frac{\partial T}{\partial y} \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_{p\alpha} j_{\alpha y}; \tag{7.4.21}$$

$$\frac{\partial A_x}{\partial x} \ll \frac{\partial A_y}{\partial y}; \quad \frac{\partial q_{Rx}}{\partial x} \ll \frac{\partial q_{Ry}}{\partial y}. \tag{7.4.22}$$

Считая, что внутри температурного пограничного слоя члены, характеризующие изменение энергии вследствие конвекции и изменения времени, должны быть одного порядка с членами, характеризующими изменение энергии вследствие молекулярной теплопроводности, можно определить толщину температурного пограничного слоя:

$$\delta_T = l/\sqrt{\mathrm{Re\,Pr}}. \tag{7.4.23}$$

Подводя итог всем сделанным выше оценкам, заключаем, что **система уравнений, описывающих плоское течение многокомпонентного реагирующего газа, имеет такой вид:**

$$\frac{\partial u}{\partial t}+u\frac{\partial u}{\partial x}+v\frac{\partial u}{\partial y}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x}+$$

$$+F_x+\frac{\partial}{\partial y}\left(\eta\frac{\partial u}{\partial y}\right), \qquad (7.4.24)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}+\frac{\partial \rho u}{\partial x}+\frac{\partial \rho v}{\partial y}=0, \qquad (7.4.25)$$

$$\rho\left(\frac{\partial c_\alpha}{\partial t}+u\frac{\partial c_\alpha}{\partial x}+v\frac{\partial c_\alpha}{\partial y}\right)=R_\alpha-\frac{\partial J_\alpha}{\partial y},$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} c_\alpha=1,\ \alpha=1,\ldots,\mu-1, \qquad (7.4.26)$$

$$\rho c_p\left(\frac{\partial T}{\partial t}+u\frac{\partial T}{\partial x}+v\frac{\partial T}{\partial y}\right)=\frac{\partial p_e}{\partial t}+u_e\frac{\partial p_e}{\partial x}+2\eta\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2+$$

$$+\sum_{\alpha=1}^{\mu}F_{\alpha y}J_\alpha+\frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda\frac{\partial T}{\partial y}\right)-\frac{\partial T}{\partial y}\sum_{\alpha=1}^{\mu}c_{p\alpha}J_\alpha+$$

$$+\sum_{k=1}^{N_r}R_k q_k-\frac{\partial A_y}{\partial y}-\frac{\partial q_{Ry}}{\partial y}, \qquad (7.4.27)$$

где

$$j_{\alpha y}=J_\alpha=\frac{nc_\alpha}{x_\alpha}\left[\sum_{h=1}^{\mu}m_h D_{\alpha h}\left(\frac{\partial x_h}{\partial y}-\frac{c_h}{p}\left(\rho_h F_{hy}-\right.\right.\right.$$

$$\left.\left.\left.-\sum_{\beta=1}^{\mu}\rho_\beta F_{\beta y}\right)\right)\right]-D_\alpha^T\frac{\partial \ln T}{\partial y},$$

$$A_y=\frac{RT}{\rho}\sum_{\alpha=1}^{\mu}\sum_{\beta=1}^{\mu}\frac{x_\beta D_\alpha^T}{M_\alpha D_{\alpha\beta}}\left(\frac{J_\alpha}{c_\alpha}-\frac{J_\beta}{c_\beta}\right),$$

$$\mathbf{q}_R=\int_0^\infty d\nu\int_{4\pi}L_\nu(\Omega)\,\Omega d\Omega.$$

К выписанным выше уравнениям следует добавить **уравнение для спектральной энергетической яркости.**

$$\frac{1}{c_\nu}\frac{\partial L_\nu}{\partial t}+\Omega_x\frac{\partial L_\nu}{\partial x}+\Omega_y\frac{\partial L_\nu}{\partial y}=j_\nu-k'_\nu L_\nu+$$

$$+\int L_\nu(\boldsymbol{\Omega}')\,\gamma(\boldsymbol{\Omega},\boldsymbol{\Omega}')\,d\Omega, \qquad (7.4.28)$$

и уравнение состояния (7.4.11), которое принимает вид

$$p_e=\rho RT\sum_{\alpha=1}^{\mu}\frac{c_\alpha}{M_\alpha}, \qquad (7.4.29)$$

где p_e — давление на внешней границе пограничного слоя.

Довольно часто вместо диффузионного потока, записанного через обобщенные коэффициенты диффузии, употребляют соотношения Стефана — Максвелла (3.6.22). Оценивая порядки членов этих уравнений, находим, что для течения многокомпонентного газа в отсутствие термо- и динодиффузии эти соотношения принимают вид

$$\sum_{\beta=1}^{\mu}\frac{x_\alpha x_\beta}{\rho D_{\alpha\beta}}\left(\frac{J_\beta}{c_\beta}-\frac{J_\alpha}{c_\alpha}\right)=\frac{\partial x_\alpha}{\partial y},\quad \alpha=1,\ldots,\mu-1. \qquad (7.4.30)$$

Эти уравнения необходимо решать совместно с уравнением

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu}J_\alpha=0, \qquad (7.4.31)$$

вытекающим из определения диффузионного потока.

Следует отметить, что при получении системы уравнений (7.4.24) — (7.4.30) неявно использовалось также допущение о малости толщины пограничного слоя по сравнению с радиусом кривизны обтекаемого контура. Иначе говоря, *полученная выше система уравнений справедлива только для обтекания контуров, лишенных угловых точек.* Равномерно точные уравнения для плоского ламинарного пограничного слоя для тела с резким локальным изменением профиля получены Б. М. Булахом.

Аналогичным образом выводятся уравнения пограничного слоя и при обтекании тела вращения потоком газа при нулевом угле атаки. Система координат в этом случае вводится так, как показано на **рис. 7.4.2** На этом рисунке изображена картина течения в одной из меридиональных плоскостей.

Уравнения пограничного слоя на теле вращения, записанные во введенной выше системе координат, совпадают с соответствующими уравнениями системы (7.4.24) — (7. 4. 30), за

исключением уравнения неразрывности (7.4.25). **Уравнение неразрывности для осесимметричных течений** имеет вид

$$\frac{\partial \rho r(x)}{\partial t} + \frac{\partial \rho u r(x)}{\partial x} + \frac{\partial \rho v r(x)}{\partial y} = 0, \qquad (7.4.32)$$

где $r(x)$ — радиус окружности, ограничивающий площадь поперечного сечения тела вращения.

Если не учитывать излучения, то система уравнений (7.4.24) — (7.4.27) представляет собой систему уравнений в частных производных параболического типа.

Возникает вопрос о пределах применимости системы уравнений пограничного слоя, т. е., иначе говоря, о физической корректности математической модели течения в пограничном слое.

Поскольку система уравнений пограничного слоя получена из системы уравнений Навье — Стокса для многокомпонентного реагирующего газа, эту систему уравнений, так же как и систему уравнений Навье — Стокса, нельзя применять для течений со скольжением и для свободномолекулярных течений.

Следует отметить также, что выписанные выше системы уравнений справедливы только для ламинарных течений, т. е. при $\mathrm{Re} < \mathrm{Re}_*$, где Re_* — верхнее критическое число Рейнольдса, такое, что при $\mathrm{Re} > \mathrm{Re}_*$ реализуется турбулентный режим течения. Этот режим течения характеризуется неупорядоченностью траекторий частиц, в результате чего для установившихся турбулентных течений, вообще говоря, невозможно ввести понятие линии тока. Для турбулентных течений уже нельзя использовать обычные коэффициенты переноса молекулярных признаков, так как механизм переноса импульса и энергии здесь принципиально иной (см. § 7.9).

Наконец, при определенных условиях реализуется так называемое *вязкое взаимодействие внешнего* течения и течения в пограничном слое, так что разделение течения на внешний поток и пограничный слой становится сомнительным.

По Хейзу и Пробстину [24], все взаимодействия между внешним потоком и пограничным слоем можно условно разделить на три группы явлений:

1) *взаимодействие через давление*;

2) *вихревое взаимодействие*;

3) *эффекты, связанные с поперечной кривизной обтекаемого тела.*

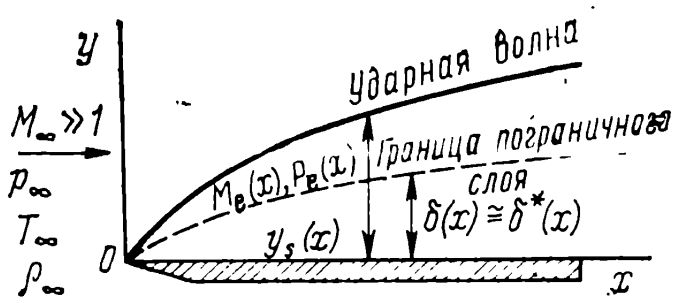


Рис. 7.4.3. Взаимодействие между головной ударной волной и пограничным слоем на плоской пластинке

Взаимодействием через давление называют эффект изменения конфигурации ударной волны и поля давления в потоке, возникающий вследствие сравнительно большого отклонения внешних линий тока, которое вызывается сравнительно толстым пограничным слоем.

Известно, что пограничный слой обладает *эффектом вытеснения* — так называют увеличение эффективных размеров тела, возникающее из-за уменьшения потока массы внутри пограничного слоя. Увеличение эффективных размеров определяется так называемой *толщиной вытеснения* δ_*. Из соотношения

$$\rho_e u_e (\delta - \delta_*) = \int_0^\delta \rho u \, dy \qquad (7.4.33)$$

при $\delta \to \infty$ имеем

$$\delta_* = \int_0^\infty \left(1 - \frac{\rho u}{\rho_e u_e}\right) dy. \qquad (7.4.34)$$

Обычно δ_* очень мала, однако если скорость внешнего течения велика и реализуется гиперзвуковой пограничный слой, то внутри пограничного слоя температура велика, а плотность мала, так что δ^* почти достигает толщины пограничного слоя.

На **рис. 7.4.3** приведена схема поля течения, индуцированного пограничным слоем на плоской пластинке. Здесь $y_s(x)$ — волна, а $\delta(x)$ — граница пограничного слоя. Скорость внешнего течения u_∞ не совпадает со скоростью однородного поступательного потока u_∞ и определяется формой эквивалентного тела, которое представляет собой первоначальное тело, поперечный размер которого увеличен на толщину вытеснения. В связи с этим взаимодействие через давление называют также *взаимодействием, индуцированным пограничным слоем.*

Согласно [24], имеют место *слабое* и *сильное взаимодействия* внешнего течения и пограничного слоя через давление.

Слабые взаимодействия имеют место при $k \leqslant 1$ или $d\delta^*/dx < \vartheta_w$ и произвольном значении $Ma_\infty \vartheta_w$, где $k = Ma_\infty (\vartheta_w + d\delta^*/dx)$ — местный параметр гиперзвукового подобия, а ϑ_w — местный угол наклона поверхности тела к оси. Таким образом, *слабые взаимодействия реализуются при обтекании тонких клиньев с малыми углами атаки при больших числах Рейнольдса и Маха или при умеренных сверхзвуковых числах Маха и малых числах Рейнольдса.* В частности, слабое взаимодействие реализуется для достаточно больших значений x при гиперзвуковом обтекании пластинки.

В результате приближенного анализа проблемы слабого взаимодействия при обтекании теплоизолированной пластинки гиперзвуковым потоком в работе [24] получено выражение для давления на внешней границе пограничного слоя при $Pr = 0{,}725$ и $\gamma = 1{,}4$:

$$p_e/p_\infty = 1 + 0{,}31\bar{\chi} + 0{,}5\bar{\chi}^2; \quad \bar{\chi} = Ma_{\text{перв}} \sqrt{c_{\text{перв}}} / \sqrt{Re_{x\text{перв}}}, \tag{7.4.35}$$

где $\bar{\chi}$ — гиперзвуковой параметр взаимодействия

$$c_{\text{перв}} = \frac{\eta_w}{\eta_{\text{перв}}} \left(\frac{T_{\text{перв}}}{T_w} \right),$$

$Re_{x\,\text{перв}}$ — местное число Рейнольдса, индекс «перв» приписывается величинам, характеризующим течение без вязких эффектов.

Из (7.4.36) следует, что *давление на внешней границе пограничного слоя в индуцированном течении отличается от давления в однородном поступательном потоке p_∞, тем сильнее, чем больше $\bar{\chi}$.*

Сильное взаимодействие через давление имеет место при $d\delta^*/dx > \theta_w$ и $k^2 \gg 1$. В частности, при обтекании пластинки сильное взаимодействие реализуется в окрестности ее передней кромки. В результате приближенного анализа в работе [24] при $Pr = 1$ и $\gamma = 1{,}4$ для гиперзвукового обтекания теплоизолированной пластинки получена следующая **формула для давления, индуцированного при сильном взаимодействии:**

$$p_e/p_\infty = 0{,}514\bar{\chi} + 0{,}759 + O(\bar{\chi} - 1). \tag{7.4.36}$$

При выводе системы уравнений пограничного слоя считалось, что внешнее течение влияет на его структуру только посредством величин p_e и u_e. Однако если завихренность

во внешнем течении достаточно велика, то она также может влиять на структуру пограничного слоя. В частности, такая ситуация реализуется при гиперзвуковых обтеканиях тел, сопровождающихся появлением криволинейных скачков уплотнения.

При рассмотрении вихревого взаимодействия обычно считают [24, 69], что соотношение между скоростью и линией тока, на которой она измеряется, не зависит от наличия пограничного слоя. Основным **критерием подобия вихревого взаимодействия** является величина

$$\Omega = \frac{\zeta_{\text{нев}}}{u_{\text{нев}}/\delta}, \qquad (7.4.37)$$

где ζ — вихрь скорости *, а индекс «нев» относится к параметрам на границе эквивалентного течения невязкой жидкости.

Приближенный анализ проблемы вязкого взаимодействия [24] показал, что в окрестности точки торможения на осесимметричном затупленном теле, поверхность которого сильно охлаждается, напряжение трения на поверхности увеличивается вследствие вихревого взаимодействия в $1+0{,}49\,\Omega$ раза, а плотность теплового потока — в $1+0{,}19\times\Omega$ раза.

В заключение заметим, что согласно [24] затупленность передней кромки обтекаемого тела создает в ее окрестности область повышенного давления. В этой зоне изменение давления вследствие затупленности преобладает над изменением давления вследствие эффектов вязкого взаимодействия. Область изменения параметров, где существенно влияние затупленности, ограничивается неравенством

$$\bar{\chi} \gg M_\infty^{3/2}/\sqrt{\mathrm{Re}_t}, \quad \mathrm{Re}_t = \rho_\infty u_\infty r_0/\eta_\infty, \qquad (7.4.38)$$

где индекс ∞ приписывают параметрам невозмущенного потока, r_0 — радиус кривизны.

Таким образом, *при решении конкретных практических задач гиперзвукового обтекания тел необходимо, как правило, учитывать эффекты вязкого взаимодействия внешнего течения и течения в пограничном слое.*

Для математического моделирования конкретных течений многокомпонентного реагирующего газа в пограничном

---

* Вихрь скорости $\zeta = (\mathrm{rot}\ \mathbf{v})_z$, где z — ось, перпендикулярная плоскости течения, согласно [24], считается положительным, если скорость возрастает при удалении от тела.

слое необходимо поставить дополнительно начальные и граничные условия. Начальные условия в общем случае имеют вид

$$u|_{t=0} = f_1(x, y);\ c_\alpha|_{t=0} = \varphi_\alpha(x, y);\ T|_{t=0} = f_2(x, y);$$
$$p = f_3(x, y),\ L_\nu|_{t=0} = F_\nu(x, y). \qquad (7.4.39)$$

Конкретный вид функций $f_1, f_2, f_3, \varphi_\alpha, F_\nu$ определяется для каждой конкретной задачи в отдельности (см. § 5.6).

Как правило, пограничный слой считают асимптотически тонким и внешняя граница пограничного слоя реализуется при $y \to \infty$. Условия на внешней границе пограничного слоя имеют вид

$$u|_{y=\infty} = u_e(x, t);\ c_\alpha|_{y=\infty} = c_{\alpha e}(x, t);\ T_{y=\infty} = T_e. \qquad (7.4.40)$$

Из физического смысла величин ρ_e, T_e, $c_{\alpha e}$ и p_e следует что они представляют собой плотность, температуру, концентрации компонентов и давление на поверхности твердого тела при обтекании его потоком невязкого, но реагирующего газа. Следовательно, для определения этих величин необходимо решать систему уравнений физической газодинамики с соответствующими граничными и начальными условиями.

Если давление $p_e = p_e(x, t)$ известно, например, из эксперимента, то величины u_e, $c_{\alpha e}$, T_e, ρ_e как функции от x могут быть легко определены из достаточно простой системы уравнений:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial u_e}{\partial t} + u_e \frac{\partial u_e}{\partial x} = -\frac{1}{\rho_e}\frac{\partial p_e}{\partial x};\\
&\rho_e\left(\frac{\partial c_{\alpha e}}{\partial t} + u_e \frac{\partial c_{\alpha e}}{\partial x}\right) = R_{\alpha e};\ \alpha = 1, \ldots, \mu - 1;\\
&\sum_{\alpha=1}^{\mu} c_{\alpha e} = 1;\\
&\rho_e c_p\left(\frac{\partial T_e}{\partial t} + u_e \frac{\partial T_e}{\partial x}\right) = \frac{\partial p_e}{\partial t} + u_e \frac{\partial p_e}{\partial x} +\\
&\qquad + \sum_{k=1}^{N_r} R_k q_k;\\
&p_e = \rho_e R T_e \sum_{\alpha=1}^{\mu} (c_{\alpha e}/M_\alpha).
\end{aligned}\right\} \qquad (7.4.41)$$

Система уравнений (7.4.41) может быть получена из системы уравнений пограничного слоя при $y \to \infty$.

Обсудим в связи с системой уравнений (7.4.41) вопрос о распространении возмущений в пограничном слое. Если не учитывать излучения, то система уравнений пограничного слоя, как уже отмечалось выше, является системой уравнений параболического типа. Тогда, как известно из математической физики [70], если течение в пограничном слое получит малое возмущение в точке x_0, y_0 в момент t_0, то мгновенно оно станет возмущенным всюду вдоль линии $x = x_0$, хотя это возмущение экспоненциально мало ($\sim \exp\{-(y - y_0)^2/[4\nu_\infty (t - t_0)]\}$, где ν_∞ — кинематическая вязкость). Достигнув внешней границы пограничного слоя, это возмущение будет распространяться вверх по потоку со скоростью $u_e + a_e$ и вниз по потоку со скоростью $u_e - a_e$, где a_e — скорость звука на внешней границе пограничного слоя.

Таким образом, только в том случае, если $u_e > a_e$, состояние в пограничном слое при $x > x_0$ не влияет на состояние пограничного слоя при $x < x_0$. Обычно этот эффект не учитывают, так как возмущение на внешней границе пограничного слоя экспоненциально мало. Однако в том случае, если имеет место отрыв пограничного слоя (см. § 7.10) при $u_e < a_e$, возмущение внешнего течения нельзя считать малым и происходит перестройка всего течения на внешней границе, а вместе с ним и течения внутри пограничного слоя.

В заключение отметим, что наряду с условиями на внешней границе пограничного слоя необходимо использовать полученные в § 5.5 и 6.3 граничные условия на поверхности обтекаемого тела.

§ 7.5. Система уравнений для установившихся течений в пограничном слое и преобразование Дородницына

Если газо- и термодинамические параметры, определяющие течение в пограничном слое, не зависят явно от времени, то такое течение называют *установившимся* или *стационарным*. Для установившихся течений в основной системе уравнений пограничного слоя члены с оператором $\partial/\partial t$ равны, по определению, нулю.

С практической точки зрения воспрос о стационарности течения сводится к оценке веса членов с локальной производной $\partial/\partial t$, т. е., иначе говоря, к оценке числа Струхаля Sh. В § 5.4 показано, что значение Sh весьма сильно зависит от

того, какое из времен принимается за характерное. В общем случае этот вопрос с точки зрения теорий подобия и размерности обсуждается в § 5.4.

Основная система уравнений для стационарных течений химически неравновесного газа в пограничном слое в отсутствие термодиффузии и диффузионного термоэффекта имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial x}\rho u r^m + \frac{\partial}{\partial y}\rho v r^m = 0 \text{ (уравнение неразрывности)}, \quad (7.5.1)$$

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{dp}{dx} + \frac{\partial}{\partial y}\left(\eta \frac{\partial u}{\partial y}\right) \quad (7.5.2)$$

(уравнение сохранения импульса),

$$\rho u \frac{\partial \bar{c}_\alpha}{\partial x} + \rho v \frac{\partial \bar{c}_\alpha}{\partial y} + \frac{\partial \bar{j}_{\alpha y}}{\partial y} = \sum_{r=1}^{e} (\nu'_{\alpha r} - \nu_{\alpha r}) \times$$

$$\times \left[K_{fr} \rho^{m_r} \prod_{j=1}^{\mu} \bar{c}_j^{\nu_{jr}} - k_{br} \rho^{m'_r} \prod_{j=1}^{\mu} \bar{c}_j^{\nu'_{jr}} \right] \quad (7.5.3$$

(уравнение неразрывности для компонентов),

$$\rho u \frac{\partial}{\partial x}\left(\sum_{\alpha=1}^{\mu} \bar{c}_\alpha M_\alpha h_\alpha\right) + \rho v \frac{\partial}{\partial y}\left(\sum_{\alpha=1}^{\mu} \bar{c}_\alpha M_\alpha h_\alpha\right) =$$

$$= u \frac{dp}{dx} + \eta \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 + \frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y}\right) -$$

$$- \frac{\partial}{\partial y}\left(\sum_{\alpha=1}^{\mu} \bar{J}_\alpha M_\alpha h_\alpha\right) - \frac{\partial q_R}{\partial y} \quad (7.5.4)$$

(уравнение энергии),

$$p = \rho R T \sum_{\alpha=1}^{\mu} \bar{c}_\alpha \text{ (уравнение состояния)}, \quad (7.5.5)$$

где черта означает, что соответствующая величина, характеризующая компонент α в смеси газов, отнесена к молярной массе M_α. При выводе уравнения энергии (7.5.4) не учитывались диффузионный термоэффект и работа объемных сил и использовалось уравнение энергии в форме (5.1.14).

Иногда вместо μ уравнений неразрывности для компонентов удобно использовать ν уравнений неразрывности для элемента

$$\rho u \frac{\partial}{\partial x} \sum_{\alpha=1}^{\mu} n_{\tau\alpha} \bar{c}_\alpha + \rho v \frac{\partial}{\partial y} \sum_{\alpha=1}^{\mu} n_{\tau\alpha} \bar{c}_\alpha +$$

$$+ \frac{\partial}{\partial y} \sum_{\alpha=1}^{\mu} n_{\tau\alpha} \bar{J}_\alpha = 0, \qquad (7.5.6)$$

$\tau = 1, \ldots, \nu$,

$\mu - \nu - 1$ уравнений (7.5.3) для концентрации компонентов и соотношение

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} \bar{c}_\alpha M_\alpha = 1. \qquad (7.5.7)$$

Здесь $n_{\tau\alpha}$ — число атомов элемента τ в молекуле α-компонента.

Для выписанной выше системы уравнений граничные условия на внешней границе пограничного слоя определяются из системы обыкновенных дифференциальных уравнений (7.4.41). В частности, для стационарных адиабатных течений совершенного газа соответствующая система уравнений для u_e и T_e

$$\rho_e u_e \frac{du_e}{dx} = -\frac{dp_e}{dx}; \quad \rho c_{pe} \frac{dT_e}{dx} = \frac{dp_e}{dx} \qquad (7.5.8)$$

имеет точное решение

$$u_e = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma-1} \frac{p_{e0}}{\rho_{e0}} \left[1 - \left(\frac{p_e(x)}{p_{e0}}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right]}; \qquad (7.5.9)$$

$$T_e = T_{e0} \left[\frac{p_e(x)}{p_{e0}}\right]^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}; \quad \gamma = c_p/c_V, \qquad (7.5.10)$$

если известны распределение давления $p_e(x)$ по обводу обтекаемого тела, давление p_{e0} и температура T_{e0} в точке торможения потока.

С точки зрения простоты получения конкретных числовых результатов представляет интерес отыскание решений только от одной независимой переменной, являющейся комбинацией переменных x, y. Эти решения называют *автомодельными*.

Перейдем к отысканию автомодельных решений приведенных выше уравнений пограничного слоя. С этой целью введем функцию тока

$$\rho u r^m = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad \rho v r^m = -\frac{\partial \psi}{\partial x}. \qquad (7.5.11)$$

Тогда уравнение движения примет вид

$$\frac{\partial \psi}{\partial y}\frac{\partial u}{\partial x}-\frac{\partial \psi}{\partial x}\frac{\partial u}{\partial y}=-r^m\frac{dp_e}{dx}+r^m\frac{\partial}{\partial y}\left(\eta\frac{\partial u}{\partial y}\right). \quad (7.5.12)$$

Будем искать автомодельные решения уравнения (7.5.12) в виде

$$\psi(x,\bar{\eta})=N(x)f(\bar{\eta}),\ u(x,\bar{\eta})=u_e(x)f'_{\bar{\eta}}(\bar{\eta}). \quad (7.5.13)$$

Тогда

$$\frac{\partial \psi}{\partial y}=\frac{\partial \psi}{\partial \bar{\eta}}\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial y}=N(x)f'_{\bar{\eta}}(\bar{\eta})\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial y}. \quad (7.5.14)$$

Штрих здесь и в дальнейшем означает дифференцирование*. Индекс e относится к параметрам пограничного слоя на его внешней границе. Из уравнений (7.5.8), (7.5.11), (7.5.12) следует

$$\rho u r^m=N(x)f'_{\bar{\eta}}(\bar{\eta})\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial y}=\rho r^m u_e(x)f'_{\bar{\eta}}(\bar{\eta}),$$

$$\bar{\eta}=\frac{u_e r^m}{N(x)}\int_0^y \rho dy. \quad (7.5.15)$$

Запишем дифференциальное уравнение движения в переменных $\bar{\eta}$, x. Для этого заметим, что

$$\frac{\partial \psi}{\partial y}=\rho u_e r^m f'_{\bar{\eta}},\ \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x}=f\frac{dN}{\partial x}+Nf'_{\bar{\eta}}\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial x},$$

$$\frac{\partial u}{\partial x}=f'_{\bar{\eta}}\frac{du_e}{dx}+u_e f''_{\bar{\eta}\bar{\eta}}\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial x},\ \frac{\partial u}{\partial y}=u_e^2 f''_{\bar{\eta}\bar{\eta}}\frac{\rho r^m}{N}.$$

Подставим вышеприведенные соотношения в уравнение (7.5.14):

$$\rho u_e r^m f'_{\bar{\eta}}\left[f'_{\bar{\eta}}\frac{du_e}{dx}+u_e f''_{\bar{\eta}\bar{\eta}}\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial x}\right]-u_e^2 f''_{\bar{\eta}\bar{\eta}}\frac{\rho r^m}{N}\left[f\frac{\partial N}{\partial x}+\right.$$

$$\left.+Nf'_{\bar{\eta}}\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial x}\right]=r^m\rho_e u_e\frac{du_e}{dx}+(lf'_{\bar{\eta}\bar{\eta}})'_{\bar{\eta}}\frac{\eta_w\rho_w u_e^3\rho r^{3m}}{N^2}, \quad (7.5.16)$$

где $l=\rho\eta/(\rho_w\eta_w)$. Уравнение (7.5.16) запишем в виде

---

* Исключение составляют стехиометрические коэффициенты $\nu'_{\alpha r}$, а также $m'_r=\sum_{\alpha=1}^{\mu}\nu'_{\alpha r}$.

$$\left(lf''_{\eta\eta}\right)'_{\eta}\frac{\eta_w \rho_w u_e r^{2m}}{N\,(dN/dx)}+ff''_{\eta\eta}+\frac{du_e}{dx}\left(\frac{\rho_e}{\rho}-f'^{2}_{\eta}\right)\frac{N}{u_e\,(dN/dx)}=0.$$

Функцию $N(x)$ выберем из условия обращения в единицу множителя при первом члене уравнения. В результате имеем

$$N=\left[2\int_0^x \eta_w \rho_w u_e r^{2m}\,dx\right]^{1/2}. \qquad (7.5.17)$$

Тогда уравнение примет вид

$$\left(lf''_{\eta\eta}\right)'_{\eta}+ff''_{\eta\eta}+2\left(\frac{\rho_e}{\rho}-f'^{2}_{\eta}\right)\frac{d\ln u_e}{d\ln \xi}=0, \qquad (7.5.18)$$

где

$$\xi=\int_0^x \eta_w \rho_w u_e r^{2m}\,dx. \qquad (7.5.19)$$

Таким образом, автомодельными переменными в данном случае будут *

$$\bar{\eta}=\frac{u_e r^m}{\sqrt{2\xi}}\int_0^y \rho\,dy,\quad \xi=\int_0^x \eta_w \rho_w u_e r^{2m}\,dx. \qquad (7.5.20)$$

Переменные η, ξ были впервые введены А. А. Дородницыным [71]. Заметим, что в этом случае

$$\psi(x,\bar{\eta})=\sqrt{2\xi}\,f(\bar{\eta}),\quad N=\sqrt{2\xi}. \qquad (7.5.21)$$

Соотношения (7.5.20) содержат как частный случай все известные автомодельные переменные, использовавшиеся в гидродинамике:

1) $u_e=\text{const}$, $\rho=\text{const}$, $\eta=\text{const}$, $m=0$. **Преобразование Блазиуса:**

$$\xi=\eta\rho u_e x,\quad \bar{\eta}=y\Big/\sqrt{\frac{2\eta}{\rho u_e}x};$$

---

* Иногда безразмерную величину l определяют иначе: $l=\rho\eta/(\rho_e\eta_e)$. В этом случае $\xi=\int_0^x \eta_e\rho_e u_e r^{2m}\,dx$.

2) $u_e = \text{const}$, $\rho = \text{const}$, $\eta = \text{const}$, $m = 1$. **Преобразование Степанова — Манглера:**

$$\xi = \eta\rho u_e \int_0^x r^2\,dx, \quad \bar{\eta} = \frac{y}{\sqrt{\dfrac{2\eta}{\rho u_e r^2}\displaystyle\int_0^x r^2\,dx}};$$

3) $m=0$. **Преобразование Иллингворса—Леви:**

$$\xi = \int_0^x \rho_w \eta_w u_e\,dx, \quad \bar{\eta} = \frac{u_e}{\sqrt{2\xi}} \int_0^y \rho\,dy.$$

Нетрудно теперь получить уравнения энергии и неразрывности для компонентов, если предположить, что

$$g = G(\bar{\eta})\, h_e(\xi), \tag{7.5.22}$$

$$\bar{c}_\alpha = S_\alpha(\bar{\eta})\, \bar{c}_{\alpha e}(\xi), \tag{7.5.23}$$

где

$$g = \frac{u^2}{2} + \sum_{\alpha=1}^{\mu} \bar{c}_\alpha M_\alpha h_\alpha.$$

Заметим, что уравнение энергии можно представить в виде

$$\rho u \frac{\partial g}{\partial x} + \rho v \frac{\partial g}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y}\left[\eta\left(1 - \frac{1}{\mathrm{Pr}}\right)\frac{\partial \frac{u^2}{2}}{\partial y} + \frac{\eta}{\mathrm{Pr}}\frac{\partial g}{\partial y} - \right.$$

$$\left. - \sum_{\alpha=1}^{\mu} \bar{J}_{\alpha\eta} M_\alpha h_\alpha - \frac{\eta}{\mathrm{Pr}} \sum_{\alpha=1}^{\mu} \bar{c}'_{\alpha y} M_\alpha h_\alpha - q_R\right], \tag{7.5.24}$$

для этого уравнение движения (7.5.2) следует умножить на u и сложить почленно с уравнением энергии в форме (7.5.4).

Итак, с учетом (7.5.22) и (7.5.24) уравнение сохранения энергии принимает вид

$$\left(\frac{l}{\mathrm{Pr}} G'_{\bar{\eta}}\right)'_{\bar{\eta}} + f G'_{\bar{\eta}} - \left[\frac{l}{\mathrm{Pr}} \sum_{\alpha=1}^{\mu} \tilde{H}_\alpha M_\alpha \bar{c}'_{\alpha\bar{\eta}}\right]'_{\bar{\eta}} -$$

$$- \left[\sum_{\alpha=1}^{\mu} H_\alpha M_\alpha \bar{J}_{\alpha\bar{\eta}}\right]'_{\bar{\eta}} - \tilde{Q}'_{R\bar{\eta}} = 2\xi f'_{\bar{\eta}} G \frac{h'_e \xi}{h_e} +$$

$$+\frac{u_e^2}{h_e}\left[l\left(\frac{1}{\mathrm{Pr}}-1\right)f'_{\bar\eta}f''_{\bar\eta\bar\eta}\right]'_{\bar\eta}, \qquad (7.5.25)$$

где введены обозначения

$$\widetilde{H}_\alpha=\frac{h_\alpha}{h_e},\ \widetilde{Q}_R=\frac{q_R\sqrt{2\xi}}{\rho_w\eta_w u_e r h_e},\ \bar J_{\alpha\eta}=\frac{\bar j_{\alpha\eta}\rho}{\bar\eta'_y\rho_w\eta_w}.$$

Число $\mathrm{Pr}=\eta c_p/\lambda$ определено через замороженную теплоемкость смеси

$$c_p=\sum_{\alpha=1}^{\mu}c_{p\alpha}\bar c_\alpha M_\alpha;\ h=\sum_{\alpha=1}^{\mu}\bar c_\alpha M_\alpha h_\alpha.$$

Приведем еще **автомодельное уравнение неразрывности для компонентов:**

$$(\bar J_{\alpha\bar\eta})'_{\bar\eta}-f\bar c_{\alpha\bar\eta}=\bar R_\alpha\frac{2\xi}{\rho u_e^2 r^{2k}\rho_w\eta_w}-2\xi S_\alpha f'_{\bar\eta}\bar c'_{\alpha e\xi}. \qquad (7.5.26)$$

Проекция плотности диффузионного потока $j_{\alpha y}$ связана с градиентами концентрации соотношениями (см. гл. 3)

$$j_{\alpha y}=\rho\sum_{\beta=1}^{\mu}D_{\alpha\beta}M_\alpha M_\beta\left[\bar c'_{\beta y}\sum_{k=1}^{\mu}\bar c_k-\bar c_\beta\sum_{k=1}^{\mu}\bar c'_{ky}\right] \qquad (7.5.27)$$

или

$$\bar J_{\alpha\bar\eta}=\frac{l}{\mathrm{Pr}}\sum_{\beta=1}^{\mu}M_\beta^*\mathrm{Le}_{\alpha\beta}\left[\bar c'_{\beta\bar\eta}\sum_{k=1}^{\mu}\bar c_k-\bar c_\beta\sum_{k=1}^{\mu}c'_{k\bar\eta}\right]. \qquad (7.5.28)$$

В уравнении (7.5.28) $\mathrm{Le}_{\alpha\beta}$ — обобщенные числа Льюиса:

$$\mathrm{Le}_{\alpha\beta}=\rho D_{\alpha\beta}c_p/\lambda. \qquad (7.5.29)$$

Для бинарной смеси газов, состоящей из компонентов α и β, обобщенный коэффициент диффузии $D_{\alpha\beta}$ совпадает с бинарным коэффициентом диффузии $D_{\alpha\beta}$ и, следовательно, уравнение (7.5.28) принимает форму известного **закона Фика:**

$$j_{\alpha y}=-\rho D_{\alpha\beta}M_\alpha\bar c'_{\alpha y}, \qquad (7.5.30)$$

$$\bar J_{\alpha\bar\eta}=-\frac{l}{\mathrm{Pr}}\mathrm{Le}_{\alpha\beta}\bar c'_{\alpha\bar\eta}. \qquad (7.5.31)$$

В общем случае для неавтомодельных решений

$$\psi=\sqrt{2\xi}f(\bar\eta,\xi);\ g=G(\bar\eta,\xi)h_e(\xi);\ \bar c_\alpha=S_\alpha(\bar\eta,\xi)\bar c_{\alpha e}(\xi).$$

Уравнения стационарного и многокомпонентного пограничного слоя в переменных η, ξ имеют вид

$$\rho v = -\frac{1}{r^m}\left[\left(\sqrt{2\xi}\, f'_\xi + \frac{f}{\sqrt{2\xi}}\right)\xi'_x + \sqrt{2\xi}\, f'_{\bar\eta}\,\bar\eta'_x\right], \quad (7.5.32)$$

$$(l f''_{\bar\eta\,\bar\eta})'_{\bar\eta} + f f''_{\bar\eta\eta} + 2\left(\frac{\rho_e}{\rho} - f'^2_{\bar\eta}\right)\frac{d\ln u_e}{d\ln\xi} = 2\xi\left[f'_{\bar\eta} f''_{\bar\eta\xi} - f'_\xi f''_{\bar\eta\eta}\right], \quad (7.5.33)$$

$$\left(\frac{l}{\mathrm{Pr}} G'_{\bar\eta}\right)'_{\bar\eta} + f G'_{\bar\eta} - \left[\frac{l}{\mathrm{Pr}}\sum_{\alpha=1}^{\mu} M_\alpha \tilde H_\alpha \bar c'_{\alpha\bar\eta}\right]'_{\bar\eta} - \left[\sum_{\alpha=1}^{\mu} M_\alpha \tilde H_\alpha \bar J_{\alpha\bar\eta}\right]'_{\bar\eta} - \tilde Q'_{R\bar\eta} + \frac{u_e^2}{h_e}\left[l\left(1-\frac{1}{\mathrm{Pr}}\right) f'_{\bar\eta} f''_{\bar\eta\eta}\right]'_{\bar\eta} = 2\xi\left[f'_{\bar\eta} G'_\xi - G''_{\bar\eta} f'_\xi\right] + 2\xi f'_{\bar\eta} G\frac{h'_{e\xi}}{h_e}, \quad (7.5.34)$$

$$(\bar J_{\alpha\bar\eta})'_{\bar\eta} - f\bar c'_{\alpha\bar\eta} - 2\xi\left[f'_\xi \bar c'_{\alpha\bar\eta} - f'_{\bar\eta}\bar c'_{\alpha\xi}\right] = \bar R_\alpha \frac{2\xi}{\rho u_e \xi'_x}. \quad (7.5.35)$$

Уравнения неразрывности для элементов

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} n_{\tau\alpha}\left[(\bar J_{\alpha\bar\eta})'_{\bar\eta} - f\bar c'_{\alpha\bar\eta}\right] = 2\xi\left[f'_\xi \sum_{\alpha=1}^{\mu} n_{\tau\alpha}\bar c'_{\alpha\bar\eta} - f'_{\bar\eta}\sum_{\alpha=1}^{\mu} n_{\tau\alpha}\bar c'_{\alpha\xi}\right], \quad \tau = 1, 2, \ldots \nu. \quad (7.5.36)$$

Часто бывает удобным записывать уравнение энергии через безразмерную температуру $\theta = T/T_e$:

$$\frac{\partial}{\partial\bar\eta}\left(\frac{c_p}{c_{pw}}\frac{l}{\mathrm{Pr}}\frac{\partial\theta}{\partial\bar\eta}\right) + \frac{c_p}{c_{pw}} f\frac{\partial\theta}{\partial\bar\eta} + \frac{2\sum_{j=1}^{N_r} q_j R_j}{\rho c_{pw} T_e u_e}\left(\frac{d\ln\xi}{dy}\right)^{-1} + \frac{u_e^2 l}{c_{pw} T_e}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial\bar\eta^2}\right)^2 + l\frac{\partial\theta}{\partial\bar\eta}\sum_{\alpha=1}^{\mu}\frac{c_p}{c_{pw}}\bar J_{\alpha\bar\eta} M_\alpha = \frac{\partial f}{\partial\bar\eta}\left[\frac{2c_p}{c_{pw}}\theta\frac{d\ln T_e}{d\ln\xi} + \frac{2u_e^2\rho_e}{c_{pw} T_e \rho}\frac{d\ln u_e}{d\ln\xi}\right] +$$

$$+\frac{2c_p}{c_{pw}}\xi\left(\frac{\partial f}{\partial\bar{\eta}}\frac{\partial\theta}{\partial\xi}-\frac{\partial f}{\partial\xi}\frac{\partial\theta}{\partial\bar{\eta}}\right). \qquad (7.5.37)$$

При использовании безразмерной функции тока и переменных Дородницына граничные условия для скорости должны быть заменены на граничные условия для f:

$$f'|_{\eta\to\infty}=1;\ f'|_{\eta\to 0}=0;\ f|_{\eta=0}=0. \qquad (7.5.38)$$

Второе условие (7.5.38) вытекает из условия прилипания, а третье — из условия непроницаемости поверхности тела.

Если стационарное течение невязкого газа вихревое, то первое граничное условие (7.5.38) согласно [24] следует записать в виде

$$\left(\frac{df}{d\bar{\eta}}\right)^2=1+2\Omega f,\ \frac{df}{d\bar{\eta}}=\frac{u}{u_e}, \qquad (7.5.39)$$

где Ω определяется формулой (7.4.37). Что касается граничных условий на поверхности обтекаемого тела, то они даны в § 5.5 и 6.3.

В заключение этого параграфа отметим, что в последнее время переменные Дородницына используют и при решении уравнений нестационарного пограничного слоя со стационарными граничными условиями при $y\to\infty$, в результате чего уравнения для осесимметричных нестационарных течений принимают следующий вид:

$$\frac{\partial}{\partial\eta}\left(l\frac{\partial\bar{u}}{\partial\bar{\eta}}\right)+f\frac{\partial\bar{u}}{\partial\bar{\eta}}=\beta(\bar{u}^2-\bar{\rho}^{-1})+2\xi\left(\bar{u}\frac{\partial\bar{u}}{\partial\xi}-\right.$$

$$\left.-\frac{\partial f}{\partial\xi}\frac{\partial\bar{u}}{\partial\bar{\eta}}\right)+\bar{\alpha}\frac{\partial\bar{u}}{\partial\tau},\ \tau=t\beta_x;\ \bar{\rho}=\frac{\rho}{\rho_e};\ \bar{\alpha}=\frac{2}{u_e}\left(\frac{d\ln\xi}{dx}\right)^{-1}\beta_x; \qquad (7.5.40)$$

$$\frac{\partial}{\partial\bar{\eta}}\left(\frac{lc_p}{\mathrm{Pr}\,c_{poe}}\frac{\partial\theta}{\partial\bar{\eta}}\right)+f\frac{\partial\theta}{\partial\bar{\eta}}=2\xi\left(\bar{u}\frac{\partial\theta}{\partial\xi}-\frac{\partial f}{\partial\xi}\frac{\partial\theta}{\partial\bar{\eta}}\right)+$$

$$+\frac{\bar{\alpha}c_p}{c_{poe}}\frac{\partial\theta}{\partial\tau}-\frac{lu_e^2}{c_{poe}T_{e0}}\left(\frac{\partial\bar{u}}{\partial\bar{\eta}}\right)^2-\frac{\bar{\alpha}}{\rho}\frac{\sum_{j=1}^{N_r}q_jR_j}{c_{poe}T_{e0}\beta_x}+$$

$$+\frac{2M_e\,d\ln u_e}{M\,d\ln\xi}\frac{u_e^2}{c_{poe}T_{e0}}\frac{\theta}{\theta_e}\bar{u};\ \theta=\frac{T}{T_{e0}};$$

$$\bar{u}_e = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma-1}\frac{p_{e0}}{\rho_{e0}}\left[1-\left(\frac{p_e}{p_{e0}}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right]}; \qquad (7.5.41)$$

$$\frac{\partial}{\partial\bar{\eta}}\left(\frac{l}{\mathrm{Sc}_\alpha}\frac{\partial c_\alpha}{\partial\bar{\eta}}\right)+f\frac{\partial c_\alpha}{\partial\bar{\eta}}=2\xi\left(\bar{u}\frac{\partial c_\alpha}{\partial\xi}-\frac{\partial f}{\partial\xi}\frac{\partial c_\alpha}{\partial\bar{\eta}}\right)+$$

$$+\bar{\alpha}\frac{\partial c_\alpha}{\partial\tau}-\frac{\bar{\alpha}R_\alpha}{\rho\beta_x};\ \alpha=1,\ 2,\ \ldots,\ \mu-1;\ \sum_{\alpha=1}^{\mu}c_\alpha=1; \qquad (7.5.42)$$

$$\theta_e=\left(\frac{p_e}{p_{e0}}\right)^{\gamma-1/\gamma},\ p_e=\frac{\rho RT}{M};\ \frac{1}{M}=\sum_{\alpha=1}^{\mu}\frac{c_\alpha}{M_\alpha},$$

$$\bar{u}=\frac{u}{u_e}=\frac{\partial f}{\partial\bar{\eta}},\ \rho v=-\frac{1}{r}\left[\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{\xi}}\left(f+2\xi\frac{\partial f}{\partial\xi}\right)\frac{\partial\xi}{\partial x}+\right.$$

$$\left.+\sqrt{2\xi}\frac{\partial f}{\partial\bar{\eta}}\frac{\partial\bar{\eta}}{\partial x}-\int_0^y\frac{\partial\rho r}{\partial t}\,dy\right] \qquad (7.5.43)$$

Здесь α — безразмерная функция, $\tau = t\beta_x$ — безразмерное время; $\beta_x = \left(\frac{du_e}{dx}\right)_{x=0}$; $\bar{u}$ — безразмерная проекция скорости на ось x; $\mathrm{Sc}_\alpha = \eta/\rho(D_\alpha)$ — число Шмидта для α-компонента; D_α — эффективный коэффициент диффузии; θ_e — безразмерная температура на внешней границе пограничного слоя; индекс $e0$ приписывается параметрам на внешней границе пограничного слоя в точке торможения.

При выводе уравнений (7.5.40) — (7.5.42) использовались переменные Дородницына в той форме, при которой $l = \rho\eta/(\rho_e\eta_e)$, поэтому граничные условия (7.5.38) для f сохраняют свой вид.

Из уравнений (7.5.40)—(7.5.42) как частный случай следуют выписанные выше уравнения для стационарного пограничного слоя, если в последних в качестве характерной температуры на внешней границе пограничного слоя выбирать значение температуры в точке торможения.

§ 7.6. Течение в вязком ударном слое

Уравнения пограничного слоя нельзя использовать при математическом описании течений в окрестности гиперзвуковых аппаратов, если высота полета достаточно велика, так

как в этом случае из-за малой плотности воздуха числа Рейнольдса становятся меньше тех значений, которые обеспечивают точность этих уравнений. В то же время использование полных уравнений Навье — Стокса представляет собой большие математические трудности. Поэтому в последнее время для математического описания гиперзвуковых течений на больших высотах используют **уравнения вязкого ударного слоя [72]:**

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u r^m)+\frac{\partial}{\partial y}(\rho v r^m H_1)=0;\ H_1=1+Ky; \quad (7.6.1)$$

$$\rho\frac{u}{H_1}\frac{\partial u}{\partial x}+\rho v\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\rho uvK}{H_1}+\frac{1}{H_1}\frac{\partial p}{\partial x}=$$

$$=\frac{\partial}{\partial y}\left[\eta\left(\frac{\partial u}{\partial y}-\frac{uK}{H_1}\right)\right]+\eta\left[\frac{2K}{H_1}+\frac{1}{r}\cos\varphi\right]\left(\frac{\partial u}{\partial y}-\frac{uK}{H_1}\right); \quad (7.6.2)$$

$$\frac{u}{H_1}\frac{\partial v}{\partial x}+v\frac{\partial v}{\partial y}-\frac{u^2K}{H_1}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial y}; \quad (7.6.3)$$

$$\frac{\rho u c_p}{H_1}\frac{\partial T}{\partial x}+\rho v c_p\frac{\partial T}{\partial y}-\frac{u}{H_1}\frac{\partial p}{\partial x}-v\frac{\partial p}{\partial y}=\frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda\frac{\partial T}{\partial y}\right)+$$

$$+\sum_{i=1}^{N_r}q_i R_i+\left(\frac{K}{H_1}+\frac{\cos\varphi}{r}\right)\lambda\frac{\partial T}{\partial y}-$$

$$-\frac{\partial T}{\partial y}\sum_{\alpha=1}^{\mu}c_{p\alpha}J_\alpha+\eta\left(\frac{\partial u}{\partial y}-\frac{Ku}{H_1}\right)^2; \quad (7.6.4)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu}J_\alpha=0;\ p=\frac{\rho RT}{M};\ \sum_{\alpha=1}^{\mu}c_\alpha=1;\ \frac{1}{M}=\sum_{\alpha=1}^{\mu}\frac{c_\alpha}{M_\alpha}; \quad (7.6.5)$$

$$\sum_{\beta=1}^{\mu}\frac{x_\alpha x_\beta}{\rho D_{\alpha\beta}}\left(\frac{J_\beta}{c_\beta}-\frac{J_\alpha}{c_\alpha}\right)=\frac{\partial x_\alpha}{\partial y}+(x_\alpha-c_\alpha)\frac{\partial \ln p}{\partial y};$$

$$\alpha=1,\ \ldots,\ \mu-1. \quad (7.6.6)$$

Здесь и на **рис. 7.6.1** H_1 — коэффициент Лямэ, K — кривизна контура тела, r_0 — радиус затупления тела, φ — угол между осью симметрии и касательной к контуру, σ — угол между осью симметрии течения и касательной к ударной волне, $\Delta(x)$ — расстояние по нормали к контуру от контура обтекаемого тела до ударной волны, $r = y\cos\varphi$ — кратчайшее расстояние между любой точкой M в области

определения G системы уравнений (7.6.1) — (7.6.6) и осью симметрии OO_1, r_w — кратчайшее расстояние между точкой контура и осью симметрии, l — толщина оболочки обтекаемого тела, а остальные обозначения те же, что и в теории пограничного слоя.

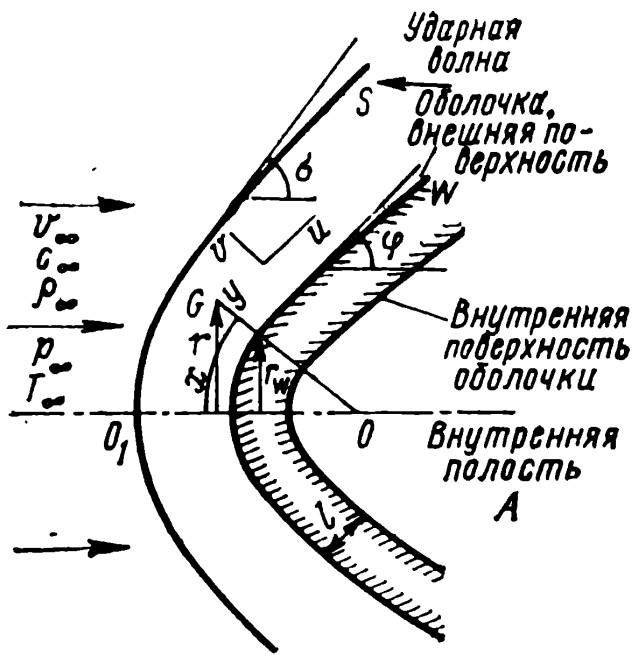


Рис. 7.6.1. Схема обтекания затупленного тела гиперзвуковым потоком газа с указанием положения ударной волны, поверхности обтекаемого тела и системы координат

Уравнения (7.6.1)—(7.6.6) описывают квазистационарное ламинарное течение в вязком ударном слое в отсутствие переноса энергии излучением и термодиффузии при условии, что внутренние степени свободы молекул возбуждены равновесно.

Легко видеть, что из системы уравнений (7.6.1) — (7.6.6) как частный случай следует система уравнений многокомпонентного пограничного слоя. В отличие от последней градиент давления поперек вязкого ударного слоя $dp/dy \neq 0$ и для его определения необходимо решать уравнение (7.6.3).

На больших высотах реализуется так называемый *режим размазанного слоя* и на ударной волне при $y = y_s$ необходимо использовать **модифицированные соотношения Ренкина — Гюгонио:**

$$v_s = u_s \operatorname{tg}\beta_s - \delta_s u_\infty \frac{\sin\sigma}{\cos\beta_s}, \tag{7.6.7}$$

$$\mu_s\left(\frac{\partial u}{\partial y} - \frac{K u_s}{H_1}\right) = (u_* - u_s)\,\rho_\infty v_\infty \frac{\sin\sigma}{\cos\beta_s \cos 2\beta_s}, \tag{7.6.8}$$

$$p_s = \rho_\infty v_\infty^2 (1-\delta_s)\sin^2\sigma + p_\infty, \tag{7.6.9}$$

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial y} = \left[H_\infty - \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_{\alpha\infty} h_{\alpha s} - \frac{u_s^2}{2} - \frac{(u_* - u_s)\,u_s}{\cos 2\beta_s}\right] \times$$

$$\times \rho_\infty v_\infty \frac{\sin\sigma}{\cos\beta_s}, \tag{7.6.10}$$

$$J_\alpha = (c_{\alpha s} - c_{\alpha\infty})\,\rho_\infty v_\infty \frac{\sin\sigma}{\cos\beta_s};\ \alpha = 1, \ldots, \mu-1;\ \sum_{\alpha=1}^{\mu} J^\alpha = 0. \tag{7.6.11}$$

Здесь $\delta_s = \rho_\infty/\rho_s$; $H_\infty = v_\infty^2/2 + c_{p\infty} T_\infty$, $\beta_s = \sigma - \varphi$, $u_* = u_\infty(\cos\sigma\cos\beta_s + \delta_s \sin\tau \sin\beta_s)$, индексы ∞ и s приписывают параметрам невозмущенного потока и за ударной волной соответственно. Оси координат, углы σ, φ, положение ударной волны и поверхность обтекаемого тела изображены на рис. 7.6.1. Легко видеть, что при стремлении тепловых и диффузионных потоков к нулю из соотношений (7.6.7) — (7.6.11) следуют обычные соотношения Ренкина — Гюгонио, приведенные в § 7.3.

Помимо условий на ударной волне необходимо записать условия на оси симметрии OO_1:

$$u|_{x=0} = 0;\ \left.\frac{\partial p}{\partial x}\right|_{x=0} = 0;\ \left.\frac{\partial T}{\partial x}\right|_{x=0} = 0;$$

$$\left.\frac{\partial c_\alpha}{\partial x}\right|_{x=0} = 0;\ \left.\frac{\partial v}{\partial x}\right|_{x=0} = 0.$$

На замыкающем луче $x = x_0$ для параметров, характеризующих состояние газовой фазы, необходимо ставить так называемые «мягкие» граничные условия, которые с математической точки зрения представляют собой условия гладкости соответствующих функций.

При $y = 0$ и $x > 0$, т. е. на поверхности обтекаемого тела, необходимо ставить те из граничных условий, полученных в § 5.5 и 6.3, которые соответствуют физической постановке конкретной задачи.

При решении задач теории вязкого ударного слоя удобно использовать также переменные типа переменных Дородницына. Достоинство этих переменных, так же как в переменных Дородницына, заключается в том, что зоны области G, где имеются большие градиенты, в новых переменных растягиваются, в результате чего градиенты уменьшаются. Последнее значительно облегчает числовое решение задачи.

Решать задачи вязкого ударного слоя обычно сложнее, чем задачи теории пограничного слоя. Дело в том, что положение $y_s(x)$ и кривизна ударной волны заранее не известны и их приходится определять в процессе решения. Кроме то-

го, уравнения стационарного вязкого ударного слоя носят существенно эллиптический характер. Эллиптичность задачи означает, что на газодинамические параметры вверх по потоку влияют характеристики течения вниз по потоку. Для преодоления математических трудностей, возникающих при числовом решении задач вязкого ударного слоя, приходится использовать специальные математические методы; некоторые из них предложены в работах Дэвиса, Майнера и Льюиса.

§ 7.7. Нестационарный теплообмен холодной горючей смеси с нагретой поверхностью

В § 5.4 было сформулировано необходимое условие существования нестационарности процессов переноса в открытых реакционноспособных системах (5.4.3). Представляет интерес проверка этого условия. С этой целью рассмотрим обтекание лобовой критической точки инертного тела вращения, которое во все время процесса тепломассообмена сохраняет постоянную достаточно высокую температуру, «холодным» потоком реакционноспособного газа, состоящего из CO, O_2, N_2*. В газовой фазе протекает гомогенная химическая реакция $2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$. Возникает вопрос о квазистационарности состояния газовой фазы. С физической точки зрения, очевидно, что если характерное время гомогенной реакции t_p значительно меньше характерного аэродинамического времени и времен релаксации молекулярных процессов переноса (теплопроводности, диффузии компонентов и диффузии импульса), то состояние газа нельзя считать квазистационарным. Действительно, в этом случае скорость возникновения неоднородностей полей температур и концентраций вследствие химической реакции выше скоростей их исчезновения вследствие процессов молекулярного переноса и состояние газа нельзя считать квазистационарным. Поскольку внутренняя энергия и концентрации компонентов единичной массы ограничены, могут иметь место колебания полей температур и концентраций.

Определим характерные времена процессов теплопроводности, диффузии компонентов, перекоса импульса в пограничном слое. Используя подобие процессов тепло- и мас-

---

* Термодинамические параметры этих компонентов будем в дальнейшем отмечать индексами 1, 2, 3, 4.

сообмена [73], легко находим, что все времена релаксации имеют один порядок:

$$t_{ie} \sim t_e \sim \delta_\eta^2/\nu_e, \qquad (7.7.1)$$

где δ_η — толщина динамического пограничного слоя, а ν_e — кинематическая вязкость, индекс e приписывается параметрам на внешней границе пограничного слоя.

Используя определение толщины пограничного слоя ($\delta_\eta \sim l_*/\sqrt{\mathrm{Re}}$, где l_* — характерная длина, а Re — число Рейнольдса), заключаем, что $t_{ie} \sim l_*/v_*$, т. е. *времена релаксации в пограничном слое одного порядка с характерным аэродинамическим временем*, что подтверждает соображения, сформулированные в § 5.4.

В качестве характерного химического времени в данной задаче выступает величина

$$t_p = \frac{\varkappa_\Gamma}{u_n^2}, \qquad (7.7.2)$$

где u_n — нормальная скорость горения, $\varkappa_\Gamma$ — коэффициент температуропроводности, вычисленной при температуре горения $T_\Gamma = T_e + qc_{1e}/c_p$.

Основываясь на определении числа Дамкеллера ($\mathrm{Dam} = t_e/t_p$) и физическом условии существования термокинетических колебаний $t_p < t_e$ (см. § 5.4), приходим к следующему необходимому условию существования колебаний *:

$$\mathrm{Dam} = \frac{t_e}{t_p} = \frac{u_n^2 l_*}{\varkappa_\Gamma v_*} = \frac{2u_n^2}{3\varkappa_\Gamma \beta_x} \gg 1. \qquad (7.7.3)$$

Представляет интерес проверка полученного выше критерия. С этой целью с помощью ЭВМ решалась следующая система уравнений, записанная в безразмерном виде:

$$\frac{d}{d\bar\eta}\left(l\frac{d^2 f}{d\bar\eta^2}\right) + f\frac{d^2 f}{d\bar\eta^2} = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{df}{d\bar\eta}\right)^2 - \frac{\rho_e}{\rho}\right];\quad l = \frac{\rho\mu}{\rho_e \mu_e}; \qquad (7.7.4)$$

$$\frac{\partial}{\partial\bar\eta}\left(\frac{l}{\mathrm{Pr}}\frac{\partial\theta}{\partial\bar\eta}\right) + f\frac{\partial\theta}{\partial\bar\eta} = \frac{1}{2\delta}\frac{\partial\theta}{\partial\tau} - \delta\frac{M_3}{M_1}W;$$

$$\delta = \frac{T_*^{-3,25} Eqk_0}{2\beta_x p_e c_p}\exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right); \qquad (7.7.5)$$

---

* При дозвуковом обтекании сферы в окрестности лобовой критической точки $\beta_x = {}^3/_2 u_\infty/r_0$, где u_∞ — невозмущенная скорость потока, r_0 — радиус сферы. При гиперзвуковом обтекании β_x определяется по формуле Ньютона [64].

$$\frac{\partial}{\partial\eta}\left(\frac{l}{\mathrm{Sc}}\frac{\partial c_1}{\partial\bar{\eta}}\right)+f\frac{\partial c_1}{\partial\bar{\eta}}=\frac{1}{2\delta}\frac{\partial c_1}{\partial\tau}+\gamma\delta W,\quad\sum_{\alpha=1}^{4}c_\alpha=1;\quad(7.7.6)$$

$$\frac{\partial}{\partial\eta}\left(\frac{l}{\mathrm{Sc}}\frac{\partial c_3}{\partial\bar{\eta}}\right)+f\frac{\partial c_3}{\partial\bar{\eta}}=\frac{1}{2\delta}\frac{\partial c_3}{\partial\tau}-$$

$$-\gamma\delta\frac{M_3}{M_1}W,\quad\gamma=\frac{c_p RT_*^2}{qE};\qquad(7.7.7)$$

$$\frac{\partial}{\partial\bar{\eta}}\left(\frac{l}{\mathrm{Sc}}\frac{\partial c_4}{\partial\bar{\eta}}\right)+f\frac{\partial c_4}{\partial\bar{\eta}}=\frac{1}{2\delta}\frac{\partial c_4}{\partial\tau},\quad\frac{\rho_e}{\rho}=$$

$$=\frac{1+\beta\theta}{1+\beta\theta_e}\sum_{\alpha=1}^{4}\left[c_\alpha/M_\alpha\Big/\sum_{\alpha=1}^{4}(c_{\alpha e}/M_\alpha)\right];\qquad(7.7.8)$$

$$W=c_1\left(\frac{c_2}{M_2\sum\limits_{\alpha=1}^{4}(c_\alpha/M_\alpha)}\right)^{0,25}(1+\beta\theta)^{-1,25}\exp\frac{\theta}{1+\beta\theta};$$

$$\beta=\frac{RT_*}{E};\quad t_*=\frac{p_e T_*^{1,25}}{k_0}\exp\frac{E}{RT_*};\quad\theta=\frac{(T-T_*)E}{RT_*^2};$$

$$\bar{\eta}=\frac{u_e r^m}{\sqrt{2\xi}}\int_0^y\rho dy.$$

Здесь δ — 2-е число Дамкеллера; $\tau = t/t_*$ — безразмерное время; t_* — характерное «химическое» время; E, q, k_0 — энергия активации, теплота химической реакции и предэкспоненциальный множитель для гомогенной реакции окисления оксида углерода; γ, β — безразмерные числовые параметры, физический смысл которых очевидным образом вытекает из формул для этих величин, приведенных выше; Pr, Sc — числа Прандтля и Шмидта; индексы w, $*$ приписывают соответственно параметрам при $\bar{\eta} = 0$ и характерным величинам, остальные обозначения введены ранее.

Система (7.7.4) — (7.7.8) представляет собой совокупность уравнений сохранения импульса, энергии и неразрывности для компонентов, а также уравнение состояния газа в пограничном слое. Для конкретного решения этой системы уравнений необходимо записать начальные и граничные условия. Для поставленной выше задачи эти условия имеют вид

$$f'(\infty)=1,\ \theta|_{\tau=0}=\theta(\tau,\infty)=\theta_e;\ c_\alpha|_{\tau=0}=c_\alpha(\tau,\infty)=c_{\alpha e};$$

(7.7.9)

$$f'|_{\eta=0}=0;\ \theta|_{\eta=0}=\theta_w=0;\ \left.\frac{\partial c_\alpha}{\partial \eta}\right|_{\eta=0}=0. \quad (7.7.10)$$

Система уравнений (7.7.4) (7.7.8) следует как частный случай из уравнений (7.5.40) — (7.5.42). При записи системы уравнений (7.7.4),— (7.7.8) предполагалось, что функция тока зависит от времени параметрически*, удельные теплоемкости компонентов считались постоянными и одинаковыми. Предполагалось также, что четырехкомпонентная смесь газов является эффективной бинарной смесью, так как вследствие близости молекулярных масс CO, O_2, N_2 эти компоненты можно объединить в одну группу, а компонент CO_2 представляет собой вторую группу частиц.

При проведении расчетов термокинетические постоянные (энергия активации и предэкспонент) выбирались из работы [10] и принималось, что $l \equiv 1$.

Выясним вначале, при каких условиях реализуются стационарные режимы горения в газовой фазе, и дадим классификацию этих режимов. С этой целью решим аналитически задачу об обтекании смесью газов $CO+O_2+CO_2+N_2$ инертного нагретого тела с постоянной температурой поверхности T_w (термостата). Температура газовой смеси на бесконечности $T_e \ll T_w$, в результате чего гомогенная химическая реакция горения оксида углерода протекает только вблизи нагретой поверхности. Для получения аналитического решения поставленной задачи сделаем ряд упрощающих допущений. Будем считать дополнительно, что числа Прандтля и Шмидта постоянны, $l = 1$, кислород находится в избытке, а

$$\rho_e/\rho = (1+\beta\theta)/(1+\beta\theta_e). \quad (7.7.11)$$

Последнее допущение эквивалентно допущению о постоянстве молекулярной массы смеси.

Задача сводится к решению системы обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\frac{d^3 f}{d\eta^3}+f\frac{d^2 f}{d\eta^2}=\frac{1}{2}\left(f'^2-\frac{1+\beta\theta}{1+\beta\theta_e}\right), \quad (7.7.12)$$

$$\frac{1}{Pr}\frac{d^2\theta}{d\eta^2}+f\frac{d\theta}{d\eta}=-\delta\frac{M_3}{M_1}W, \quad (7.7.13)$$

* Это допущение будет обосновано в конце параграфа.

$$\frac{1}{\mathrm{Sc}}\frac{d^2c_1}{d\eta^2}+f\frac{dc_1}{d\eta}=\gamma\delta W, \qquad (7.7.14)$$

$$\frac{1}{\mathrm{Sc}}\frac{d^2c_3}{d\eta^2}+f\frac{dc_3}{d\eta}=-\gamma\delta W \qquad (7.7.15)$$

с граничными условиями

$$f(0)=0;\ f'(0)=0;\ \theta(0)=\theta_w;\ c'_\alpha(0)=0; \qquad (7.7.16)$$

$$f'(\infty)=1;\ c_\alpha(\infty)=c_{\alpha e};\ \theta(\infty)=\theta_e,\ \alpha=1,\ 2,\ 3,\ 4. \qquad (7.7.17)$$

При решении краевой задачи (7.7.12) — (7.7.17) имелось в виду, что концентрация азота $c_5 = \mathrm{const}$.

Известно, что химическая реакция может протекать как в *кинетическом*, так и в *диффузионном (квазиравновесном) режимах*. Если газ не воспламеняется, то реализуется кинетический, а при горении газа — квазиравновесный режим. В связи с этим для определения критического числа Дамкеллера δ_*, разделяющего эти два режима, применим известное условие зажигания Зельдовича (см. § 6.8), которое в нашем случае имеет вид

$$\left.\frac{\partial\theta}{\partial\eta}\right|_{\eta=0}=0. \qquad (7.7.18)$$

Физический смысл этого условия состоит в том, что на пределе зажигания тело не отдает теплоту реагирующему газу, так как его температура вследствие тепловыделения от химической реакции в окрестности тела достаточно высока. Выберем в качестве характерной температуры величину T_w, тогда $\theta_w = 0$ и из уравнения (7.7.14) с учетом граничных условий (7.7.16), (7.7.17) и условия (7.7.18) получим следующее выражение для критического числа Дамкеллера:

$$\delta_* = -\frac{\theta_e M_1}{M_3 I\,\mathrm{Pr}},\quad I=\int_0^\infty \exp\left(-\mathrm{Pr}\int_0^\eta f d\eta\right)\times$$

$$\times\left[\int_0^\eta \exp\left[\mathrm{Pr}\int_0^\eta f d\eta\right] W d\eta\right] d\eta. \qquad (7.7.19)$$

Для вычисления интеграла I используем **метод Мексина.** С этой целью представим функцию тока в виде степенного ряда

$$f = 1/2 f''(0)\,\eta^2 + 1/6 f'''(0)\,\eta^3 + \ldots$$

и удержим в показателе экспоненты только первый член этого ряда. Внутренний интеграл с переменным верхним пределом также представим в виде ряда

$$\int_0^{\eta} \exp\left[\mathrm{Pr}\int_0^{\eta} f d\eta\right] W d\eta = W(0)\,\eta + \ldots$$

и учтем только первый член этого ряда. В результате значение I легко определить и удается получить приближенное аналитическое выражение для величины

$$\delta_* = -\frac{20\theta_e M_1}{9M_3 \mathrm{Pr}\, W(0)}\left(\frac{\mathrm{Pr}\, f''(0)}{6}\right)^{2/3}. \qquad (7.7.20)$$

В силу допущения об избытке окислителя $W(0) = dc_{1w}$, причем числовой параметр d изменяется в довольно узких пределах. В частности, если $0{,}75 \leqslant c_{2e} \leqslant 0{,}95$, то $0{,}8 \leqslant d < 1$. Таким образом, для вычисления критического значения числа Дамкеллера необходимо найти c_{1w} и $f''(0)$.

Используя записанное в виде квадратур решение уравнения (7.7.14), можно определить c_{1w} при $\delta = \delta_*$:

$$c_{1w} - c_{1e} = -\frac{9}{20}\,\mathrm{Sc}\,\gamma\delta_*\, dc_{1w}\left(\frac{\mathrm{Sc}\, f''(0)}{6}\right)^{2/3}. \qquad (7.7.21)$$

Из (7.7.21) находим концентрацию оксида углерода на поверхности твердого тела:

$$c_{1w} = \frac{c_{1e}}{1 + 0{,}45\gamma\,\mathrm{Sc}\,\delta_*\, d\,(\mathrm{Sc}\, f''(0)/6^{-2/3}}. \qquad (7.7.22)$$

Для вычисления $f''(0)$ также используем прием, указанный выше. С этой целью вводим $\varphi = f'$, в результате чего уравнение (7.7.15) становится уравнением второго порядка относительно φ. Формально считая это уравнение линейным уравнением относительно φ', легко получаем после некоторых простых преобразований

$$\left[\frac{f''(0)}{6}\right]^{2/3} = 0{,}093\left[1 + \sqrt{1 + \frac{4{,}84}{1+\beta\theta_e}}\right]. \qquad (7.7.23)$$

Подставляя (7.7.21) и (7.7.23) в формулу (7.7.20), получаем критическое значение числа Дамкеллера через заранее известные величины:

$$\delta_* = -\frac{0{,}21\theta_e M_1}{c_{1e}\,\mathrm{Pr}^{1/3} M_3 + M_1\,\mathrm{Sc}^{1/3}\,\gamma\theta_e}\left[1 + \sqrt{1 + \frac{4{,}84}{1+\beta\theta_e}}\right]. \qquad (7.7.24)$$

Полученное число Дамкеллера соответствует положению максимума температуры на границе раздела сред газ — твердое тело. Если числа Дамкеллера превосходят критическое, то максимум температуры находится в пограничном слое и реализуется квазиравновесный режим протекания гомогенной реакции, при котором вследствие большой скорости реакции теплота поступает из газовой фазы в твердое тело. В противном случае максимум температуры в пограничном слое не имеет места, так как скорость реакции достаточно мала, вследствие чего теплота поступает от нагретой поверхности в газовую фазу.

Для детального исследования закономерностей нестационарного тепло- и массообмена при горении оксида углерода система уравнений (7.7.4) — (7.7.8) с граничными и начальными условиями (7.7.9), (7.7.10) решалась численно с помощью итерационно-интерполяционного метода [49]. Расчеты проводились до выхода на стационарный режим протекания процесса и в зависимости от значения используемого числа δ в стационарном режиме наблюдалось либо наличие максимума температуры в пограничном слое, либо отсутствие его.

Рассмотрим результаты числового решения данной задачи в случае чисел Дамкеллера, малых по сравнению с δ_*. На **рис. 7.7.1** изображено распределение безразмерной температуры в пограничном слое в различные моменты времени. Поскольку рассматривается обтекание холодным потоком газа горячей стенки, при большой скорости подачи холодной смеси события развиваются в такой последовательности. Вначале горячая стенка подогревает набегающий поток и инициирует протекание гомогенной химической реакции **(рис. 7.7.1).** При протекании реакции происходит интенсивное тепловыделение и образование углекислого газа, в результате чего распределение температуры поперек пограничного слоя описывается кривой *3*, которая отвечает моменту времени $\tau = 1{,}774$. Кривая *2* отвечает $\tau = 0{,}696$, а кривая *1* соответствует начальному распределению температуры*. С течением времени максимум температуры уменьшается, так как скорость химической реакции уменьшается

---

* В данном расчете начальное распределение температуры определялось из решения системы уравнений (7.7.4)—(7.7.8) с граничными условиями (7.7.9), (7.7.10) в приближении «замороженного» пограничного слоя, а в остальных расчетах начальное распределение температуры задавалось в соответствии с условием (7.7.9).

вследствие появления значительного количества CO_2 и уменьшения концентраций активных компонентов CO и O_2. Был прослежен выход на стационарный режим протекания процесса, который характеризуется распределением температуры по пространству, соответствующему кривой *4*. Таким образом, в данном случае при достаточно больших значениях времени реализуется кинетический режим гомогенной химической реакции. Этот результат согласуется с результатами аналитических оценок δ_*, так как для данного варианта число Дамкеллера $\delta = 142$, что меньше соответствующего критического значения $\delta_* = 150$. Обращает на себя внимание тот факт, что в моменты времени, близкие к начальным, тепловые потоки из газовой фазы в твердое тело могут существенно превышать стационарное значение теплового потока.

На **рис. 7.7.2** показано распределение безразмерной температуры в пограничном слое в различные моменты времени для числа $\delta = 380$, превосходящего критическое значение $\delta_* = 150$. Кривая *1* соответствует распределению температуры в начальный момент времени, затем происходит прогревание холодного потока газа вследствие подвода теплоты от горячей стенки и за счет начинающейся экзотермической химической реакции в пограничном слое (кривая *2*). Быстрый рост скорости химической реакции и связанное с ним значительное тепловыделение приводят в дальнейшем к образованию максимума температуры в пограничном слое (см. кривую *3*). Как и в предыдущем случае, расчет проводился до выхода на стационарный режим, который здесь ха-

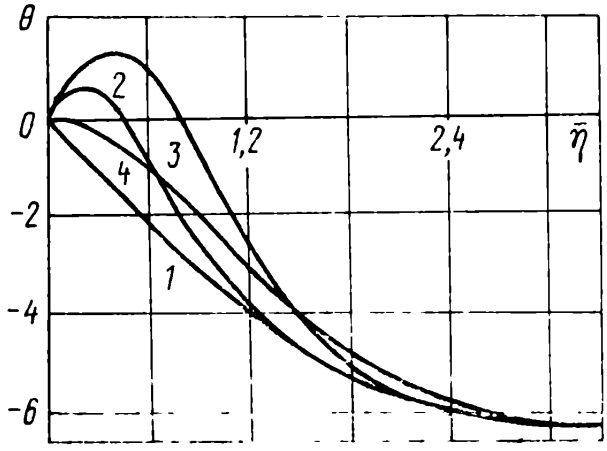


Рис. 7.7.1. Распределение безразмерной температуры θ горючей смеси в пограничном слое в различные моменты времени при $\delta < \delta_*$

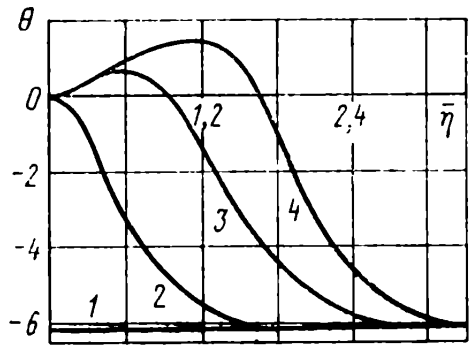


Рис. 7.7.2. Распределение безразмерной температуры θ горючей смеси в пограничном слое в различные моменты времени при $\delta > \delta_*$

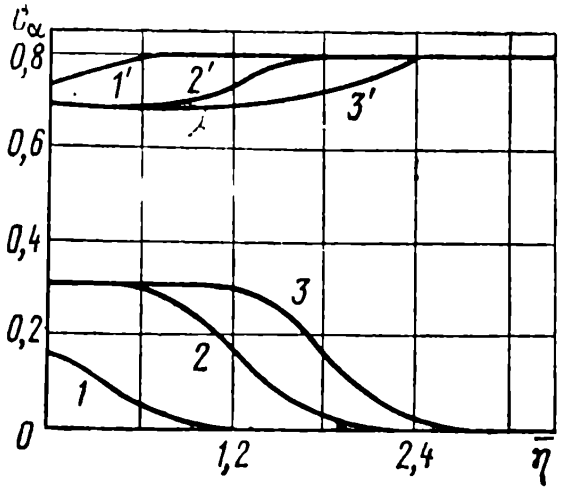


Рис. 7.7.3. Графики распределения концентраций c_α компонентов поперек пограничного слоя

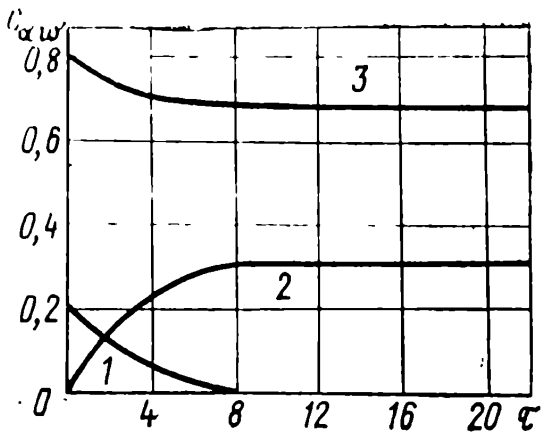


Рис. 7.7.4. Зависимости концентраций $c_{\alpha w}$ компонентов на обтекаемой поверхности от безразмерного времени τ

рактеризуется распределением температуры, показанным на кривой *4*. Таким образом, в данном случае для достаточно больших значений времени в согласии с приведенными выше результатами реализуется квазиравновесный режим протекания гомогенной реакции.

Представляют интерес поля концентраций компонентов в пограничном слое для различных моментов времени. На **рис. 7.7.3** приведены графики концентраций поперек пограничного слоя для CO_2 (кривые *1*, *2*, *3*) и для кислорода (кривые *1'*, *2'*, *3'*) в различные моменты времени. Здесь кривые *1*, *1'*; *2*, *2'*; *3*, *3'* отвечают тем же моментам времени и тем же значениям безразмерных параметров, что и кривые *2*, *3*, *4* на **рис. 7.7.2** соответственно. Видно, что химическая реакция локализуется в узкой зоне внутри пограничного слоя— во фронте горения (кривые *2*, *3*), который вначале продвигается в сторону «свежей» смеси, а затем стабилизируется на некотором фиксированном расстоянии от нагретой поверхности. На **рис. 7.7.4** приведены зависимости концентраций компонентов на поверхности от времени протекания процесса. Кривая *1* здесь соответствует концентрации CO, *2* — концентрации углекислого газа CO_2, *3* — концентрации кислорода. Видно, что концентрации компонентов на поверхности довольно быстро выходят на свои асимптотические значения. Этот результат подтверждает сделанный ранее вывод о том, что при $\delta = 380$ реализуется квазиравновесный режим протекания гомогенной химической реакции.

Представляют интерес исследование состояния газовой фазы при весьма больших значениях числа Дамкеллера и

проверка гипотезы о термокинетических колебаниях при горении, которая была сформулирована выше.

Используя уравнение состояния и вычисляя скорость нормального горения по формуле Зельдовича — Франк Каменецкого [46], получим следующее приближенное выражение:

$$\mathrm{Dam} = \Delta = \frac{2qk_0}{\beta_x \rho_e c_p T_г} \cdot \frac{\beta_г^2 (1 + 4{,}5\,\beta_г)\, k_г}{(1 - k_г)^3} \exp\left(-\frac{1}{\beta_г}\right), \tag{7.7.25}$$

где $k_г = T_e/T_г$, $\beta_г = RT_г/E$.

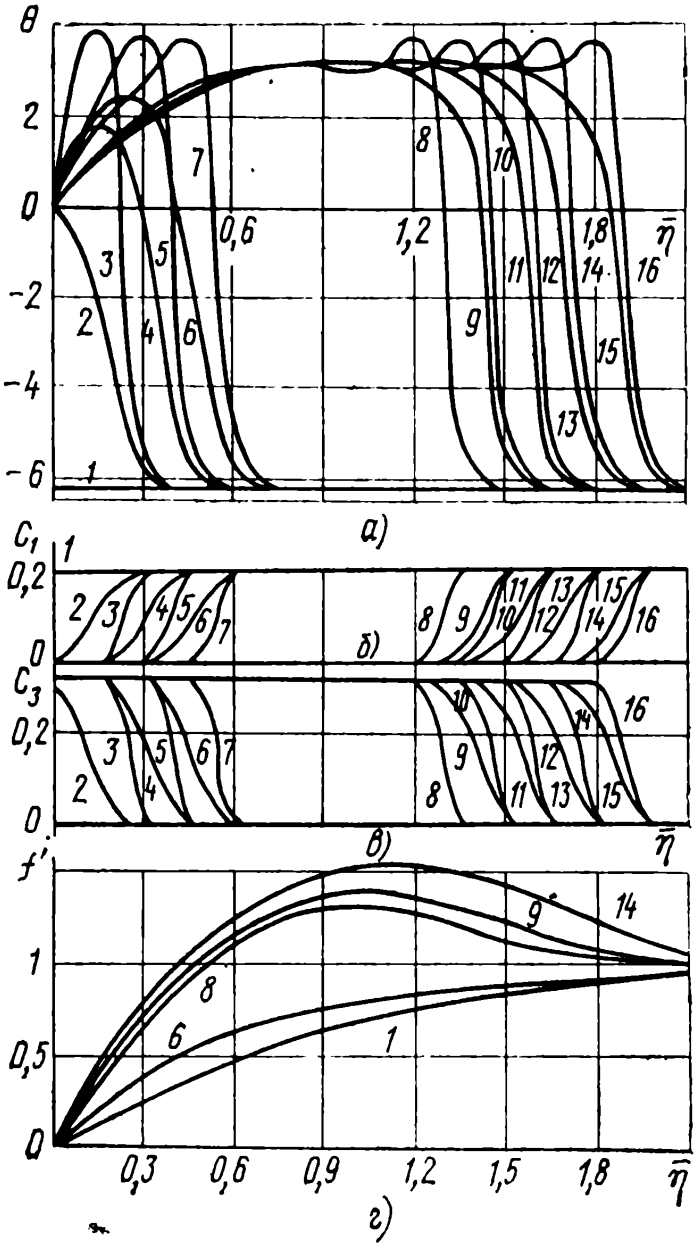


Рис. 7.7.5. Поля температур (*а*), концентраций (*б*, *в*) и скорости (*г*) для различных моментов времени τ:

1 — τ=0; *2* — 7,75; *3* — 9,87; *4* — 20,25; *5* — 21,07; *6* — 31,16; *7* — 32,66; *8* — 89,56; *9* — 100,81; *10* — 101,66, *11* — 112,82; *12* — 113,39; *13* — 124,88; *14* — 125,88; *15* — 137,45; *16* — 138,39

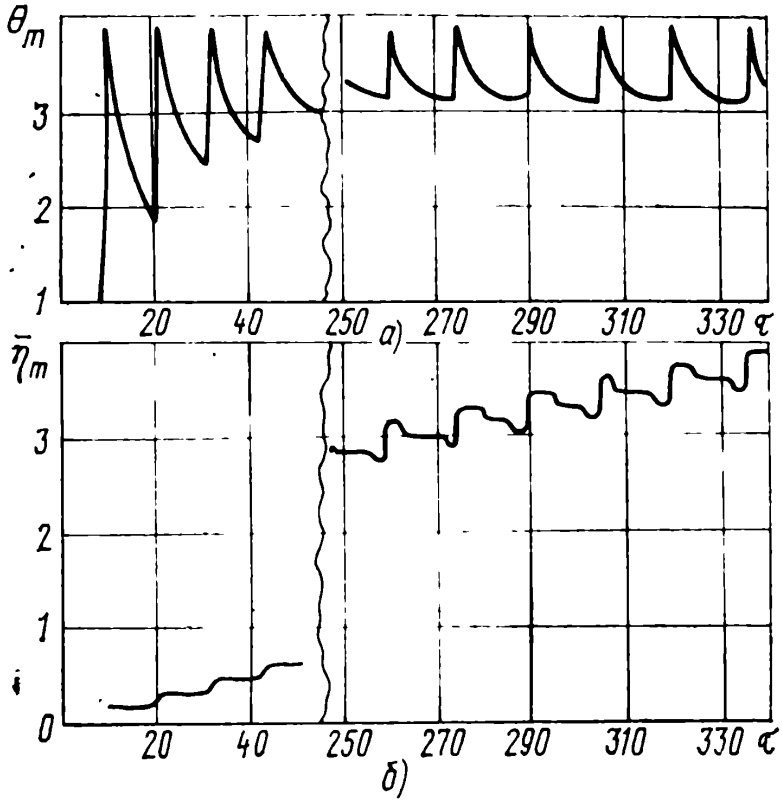


Рис. 7.7.6. Изменение максимума безразмерной температуры θ и его координаты η_m внутри пограничного слоя с ростом времени τ

При $T_e = 300$ К, $c_{1e} = 0{,}2$, $c_{2e} = 0{,}8$, $\beta_x = 1$ по формуле (7.7.25) находим $\Delta = 22$, т. е. в данном случае могут иметь место термокинетические колебания. В связи с этим при $T_w = T_* = 1500$ К, $\delta = 5{,}7 \cdot 10^4$ и прежних значениях остальных параметров* был проведен расчет полей температуры, концентраций и скорости для различных моментов времени **(рис. 7.7.5).**

Из **рис. 7.7.5** видно, что в первые моменты времени происходит прогрев набегающего холодного потока газа. Этой ситуации отвечает кривая *2* на **рис. 7.7.5.** При достаточном прогреве газа наблюдается быстрый рост температуры, обусловленный очень большой скоростью гомогенной химической реакции. Так как в узкой зоне вблизи стенки активный компонент CO выгорает, то реакция прекращается и начинается затем медленное рассасывание пика температуры. В результате действия процесса теплопроводности вновь поступившая порция «холодного» горючего газа прогревается и затем быстро сгорает. Таким образом, процесс повторяется и приобретает колебательный характер, как следует из анализа кривых *3—16* на **рис. 7.7.5.**

---

* Число $\delta = 5{,}7 \cdot 10^4$, полученное при $T_* = 1500$ К, соответствует значению $\Delta = 22$, полученному при $T = T_г$.

Спустя некоторое время фронт горения перемещается внутрь пограничного слоя и влияние горячей стенки на характеристики ослабевает. Поэтому можно заключить, что колебания носят периодический характер. Это можно видеть из графика (**рис. 7.7.6,** *а*), на котором показано изменение максимума температуры в пограничном слое с течением времени. Видно, как в зависимости от τ резкие всплески максимума температуры, отвечающие быстрому протеканию химической реакции, сменяются постепенным уменьшением θ_m, соответствующим прогреву холодного газа.

Период колебания складывается из времени химического превращения τ_p и времени релаксации τ_e, необходимого для рассасывания пика температуры. Из графика на **рис. 7.7.6,** *а* можно видеть, что $\tau_p \approx 0{,}1\ \tau_e$. Этот результат подтверждает правильность приведенного выше физического критерия возникновения термокинетических колебаний в пограничном слое.

Следует отметить, что вблизи нагретой стенки скорость потока газа в силу условия прилипания мала. Поэтому скорость горения превышает скорость потока газа и фронт горения смещается к внешней границе пограничного слоя (**рис. 7.7.6,** *б*). Следует отметить, что в моменты, соответствующие минимуму максимальной температуры в пограничном слое, скорость горения уменьшается и продвижение фронта горения к внешней границе пограничного слоя замедляется. Поэтому кривая $\bar{\eta}_m(\tau)$, характеризующая положение максимума температуры в любой момент времени τ, носит колебательный характер. С течением времени огибающая максимумов кривой $\bar{\eta}_m(\tau)$ стремится к горизонтальной асимптоте, что свидетельствует о замедлении продвижения фронта горения к внешней границе пограничного слоя. Например, при $\tau = 10$ безразмерная скорость распространения фронта горения* $\omega = 0{,}014$, а при $\tau = 350$ ($t = 0{,}07$ с) $\omega = 0{,}008$, т. е. скорость распространения уменьшается почти в два раза. В дальнейшем при достаточно больших временах скорость распространения пламени в пограничном слое обращается в нуль, так как скорость нормального горения сравнивается в некоторой области пограничного слоя при $\eta = \bar{\eta}_*$ со скоростью поступления свежей сме-

---

* Под фронтом горения здесь понимается поверхность $\bar{\eta} = \bar{\eta}_*(\tau)$ такая, что $c_1[\bar{\eta}_*(\tau), \tau] = 0{,}001$. Функции $\bar{\eta}_*(\tau)$ и $\bar{\eta}_m(\tau)$ отличаются друг от друга незначительно.

ся и фронт пламени начинает колебаться в окрестности $\bar{\eta} = \bar{\eta}_*$.

Надо сказать, что термокинетические колебания обусловлены конкретным физическим механизмом, указанным выше, а не процедурой вычислений, так как при изменении шага сетки по пространству и варьировании точности счета по времени картина полей температуры в качественном отклонении не изменяется.

По-видимому, указанного выше типа термокинетические колебания можно наблюдать в эксперименте, так как частота этих колебаний $\sim$ 1000 Гц, а амплитуда $\sim$ 200 К, что, очевидно, можно зафиксировать с помощью современной измерительной техники. Максимальная температура при этих колебаниях не выше адиабатной температуры горения горючей смеси ($T_m = 1800$, а $T_г = 2000$ К).

Полученные выше термокинетические колебания следует отнести к классу так называемых «тривиально-релаксационных» колебаний, понятие о которых введено в [46]. Согласно [46], они возможны в любой открытой термодинамической системе при наличии критических условий.

В заключение этого параграфа обсудим справедливость допущения о том, что $\partial f/\partial t \ll ff''$. Вследствие этого допущения функция тока зависит от времени параметрически. Эта зависимость обусловлена тем, что отношение ρ_e/ρ, являясь функцией температуры и концентраций компонентов, зависит от времени. Поскольку амплитуда колебаний безразмерной температуры $\Delta\theta \sim 1$ (**рис. 7.7.6**), изменение величины ρ_e/ρ обусловленное этими колебаниями, мало. Действительно, используя уравнение состояния (7.7.8), находим

$$\frac{\rho_e}{\rho} \sim \frac{1+\beta\theta_{ср}+\beta\Delta\theta}{1+\beta\theta_e} \sim \frac{1+\beta\theta_{ср}+\beta}{1+\beta\theta_e}. \qquad (7.7.26)$$

Таким образом, изменение ρ_e/ρ, обусловленное термокинетическими колебаниями, мало, так как $1 + \beta\theta_{ср} \gg \beta$ по определению безразмерного критерия подобия β.

§ 7.8. Некоторые сопряженные задачи горения углеграфитового тела в потоке окислителя

В ряде случаев при исследовании горения одиночных достаточно крупных частиц числа Рейнольдса $\mathrm{Re} > 10$ и для описания явлений воспламенения и горения угольных частиц можно использовать **систему уравнений пограничного**

слоя для нестационарных осесимметричных или плоских течений химически реагирующего газа в отсутствие массовых сил:

$$\frac{\partial \rho r}{\partial t}+\frac{\partial \rho u r}{\partial x}+\frac{\partial \rho v r}{\partial y}=0; \tag{7.8.1}$$

$$\frac{\partial u}{\partial t}+u\frac{\partial u}{\partial x}+v\frac{\partial u}{\partial y}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p_e}{\partial x}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial y}\left(\eta\frac{\partial u}{\partial y}\right);$$

$$p_e=p_e(t, x); \tag{7.8.2}$$

$$\rho\left(\frac{\partial c_\alpha}{\partial t}+u\frac{\partial c_\alpha}{\partial x}+v\frac{\partial c_\alpha}{\partial y}\right)=R_\alpha-\frac{\partial J_\alpha}{\partial y};$$

$$\alpha=1, 2, \ldots, \mu-1; \quad \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_\alpha=1; \tag{7.8.3}$$

$$\rho c_p\left(\frac{\partial T}{\partial t}+u\frac{\partial T}{\partial x}+v\frac{\partial T}{\partial y}\right)=\frac{\partial p_e}{\partial t}+u\frac{\partial p_e}{\partial x}+2\eta\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2+$$

$$+\frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda\frac{\partial T}{\partial y}\right)-\frac{\partial T}{\partial y}\sum_{\alpha=1}^{\mu} c_{p\alpha} J_\alpha+\sum_{k=1}^{N} q_k R_k; \tag{7.8.4}$$

$$\frac{\partial x_\alpha}{\partial y}=\sum_{\beta=1}^{\mu}\frac{x_\alpha x_\beta}{\rho D_{\alpha\beta}}\left(\frac{J_\beta}{c_\beta}-\frac{J_\alpha}{c_\alpha}\right);$$

$$\alpha=1, 2, \ldots, \mu-1; \quad \sum_{\alpha=1}^{\mu} J_\alpha=0; \tag{7.8.5}$$

$$p_e=\rho RT\sum_{\alpha=1}^{\mu}(c_\alpha/M_\alpha). \tag{7.8.6}$$

Уравнения (7.8.1) — (7.8.6) необходимо решать совместно с уравнением

$$\rho_s c_{ps}\left(\frac{\partial T_s}{\partial t}+v_s\frac{\partial T_s}{\partial y}\right)=\frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda_s\frac{\partial T}{\partial y}\right), \tag{7.8.7}$$

представляющим собой **закон сохранения энергии в сплошном твердом теле.** При записи уравнения (7.8.7) предполагалось, что толщина прогретого слоя сферической частицы в течение всего времени процесса тепло- и массообмена значительно меньше радиуса частицы и поэтому

$$\partial T_s/\partial x \ll \partial T_s/\partial y.$$

Уравнения (7.8.1) — (7.8.7) необходимо решать с учетом следующих граничных и начальных условий:

$$T|_{y=0} = T_s|_{y=0} = T_w; \quad \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} + \sum_{i=1}^{k} R_{si} q_{wi}\right)\Bigg|_{y=0} =$$

$$= \lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial y}\Bigg|_{y=0} \text{ при } x \geqslant 0; \qquad (7.8.8)$$

$$J_\alpha + (\rho v)_w c_\alpha = R_{s\alpha} \text{ при } y = 0,\ t > 0,\ x \geqslant 0; \qquad (7.8.9)$$

$$(\rho v) = (\rho v)_w = \rho_s v_s = \sum_{\alpha=1}^{\mu} R_{s\alpha} \text{ при } y = 0,\ t > 0,\ x \geqslant 0; \qquad (7.8.10)$$

$$u = u_e,\ v = 0,\ c_\alpha = c_{\alpha e} = c_{\alpha н},\ T = T_e =$$

$$= T_н \text{ при } y \to \infty \text{ или } t = 0; \qquad (7.8.11)$$

$$T_s|_{t=0} = T_s|_{y=-\infty} = T_{sн}. \qquad (7.8.12)$$

Здесь приняты те же обозначения, что в § 6.4 и 7.5.

Конкретный вид функции R_α и $R_{\alpha s}$ зависит от сорта компонента и принятой схемы гомогенных и гетерогенных реакций. В данной работе считается, что газовой поток состоит из пяти компонентов (CO, O_2, CO_2, N_2, H_2O; в обозначениях величин им будут соответствовать индексы 1,2, 3, 4, 5), и используются кинетические схемы Л. А. Вулиса [**46**]

$$C + O_2 = CO_2; \quad C + CO_2 = 2CO; \quad 2CO + O_2 = 2CO_2 \qquad (7.8.13)$$

и С.В. Бухмана [31]

$$C + O_2 = CO_2;\ 2C + O_2 = 2CO;\ C + O_2 = 2CO;\ 2CO + O_2 = 2CO_2. \qquad (7.8.14)$$

Здесь и выше последняя реакция является газофазной, а остальные реакции имеют место на поверхности горящей частицы.

Краевая задача (7.8.1) — (7.8.12) описывает воспламенение и горение достаточно крупных сферических углеграфитовых частиц в потоке нагретого кислорода. Эта задача решалась численно с помощью итерационно-интерполяционного метода [**49**], причем априори считалось, что гетерогенное воспламенение имеет место, если температура на границе раздела сред T_w при $t = t_*$ (где t_* — время гетерогенного воспламенения) резко возрастает. Иначе говоря,

время гетерогенного воспламенения математически определяется из условия

$$\left.\frac{d^2 T_w}{dt^2}\right|_{t=t_*} = 0.$$

При проведении расчетов варьировались скорость, состав и температура набегающего потока газа, термокинетические постоянные гомогенной и гетерогенной физических реакций, а также числа Прандтля и Льюиса. Давление для всех вариантов принималось равным 10^5 Па, плотность и теплопроводность электродного угля считались равными $\lambda_s = 419$ Дж/мс, $\rho_s = 1{,}2 \cdot 10^3$ кг/м^3. Рассмотрим вначале воспламенение углеграфитового шара в окрестности лобовой критической точки четырехкомпонентным ($CO + O_2 + CO_2 + N_2$) потоком газа с учетом кинетической схемы Л. А. Вулиса при $c_{2e} = 0{,}3$; $c_{3e} = 0{,}7$; $\beta_x = (du_e/dx)_{x=0} = 1{,}5\, u_\infty/r_0$, где u_∞ — скорость однородного потока, а r_0 — радиус шара.

На **рис. 7.8.1** приведена серия кривых $T_w(t)$, которые получены при $T_{sн} = 1000$ К, $T_e = 900$ К, $\beta_x = 1406{,}25$ и 750 с$^{-1}$ (кривые *3* и *4* соответственно), $T_e = 1500$ К, $\beta_x = 7500$ с$^{-1}$ и 1875 с$^{-1}$ (кривые *2* и *1*), $T_e = 500$ К, $\beta_x = 1{,}5 \cdot 10^4$ с$^{-1}$ (кривая *5*). Из сопоставления кривых *3* и *4* видно, что при увеличении скорости подачи окислителя время воспламенения существенно возрастает, так как при низкой температуре окислителя затрудняется рост скоростей первичной экзотермической гетерогенной реакции. Такой режим воспламенения целесообразно назвать *гетерогенным самовоспламенением* [4, 27].

Наряду с режимом самовоспламенения существует *режим зажигания* [4, 27] (кривые *1*, *2* на **рис. 7.8.1**), при котором увеличение скорости подачи горячего окислителя вызывает уменьшение времени воспламенения. Таким образом, для режима зажигания горячий поток окислителя способствует росту скорости экзотермической гетерогенной реакции $C + O_2 = CO_2$.

Если условия для протекания гетерогенной экзотермической реакции крайне неблагоприятны — очень низкие температуры и высокая скорость набегающего потока, то диффузионный режим протекания химических реакций не реализуется и происходит остывание образца (кривая *5* на **рис. 7.8.1**).

Качественное различие между режимами самовоспламенения и зажигания следует из анализа кривых зависимости

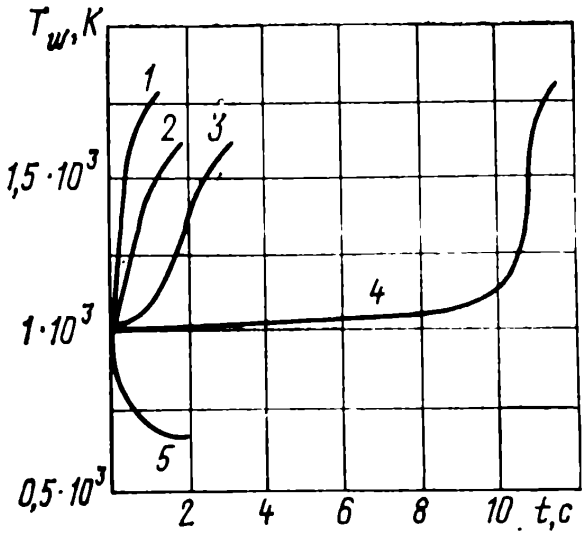


Рис. 7.8.1. Зависимости температуры поверхности T_w в окрестности лобовой критической точки углеграфитового шара от времени t для различных условий обтекания

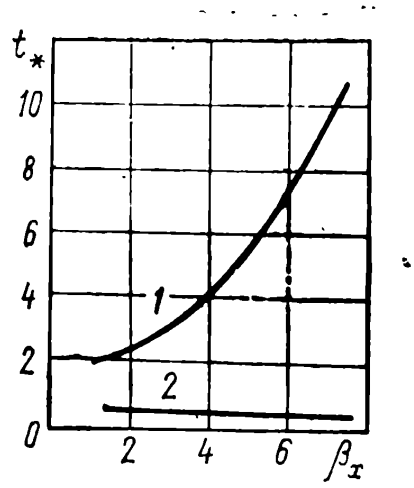


Рис. 7.8.2. Зависимости времени воспламенения t_* для режимов гетерогенного зажигания и самовоспламенения от градиента скорости потока β_x в окрестности лобовой критической точки

времени воспламенения t_* от β_x при начальной температуре тела $T_{sн} = 1000$ К для двух значений; $T_e = 900$ К и $T_e = 1500$ К (**рис. 7.8.1**, кривые *1* и *2*).

Анализируя поведение кривой *2* данного рисунка, можно предположить существование такой температуры внешнего потока T_e, при которой время воспламенения t_* не будет зависеть от скорости набегающего потока газа. Как показали расчеты, время воспламенения t_* в режиме зажигания сильно зависит от значения концентрации кислорода c_{2e}. С уменьшением концентрации кислорода время воспламенения значительно увеличивается, так как снижение концентрации кислорода уменьшает скорость первичной экзотермической реакции и одновременно с ростом концентрации углекислого газа увеличивается скорость вторичной эндотермической реакции.

Как показали расчеты на ЭВМ, в рамках кинетической схемы Л. А. Вулиса температура поверхности и скорость массового уноса $(\rho v)_w$ при наличии гомогенной химической реакции незначительно отличаются от соответствующих значений этих характеристик, полученных для замороженного течения.

В табл. 7.8.1 при $\beta_x = 1875$ с$^{-1}$ и прежних значениях остальных параметров ($T_{sн} = 1000$ К, $T_e = 1500$ К, $c_{2e} =$

Таблица 7.8.1

t, с	$T_{w\,\text{зам}}$, К	$T_{w\,\text{нер}}$, К	$10^5\,(\rho v)_{w\,\text{зам}}$, кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$	$10^5\,(\rho v)_{w\,\text{нер}}$, кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$
0	1000	1000	1,56	1,56
0,2210	1130	1130	5,19	5,17
0,4421	1249	1249	9,57	9,55
0,6632	1383	1385	13,76	13,73
0,8843	1490	1501	17,26	16,87

$= 0{,}3$; $c_{3e} = 0{,}7$) приведены результаты численного интегрирования, которые подтверждают сделанное выше замечание.

Из анализа данных этой таблицы следует, что массовая скорость уноса в случае замороженного течения больше массовой скорости уноса для неравновесного течения. Физически этот факт объясняется тем, что в результате горения образующегося оксида углерода к поверхности раздела сред поступает меньше кислорода и больше углекислого газа.

В случае неравновесного течения качественно изменяется характер поведения распределения температуры и концентрации внутри пограничного слоя. Если для замороженных течений профили температуры и концентрации — монотонные кривые, то для неравновесного течения профили температуры и концентраций углекислого газа при $t = t_*$, где t_* — время воспламенения, имеют максимум. На **рис. 7.8.3** приведены графики безразмерной температуры θ (кривые *1*, *2*, *3*) и массовые концентрации c_3 углекислого газа (кривые *1'*, *2'*, *3'*) для различных моментов времени (*1* — $t = 0$, *2* — 0,685, *3* — 1,625 с) при $\beta_x = 1406{,}25$ с$^{-1}$, $T_{s\text{н}} = 1000$ К, $T_e = 1500$ К, $c_{2e} = 0{,}3$; $c_{3e} = 0{,}7$. Видно, что в некоторый момент времени, когда в результате вторичной гетерогенной реакции выделяется достаточное количество оксида углерода, служащего исходным продуктом гомогенной реакции, вблизи границы раздела сред зарождается максимум температуры и концентрации углекислого газа.

По **рис. 7.8.3** нетрудно проследить поведение c_{3w} на границе раздела сред, обусловленное механизмом протекания гетерогенных химических реакций. Вначале в силу соотношения $E_1 < E_2$ (E_1, E_2 — энергии активации первой и второй реакций (7.8.13)) в основном протекает первичная реакция, в результате которой концентрация углекислого га-

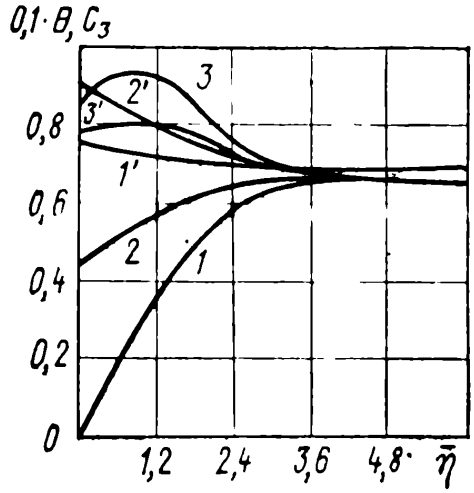


Рис. 7.8.3. Безразмерная температура θ и концентрация c_3 углекислого газа поперек пограничного слоя при воспламенении углеграфитового шара для различных моментов времени

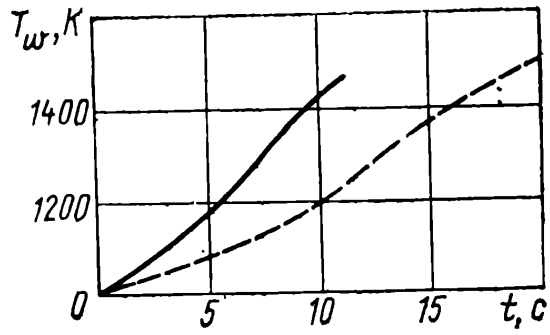


Рис. 7.8.4. Температура T_w на границе раздела сред в окрестности лобовой критической точки углеграфитового тела при его обтекании трех- и пятикомпонентным потоками газа

за на поверхности возрастает. После выхода на диффузионный режим скорость первичной реакции практически не возрастает, а так как температура поверхности становится значительной, то начинает увеличиваться скорость вторичной гетерогенной реакции, в результате чего концентрация оксида углерода растет.

Одновременно с использованием схемы Вулиса исследовался тепло- и массообмен при протекании гетерогенных реакций (7.8.14), которые имеют место на границе раздела сред согласно исследованиям Бухмана.

Часть расчетов была выполнена при тех же данных, что и для прежней кинетической схемы. Сравнение результатов показало, что различия для температуры T_w в одинаковые моменты времени могут достигать 10—15%, причем значение $\underline{T_w}$ для замороженных течений существенно отличается от соответствующих значений $\overline{T}_w$, вычисленных с учетом гомогенной реакции. В частности, при $t = 0{,}08$, $T_{вн} = 1000$ K, $T_e = 1500$ K, $c_{2e} = 0{,}2$; $c_{3e} = 0{,}8$; $\beta_x = 7500$ с$^{-1}$ имеем $\overline{T}_w - \underline{T_w} = 180$ K, что объясняется значительным выделением теплоты в газовой фазе вследствие большой скорости экзотермической гомогенной реакции.

Таким образом, при решении задач с учетом сложных физико-химических превращений на поверхности и неравновесных гомогенных реакций очень большое значение имеют достоверность сведений о кинетической схеме процесса и точность определения термокинетических констант.

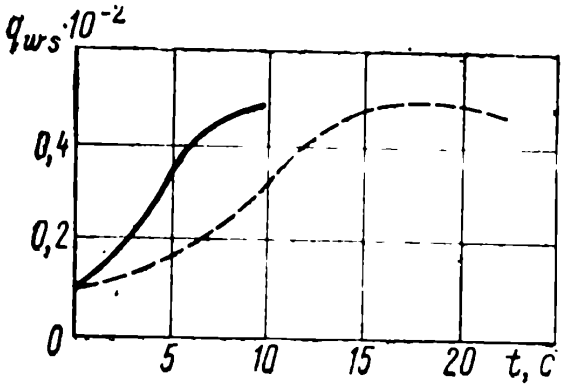


Рис. 7.8.5. Зависимости безразмерных тепловых потоков q_{ws} для трех- и пятикомпонентной горючих смесей от времени t

В теории горения при расчете времени воспламенения и массовой скорости горения, как правило, учитывают только влияние так называемых *активных компонентов*. Под последними понимают компоненты, у ч а с т в у ю щ и е в химических реакциях. *Инертные компоненты* (компоненты, н е у ч а с т в у ю щ и е в химических реакциях) при математическом описании процесса горения, как правило, игнорируют или учитывают косвенно через формулы коэффициентов переноса.

На **рис. 7.8.4** приведены графики температуры раздела сред в функции от времени при $c_{ps} = 167{,}6$ Дж/(кг·К), $\rho_s = 2000$ кг/м^3, $\lambda_s = 2095$ Дж/(м·с·К) (электродный уголь) $T_e = 1500$ К, $T_{sн} = 1000$ К, $R_\alpha = 0$, $\beta_x = 1406$ с$^{-1}$ для трехкомпонентной среды CO, O_2, CO_2 (сплошная кривая) и для пятикомпонентной среды при $c_{1e} = 0$, $c_{2e} = 0{,}3$; $c_{3e} = 0$, $c_{4e} = 0{,}699$; $c_{5e} = 0{,}001$ (пунктирная кривая).

Обращает на себя внимание тот факт, что сплошная кривая растет быстрее пунктирной. Расчеты показали, что безразмерный тепловой поток в твердую фазу * $\bar{q}_{ws}$ для трехкомпонентной смеси также растет быстрее, чем при обтекании тела пятикомпонентным потоком (**рис. 7.8.5**, кривые на котором получены при тех же данных и обозначены также, как и соответствующие кривые на **рис. 7.8.4**). Дальнейший анализ показал, что более быстрый рост первой кривой (при $t = 10$ с различие в значениях температур равно 200 К) обусловлен большим значением коэффициента теплопро-

---

* Так называют величину $\bar{q}_{ws} = (\partial\theta_s/\partial\bar{y})_{\bar{y}=0}$, где $\theta_s = (T_s - T_*)\,E/(RT_*^2)$ — безразмерная температура в твердом теле, $T_* = 1000$ К, $\bar{y} = (y/r_*)\sqrt{\lambda_e\rho_s c_s/(\rho_e c_{pe}\lambda_s)}$ — безразмерная координата, $r_* = \dfrac{\lambda_e RT_*^2}{\rho_e k_{01} q_1 E_1}\exp\dfrac{E_1}{RT_*}$ — масштаб длины в твердом теле, E_1, q_1 и k_{01} — энергия активации, тепловой эффект и предэкспоненциальный множитель реакции окисления углерода.

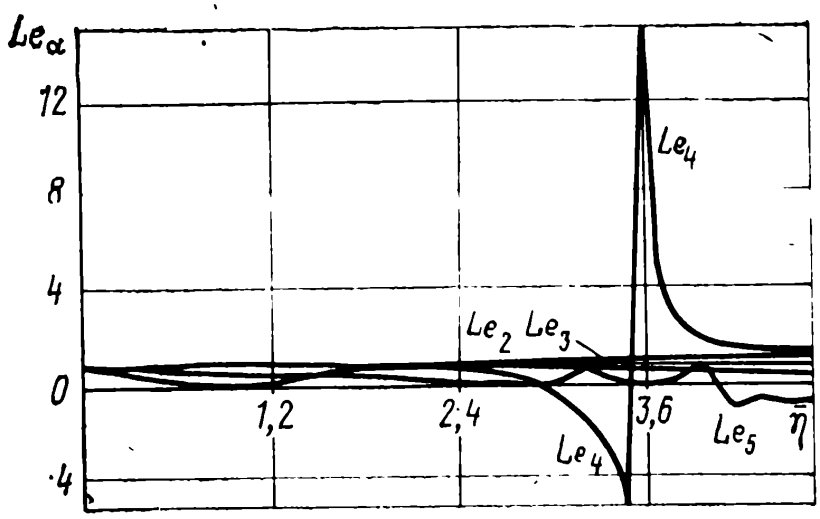


Рис. 7.8.6. Эффективные числа Льюиса поперек пограничного слоя для различных компонентов реагирующей газовой фазы

водности смеси при $y = 0$. Этот эффект обусловлен только зависимостью коэффициента теплопроводности смеси от концентраций и молекулярных масс компонентов.

Действительно, как показывают оценки, коэффициент теплопроводности при замене углекислого газа на азот становится меньше, причем вначале это отличие составляет 4%, а к моменту воспламенения — уже 15%.

Обычно при решении задачи теории горения с учетом процессов тепломассообмена считают, что числа Льюиса Le_α близки к 1. На **рис. 7.8.6** приведены поля эффективных чисел Льюиса для соответствующих компонентов в зависимости от $\bar{\eta}$ при $t = 0{,}67$ и тех же значениях других параметров, что и для пунктирной кривой (см. **рис. 7.8.4**). Видно, что числа Льюиса изменяются в весьма широких пределах и могут быть даже отрицательными (см. кривую для Le_4). Этот результат целиком обусловлен многокомпонентной диффузией и вдувом продуктов гетерогенных реакций.

На **рис. 7.8.7** и **7.8.8** представлены поля концентраций для трех- и пятикомпонентной смесей в различные моменты времени. Из анализа этих рисунков видно, что азот, не участвующий в реакциях (инертный компонент), отторгается за счет вдува продуктов гетерогенной реакции от поверхности раздела сред и поэтому, а также вследствие диффузии других активных компонентов, его концентрация не остается постоянной в зависимости от времени и $\bar{\eta}$. В результате эффективное число Льюиса Le_α становится отрицательным.

Таким образом, *так называемые инертные компоненты активно участвуют в процессе тепло- и массообмена* и игнорирование этих компонентов приводит к существенной количественной погрешности в определении характеристик гетерогенного воспламенения и горения, в частности температуры раздела сред.

В результате расчетов удалось установить также, что приближение $c_{p\alpha} = \text{idem}$ и $\text{Le}_\alpha = 1$ приводит к существенной погрешности (до 5 %) в определении времени гетерогенного воспламенения и массовой скорости горения.

Если же компоненты смеси можно разбить на группы 1 и 2, внутри которых молекулярные массы различаются слабо, то диффузионные свойства такой смеси можно описать одним коэффициентом диффузии $D_{1,2}$ и приближение $\text{Le}_\alpha = \text{idem} = 1$ в согласии с результатами работ [4, 27] не приводит к существенной погрешности. Такая ситуация реализуется, например, при обтекании углеграфитового тела трехкомпонентной смесью ($CO+O_2+CO_2$). В этом случае молекулы $CO+O_2$ можно объединить в группу 1, а молекулы CO_2 следует отнести к группе 2.

Представляет интерес изменение теплового потока $q_w = -\lambda_w (\partial T/\partial y)_w$ с течением времени (**рис. 7.8.9**, на котором показано изменение теплового потока $q_w(t)$ со стороны газовой фазы с течением времени). Кривая *1* соответствует случаю «замороженного» пограничного слоя, а кривая *2* отвечает неравновесному течению в пограничном слое. Эти

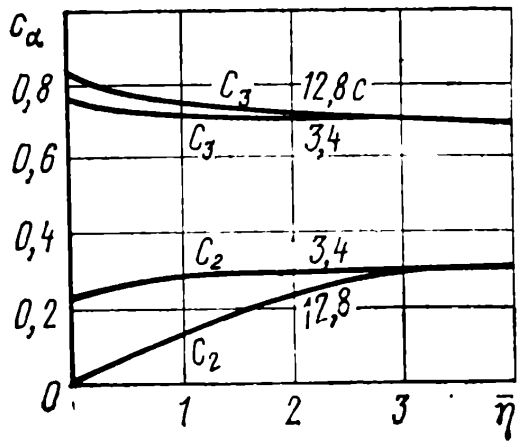


Рис. 7.8.7. Концентрации трехкомпонентной реагирующей смеси поперек пограничного слоя для различных моментов времени

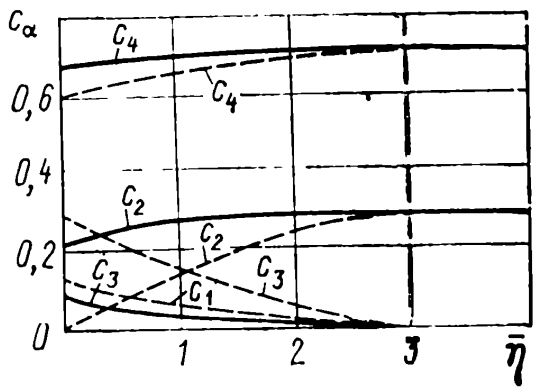


Рис. 7.8.8. Концентрации пятикомпонентной реагирующей смеси поперек пограничного слоя для $t=23$ с (пунктирная кривая) и $t=5$ с (сплошная кривая)

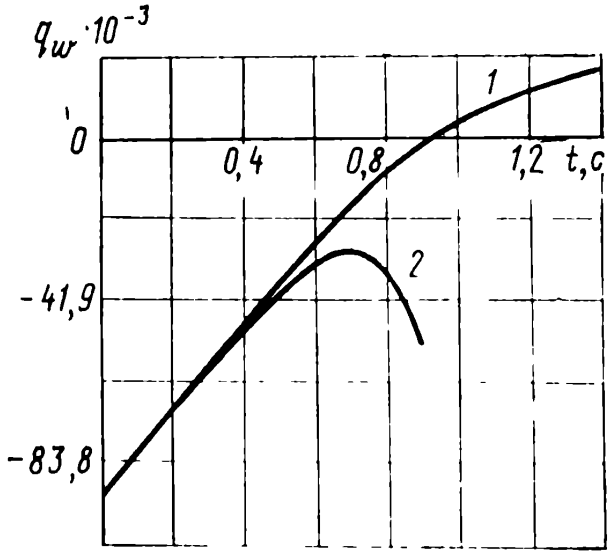


Рис. 7.8.9. Изменение теплового потока со временем

кривые получены при $T_{sн} = 1000$ K, $T_e = 1500$ K, $c_{2e} = 0{,}3$; $c_{3e} = 0{,}7$.

Анализ результатов численного интегрирования показывает что для замороженных течений коэффициент теплоотдачи α, который определяется при известных тепловом потоке q_w и температуре поверхности из закона Ньютона, слабо изменяется с течением времени. Так, пользуясь значениями теплового потока q_w, соответствующими точками кривой *1* на **рис. 7.8.9**, можно найти $\alpha = 1865$ Дж/(м^2·с·K) для $t = 0$ с и $\alpha = 1809$ Дж/(м^2·с·K) для $t = 0{,}8843$ с. В связи с этим решение основной системы уравнений с соответствующими граничными и начальными условиями можно разбить на два этапа (см. § 5.6, где описан так называемый раздельный способ решения задач теплообмена).

В рамках первого этапа теоретически или экспериментально находят коэффициент теплоотдачи α, а на втором этапе по известному α определяют характеристики воспламенения.

В то же время, как следует из анализа кривой *2* на **рис. 7.8.9**, понятие коэффициента теплоотдачи нельзя применять в случае химически неравновесных течений в пограничном слое, поскольку коэффициент теплоотдачи α теряет физический смысл; например, для моментов времени $t \geqslant 0{,}8843$ становится отрицательной величиной (по определению, коэффициент теплоотдачи α — величина положительная [52]).

Представляет интерес сравнение полученных выше теоретических данных и известных экспериментальных результатов [31]. Обращает на себя внимание тот факт, что максимумы температуры внутри пограничного слоя были зафиксированы и в результате термопарных измерений [31]. В то же время в согласии с теоретическими результатами при доста-

точно низких значениях температур T_w и T_e профили температуры, полученные экспериментально, представляют собой монотонные кривые. На **рис. 7.8.10** дано сопоставление теоретических и экспериментальных данных по распределению температуры в пограничном слое.

Таким образом, при более высоких значениях T_e различие между теоретическими и экспериментальными значениями становится более существенным. Это различие, вероятно, обусловлено неточностью используемых значений энергии активации и предэкспонента гомогенной реакции. Кроме того, как следует из вида температурной кривой *2*, толщина пограничного слоя сравнима с диаметром обтекаемого потоком углеродного шара и здесь, по-видимому, необходимо использовать уравнения Навье — Стокса.

Отметим также, что специальные эксперименты подтвердили существование двух режимов гетерогенного воспламенения при обтекании углеграфитовых материалов потоком окислителя: режима зажигания и режима самовоспламенения. Было установлено, что теоретические и экспериментальные значения времени воспламенения хорошо согласуются друг с другом.

На **рис. 7.8.11** сопоставлены экспериментальные и теоретические значения времени воспламенения полусферического образца, выполненного из электродного графита марки ЭГ-0.

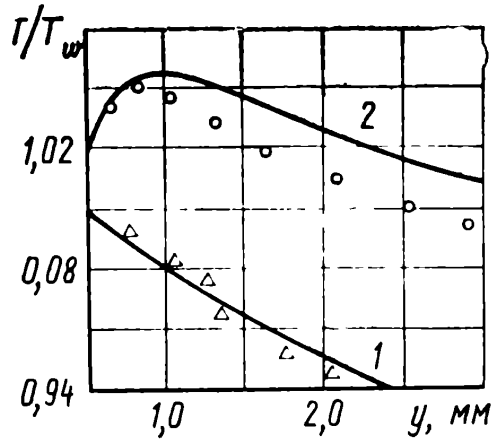


Рис. 7.8.10. Теоретические кривые и соответствующие экспериментальные данные (○ и Δ) распределения стационарной температуры поперек пограничного слоя при $c_{2l}=0{,}23$; $c_{3l}=0{,}77$; $\beta_x=45$ с$^{-1}$:

1 — $T_l=1200$ К, $T_w=1294$ К; *2* — $T_l=1543$ К, $T_w=1556$ К

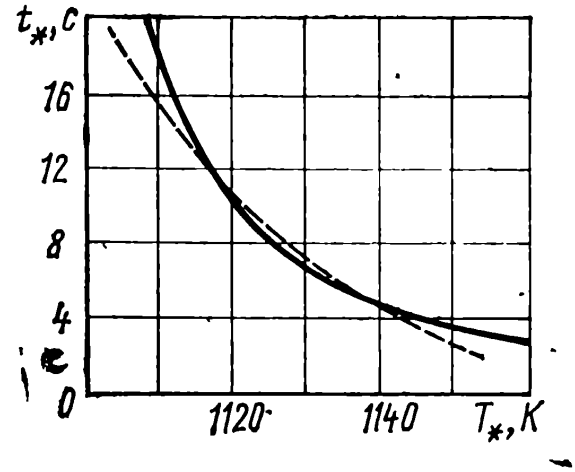


Рис. 7.8.11 Теоретические (пунктир) и экспериментальные (сплошные кривые) зависимости времени воспламенения t_* от характерной температуры T_* при $u_\infty=2$ м/с, $r_w=0{,}005$ м, $T_e=1020$ К, $T_{вн}=300$ К, $c_{2e}=1$

Что касается термокинетических колебаний при горении угольных частиц, то они были замечены в экспериментах Б. Д. Кацнельсона при горении угольных частиц, падающих в атмосфере, содержащей окислитель. Количественное сравнение экспериментальных и теоретических данных не представляется возможным, однако отмеченные Кацнельсоном термокинетические колебания можно объяснить тем, что характерные времена гомогенных и гетерогенных экзотермических необратимых реакций значительно меньше характерного аэродинамического времени, которое по порядку величин совпадает с временем тепловой релаксации в пограничном слое (см. § 5.4 и § 7.8).

§ 7.9. Оттеснение и отрыв пограничного слоя. Понятие о многокомпонентном турбулентном пограничном слое

Как следует из результатов § 7.8, чем больше массовая скорость вдува продуктов термохимического разрушения, тем ниже температура поверхности и меньше тепловой поток, попадающий в твердую фазу. В связи с этим представляет интерес решение задач тепло- и массообмена при *больших вдувах*.

Большим называют вдув, при котором $v_w > u_e/\sqrt{\mathrm{Re}}$, где v_w — значение нормальной компоненты скорости, взятое на обтекаемой поверхности, а u_e — скорость внешнего потока.

Из этого определения следует, что при большом вдуве не выполняется условие $v_w < u_e/\sqrt{\mathrm{Re}}$, которое является одним из основополагающих в теории пограничного слоя (см. § 7.4).

Следовательно, для решения задач тепло- и массообмена с большими вдувами нельзя применять обычную теорию пограничного слоя и необходимо использовать полные уравнения Навье — Стокса. Поскольку эти уравнения весьма сложны, возникает проблема разработки методики решения задач с большими вдувами с помощью относительно простых уравнений.

Рассмотрим для простоты обтекание пластинки установившимся потоком несжимаемой вязкой жидкости с плотностью $\rho_1 = \rho_\infty$ и вязкостью $\nu_1 = \nu_\infty$ при сильном вдуве через поры в пластине другой жидкости с плотностью $\rho_2 = \rho_w$ и кинематической вязкостью $\nu_2 = \nu_w$.

Задача сводится к решению уравнений Навье — Стокса для вязкой несжимаемой жидкости:

$$\frac{\partial u_i}{\partial x}+\frac{\partial v_i}{\partial y}=0; \tag{7.9.1}$$

$$u_i\frac{\partial u_i}{\partial x}+v_i\frac{\partial u_i}{\partial y}=-\frac{1}{\rho_i}\frac{\partial p_i}{\partial x}+\nu_i\Delta u_i,\ i=1,\ 2; \tag{7.9.2}$$

$$u_i\frac{\partial v_i}{\partial x}+v_i\frac{\partial v_i}{\partial y}=-\frac{1}{\rho_i}\frac{\partial p_i}{\partial y}+\nu_i\Delta v_i,\ i=1,\ 2. \tag{7.9.3}$$

Дифференцируя (7.9.2) по y, а (7.9.3) —по x, можно исключить давление и вместо двух уравнений получить одно уравнение третьего порядка для определения u_i и v_i. В дальнейшем удобно ввести *функцию тока*

$$\frac{\partial\Psi_i}{\partial x}=-v_i,\ \frac{\partial\Psi_i}{\partial y}=u_i, \tag{7.9.4}$$

в результате чего уравнение неразрывности тождественно удовлетворяется, а уравнение третьего порядка для определения функции u_i и v_i превращается в уравнение четвертого порядка для определения функции Ψ_i. Это уравнение, записанное в безразмерных переменных, имеет вид

$$\left(\frac{\partial\psi_i}{\partial y'}\frac{\partial}{\partial x'}-\frac{\partial\psi_i}{\partial x'}\frac{\partial}{\partial y'}\right)\nabla^2\psi_i=\frac{1}{\mathrm{Re}_i}\nabla^4\psi_i,\ i=1,\ 2. \tag{7.9.5}$$

где $\mathrm{Re}_1=u_\infty l,\ /\nu_\infty,\ \mathrm{Re}_2=v_w l_0/\nu_w$ — числа Рейнольдса, $\psi_1=\Psi_1/(u_\infty l)$, $\psi_2=\Psi_2/(v_{w0}l)$ — безразмерные функции тока, $x'=x/l$, $y'=y/l$ — безразмерные координаты, v_{w0} — характерное значение линейной скорости вдува, а l — характерная длина.

Уравнение (7.9.5) необходимо решать с учетом следующих граничных условий:

$$\psi_1\to y'\ \text{при}\ x'\to-\infty;\ \psi_1|_{y'=y'_c(x)}=\psi_2|_{y'=y'_c(x)}, \tag{7.9.6}$$

$$p_1|_{y'=y_c}=p_2|_{y'=y'_0};\ \frac{\partial\psi_2}{\partial x'}=-V_w(x');\ \frac{\partial\psi_2}{\partial y'}=0\ \text{при}\ y'=0, \tag{7.9.7}$$

где $V_w(x')=v_w/v_{w0}$ — безразмерная линейная скорость вдува.

Условия (7.9.6), (7.9.7) однозначно определяют безразмерные функции тока ψ_1 и ψ_2, где ψ_1 соответствует течению во внешнем потоке, а ψ_2 — течению вдуваемого газа.

Из физических соображений следует, что при больших вдувах (например, при $0{,}1\leqslant k\leqslant 1$, где $k=$

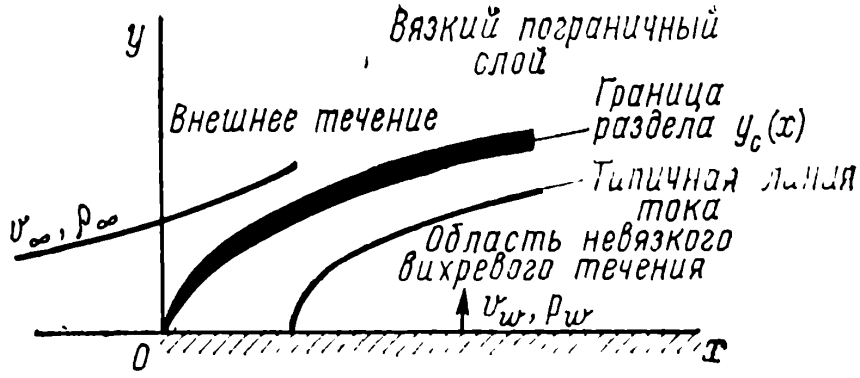


Рис. 7.9.1. Схема обтекания пластинки при наличии сильного вдува

$= v_{w0}/u_\infty$) картина течения должна иметь вид, изображенный на **рис. 7.9.1**. Из анализа схемы течения следует, что *вязкий пограничный слой вследствие большой массовой скорости вдува оттесняется от поверхности пластины и реализуется на границе раздела двух жидкостей, а вблизи пластины имеет место невязкое течение.*

Действительно, когда число Рейнольдса Re_1 для внешнего потока достаточно велико (например, $\mathrm{Re}_1 = 10^5$), то

$$\mathrm{Re}_2 = \frac{l u_\infty}{\nu_\infty} \frac{\nu_\infty}{\nu_{w0}} \frac{v_{w0}}{u_\infty} = \mathrm{Re}_1 \frac{\nu_\infty}{\nu_w} k \approx 10^4, \qquad (7.9.8)$$

если $\nu_\infty/\nu_w \sim 1$.

Таким образом, в уравнениях (7.9,5) можно пренебречь членами с множителями $\mathrm{Re}_1^{-1/2}$ и $\mathrm{Re}_2^{-1/2}$, а вопрос о физической корректности картины течения, изображенной на **рис. 7.9.1**, сводится к вопросу об удовлетворении условия отсутствия скольжения жидкости (второго условия (7.9.7)) с помощью функции тока ψ_2 при $\mathrm{Re}_2 \to \infty$ (функция тока ψ_2 в этом случае описывает течение невязкой жидкости).

Положительный ответ на этот вопрос не является очевидным, поскольку, как правило [36], условие отсутствия скольжения в рамках модели Эйлера (модели течения невязкой жидкости) не может быть удовлетворено. Однако Лайтхилом, [75] было установлено, что образовавшаяся на поверхности завихренность не исчезает при предельном переходе $\nu_w \to 0$ (этот переход эквивалентен предельному переходу $\mathrm{Re}_2 \to \infty$) и условие отсутствия скольжения сохраняется.

В связи с этим функции тока как для внешнего, так и для внутреннего течений можно искать в виде асимптотического разложения

$$\psi_i = \psi_{i0}(x', y') + \mathrm{Re}_i^{-1/2}\psi_{1i}(x', y') + \ldots, \quad (7.7.9)$$

где первый член ряда — функции тока для невязкого течения.

Поверхность раздела сред $y_c'(x)$ в нулевом приближении представляет собой контактную поверхность разрыва, давление на которой остается непрерывным.

Возвращаясь к размерным переменным в нулевом приближении, имеем систему двух нелинейных уравнений в частных производных

$$\left(\frac{\partial \Psi_{0i}}{\partial y}\frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial \Psi_{0i}}{\partial x}\frac{\partial}{\partial y}\right)\nabla^2\Psi_{0i} = 0, \; i = 1, 2 \quad (7.9.10)$$

с граничными условиями

$$\frac{\partial \Psi_{02}}{\partial x} = v_w(x), \quad \frac{\partial \Psi_{02}}{\partial y} = 0 \text{ при } y = 0; \quad (7.9.11)$$

$$p_1 = p_2; \quad \Psi_1 = \Psi_2 \text{ при } y = y_c(x). \quad (7.9.12)$$

Уравнение для Ψ_{02} при наличии вдува ($\nabla^2\Psi_{02} \neq 0$), когда линии тока начинаются на твердой поверхности, является уравнением третьего порядка.

Уравнение для Ψ_{01} в силу того, что во внешнем течении расход через любую замкнутую поверхность равен нулю (источники и стоки во внешнем течении отсутствуют), сводится к обычному уравнению Лапласа

$$\nabla^2\Psi_{01} = 0. \quad (7.9.13)$$

Если функции тока определены, то давление можно вычислить с помощью уравнения Бернулли, записанного для фиксированной линии тока [36]:

$$\frac{p_i}{\rho_i} + \frac{1}{2}(u_i^2 + v_i^2) - \int \nabla^2\Psi_i \, d\Psi_i = \text{const}. \quad (7.9.14)$$

При $i = 1$ в силу (7.9.13) интегральный член в уравнении (7.9.14) обращается в нуль.

Таким образом, исходную нелинейную краевую задачу удалось упростить, так как вместо уравнений четвертого порядка получены уравнения (7.9.10), которые имеют третий и второй порядок.

Однако даже для упрощенной краевой задачи довольно трудно получить точное решение, так как вследствие нелинейности уравнений неизвестны общие решения этих уравнений, выраженные через функцию Грина. В связи с этим точные решения краевой задачи (7.9.10) — (7.9.12) извест-

ны только для течения в окрестности плоской и осесимметричной лобовых критических точек и для обтекания клиновидных тел.

Рассмотрим течение в окрестности плоской критической точки при сильном вдуве. Картина такого течения изображена на **рис. 7.9.2**. Она напоминает структуру течения, рассмотренную в § 7.3.

Для решения уравнений (7.9.10) — (7.9.13) применим известный метод разделения переменных [70]. Используя граничные условия (7.9.1), (7.9.12) и (7.9.13), получим:

$$\Psi_1 = \frac{u_\infty x (y-d)}{r_0}, \quad \frac{p_c - p_1}{\rho_1} = \frac{1}{2} u_\infty^2 \left[\frac{x^2}{r_0^2} + \frac{(y-d)^2}{r_0^2} \right], \tag{7.9.15}$$

$$\Psi_2 = -v_w x \cos\left(\frac{\pi y}{2d}\right), \quad \frac{p_c - p_2}{\rho_2} = \frac{1}{2} v_w^2 \times$$

$$\times \left[\left(\frac{\pi x}{2d}\right)^2 + \cos^2\left(\frac{\pi y}{2d}\right) \right], \tag{7.9.16}$$

где r_0 — радиус кривизны тела, $v_w = \text{const}$, а p_c — давление на контактной поверхности при $x = 0$, $y_c = d$.

При выводе первых выражений (7.9.15), (7.9.16) было учтено, что при $x = 0$, $y = d$ компоненты скоростей $u_1 = v_1 = u_2 = v_2 = 0$ в силу того, что эта точка является точкой разветвления линий тока. Поскольку на поверхности $y = d$ давления p_1 и p_2 должны быть одинаковыми, легко находим уравнение этой поверхности:

$$y_c = d = \frac{\pi r_0}{2} \sqrt{\frac{\rho_2 v_w^2}{\rho_1 u_\infty^2}}. \tag{7.9.17}$$

Таким образом, *расстояние от поверхности обтекаемого тела до разделяющей линии тока пропорционально корню квадратному из отношения потоков импульсов.*

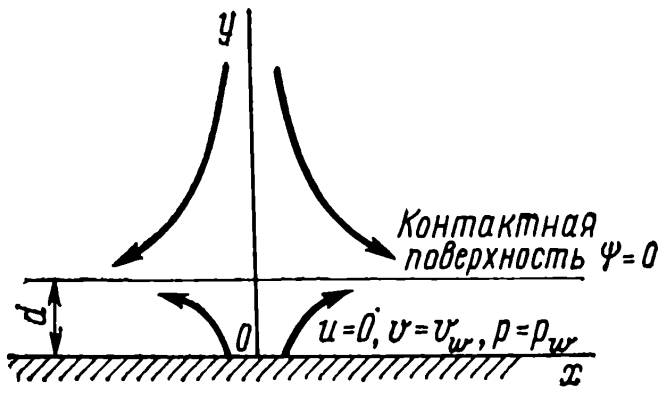


Рис. 7.9.2. Схема обтекания тела в окрестности лобовой критической точки при наличии сильного вдува

Профиль безразмерной тангенциальной скорости для вдуваемого газа имеет с учетом (7.9.16), (7.9.17) вид

$$\frac{u_2}{u_\infty} = \frac{x}{r_0}\sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}}\sin\frac{y}{r_0}\sqrt{\frac{\rho_1 u_\infty^2}{\rho_2 v_w^2}};\quad \left.\frac{u_2}{u_\infty}\right|_{y=d} =$$

$$= \frac{x}{r_0}\sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}}. \qquad (7.9.18)$$

Профиль безразмерной тангенциальной скорости для внешнего течения с учетом (7.9.15), (7.9.17) определяется формулой

$$u_1/u_\infty = x/r_0. \qquad (7.9.19)$$

Сравнивая вторую из формул (7.9.18) с формулой (7.9.19), заключаем, что при $\rho_1 = \rho_2$, т. е. *при вдуве жидкости, плотность которой равна плотности жидкости во внешнем потоке, контактный разрыв при* $y = d$ *не имеет места, так как* $u_1|_{y=d} = u_2|_{y=d}$. *В том случае, когда* $\rho_1 \neq \rho_2$, *поверхность* $y = d$ *в соответствии с априорными физическими соображениями представляет собой поверхность контактного разрыва*, так как $u_1|_{y=d} \neq u_2|_{y=d}$.

Введем безразмерную переменную и функцию тока согласно формулам

$$\bar{\eta} = \frac{y}{r_0}\mathrm{Re}^{-1/2};\quad f = \frac{\Psi}{\sqrt{u_\infty x^2 \nu / r_0}};\quad \mathrm{Re} = \frac{u_\infty r_0}{\nu};$$

$$\frac{v_w}{u_\infty} = f_w \mathrm{Re}^{-1/2}. \qquad (7.9.20)$$

Тогда в случае отсутствия контактного разрыва ($\rho_1 = \rho_2$) течение в окрестности лобовой критической точки описывается обыкновенным дифференциальным уравнением, вытекающим из уравнения Навье — Стокса (7.9.5)

$$f'''_{\bar{\eta}\bar{\eta}\bar{\eta}} + f f''_{\bar{\eta}\bar{\eta}} + 1 - f'^2_{\bar{\eta}} = 0, \qquad (7.9.21)$$

которое необходимо решать с учетом следующих граничных условий:

$$f(0) = -f_w;\ f'_{\bar{\eta}}(0) = 0;\ f'_{\bar{\eta}}(\infty) = 1. \qquad (7.9.22)$$

Краевая задача (7.9.21), (7.9.22) полностью описывает обтекание плоского тела в окрестности лобовой критической точки с учетом сильного вдува газа, плотность которого $\rho_1 = \rho_2$.

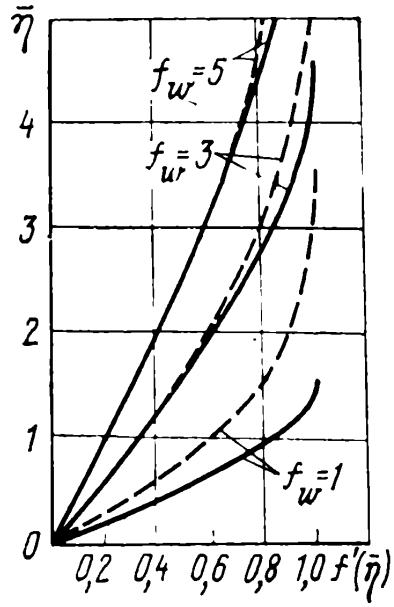


Рис. 7.9.3. Графики точного числового (сплошные кривые) и приближенного аналитического (пунктир) решений уравнений Навье — Стокса в окрестности лобовой критической точки

Ввиду нелинейности краевой задачи (7.9.21), (7.9.22) ее решение было найдено численно. На **рис. 7.9.3** приведены профили безразмерной тангенциальной скорости $\overline{f'}(\bar{\eta}) = ur_0/(u_\infty x)$ в функции от безразмерной переменной $\bar{\eta}$ (сплошные кривые) для различных значений критерия вдува f_w. Найденная ранее аналитически тангенциальная составляющая скорости для невязкого вдуваемого газа в новых переменных принимает вид

$$\frac{ur_0}{u_\infty x} = f_2'(\bar{\eta}) = \sin\left(\frac{\bar{\eta}}{f_w}\right), \text{ так как } f_2(\bar{\eta}) = -f_w \cos\left(\frac{\bar{\eta}}{f_w}\right). \tag{7.9.23}$$

Из **рис. 7.9.3** видно, что полученное аналитически решение дает хорошее приближение для относительно высоких значений критерия вдува $f_w = 5$. Отклонение от точного решения (пунктирные кривые) не превышает 5%. Малое отличие приближенного и точного решения при умеренных значениях $\bar{\eta}$ связано с тем, что при этих значениях $\bar{\eta}$ величина $\overline{f'''_{\eta\eta\eta}}$ мала по сравнению с другими членами уравнения (7.9.21), а уравнение

$$\overline{ff''_{\eta\eta}} + 1 - \overline{f'^2_\eta} = 0$$

тождественно удовлетворяется при подстановке (7.9.23).

Для внешнего невязкого течения, используя (7.9.19), имеем в новых переменных

$$f_1 = \bar{\eta}, \quad f_1'_{\bar{\eta}} = 1. \tag{7.9.24}$$

Функция f_1 при подстановке в (7.9.21) обращает это уравнение в тождество, т. е. является точным решением этого

уравнения, удовлетворяющим граничному условию на ∞, но не удовлетворяющим условиям при $\bar{\eta} = 0$.

Таким образом, приближенное решение краевой задачи (7.9.21), (7.9.22) можно записать в виде совокупности функций (7.9.23), (7.9.24), аппроксимирующих точное решение при малых и больших значениях $\bar{\eta}$ соответственно.

Аналогичная ситуация имеет место и при обтекании осесимметричного тела вращения под нулевым углом атаки потоком несжимаемой жидкости с учетом сильного вдува.

Как следует из анализа кривых **рис. 7.9.3**, чем больше параметр вдува f_w, тем для больших значений $\bar{\eta}$ справедливо «внутреннее» решение (7.9.23). Поэтому для отыскания приближенного решения можно использовать также метод внешних и внутренних разложений [**65**]. С этой целью для внутренней области введем переменные

$$\zeta = \varepsilon\bar{\eta}, \quad \varphi = f\varepsilon, \quad \varepsilon = 1/f_w. \tag{7.9.25}$$

В результате уравнение (7.9.21) и граничные условия (7.9.22) примут вид

$$\varepsilon^2\varphi''' + \varphi\varphi'' + 1 - \varphi'^2 = 0, \tag{7.9.26}$$

$$\varphi(0) = -1, \quad \varphi'(0) = 0, \quad \varphi'(\infty) = 1.$$

Поскольку уравнение (7.9.26) содержит малый параметр при старшей производной, будем искать решение краевой задачи (7.9.26) в виде

$$\varphi = \varphi_0 + \varepsilon^2\varphi_2 + \varepsilon^4\varphi_4 + \ldots. \tag{7.9.27}$$

Подставляя (7.9.27) в (7.9.26), получим с помощью метода неопределенных коэффициентов краевые задачи для определения φ_0, φ_2 и т. д. В частности, для определения φ_0 получаем уравнение

$$\varphi_0\varphi_0'' + 1 - \varphi_0'^2 = 0 \tag{7.9.28}$$

с граничными условиями

$$\varphi(0) = -1, \quad \varphi'(0) = 0. \tag{7.9.29}$$

При выводе условий (7.9.29) было учтено, что уравнение (7.9.28) — обыкновенное дифференциальное уравнение второго порядка, поэтому условие при $\zeta = \infty$ опущено.

Уравнение (7.9.28) не содержит явно независимой переменной ξ. Поэтому, вводя φ в качестве нового независимого переменного, можно понизить порядок этого уравнения.

Уравнение первого порядка с учетом условий (7.9.29) легко интегрируется и в согласии с (7.9.23) имеем

$$\varphi_0 = -\cos\zeta. \qquad (7.9.30)$$

Обращает на себя внимание тот факт, что произвольные постоянные интегрирования легко определяются из (7.9.29) и нет необходимости знать внешнее разложение для того, чтобы определить в нулевом приближении такую важную характеристику пограничного слоя, как напряжение трения, которое пропорционально $f'(0)$.

Описанный выше прием был использован для определения характеристик замороженного многокомпонентного пограничного слоя (напряжения, трения, плотности теплового и диффузионного потоков, концентрации компонентов) на границе раздела сред при наличии сильного вдува или отсоса в работах Э. А. Гершбейна. Показано, что в нулевом приближении эти характеристики с достаточной степенью точности могут быть получены из простых алгебраических уравнений. Установлено, что *конвективный тепловой поток на поверхности твердого тела экспоненциально убывает с ростом массовой скорости уноса*. В ряде случаев вычисленные эффективные коэффициенты диффузии изменяются с ростом массовой скорости уноса от $+\infty$ до $-\infty$. Этот факт свидетельствует о том, что эффективные коэффициенты диффузии являются вспомогательными коэффициентами, которые, аналогично коэффициенту теплоотдачи, в ряде случаев не имеют никакого физического смысла.

Дадим физический анализ явления отрыва пограничного слоя. Для простоты и определенности рассмотрим поперечное обтекание цилиндра вязкой несжимаемой жидкостью в случае, когда он внезапно начинает двигаться с постоянной скоростью из состояния покоя.

В моменты времени, близкие к $t = 0$, течение, как следует из данных § 5.5, является безвихревым *, а $v \ll u$, т. е. граничная линия тока совпадает с поверхностью тела так же, как и при обтекании тела идеальной жидкостью. Эпюра давления в этом случае имеет вид, изображенный на **рис. 7.9.4.** Видно, что давление симметрично относительно плоскости $\vartheta = \pi/2$, причем с ростом ϑ давление падает (скорость, согласно уравнению Бернулли **, увеличивается)

---

* Для развития завихренности и последующего возникновения пограничного слоя необходимо некоторое время.

** Уравнение Бернулли для данного случая имеет вид

$$u^2/2 + p/\rho = \text{const}.$$

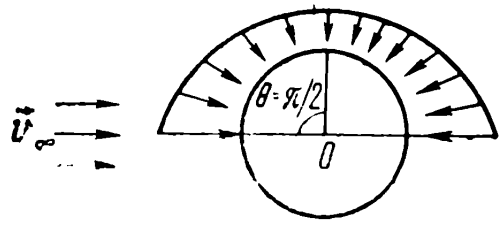


Рис. 7.9.4. Распределение давления при обтекании цилиндра идеальной жидкостью

при $0 < \vartheta < \pi/2$, и, наоборот, давление возрастает (скорость падает) при $\pi/2 < \vartheta < \pi$. Эти эффекты связаны с тем, что через поверхность цилиндра жидкость не протекает и и свободная площадь, через которую проходит жидкость, непрерывно уменьшается при $0 < \vartheta < \pi/2$ и увеличивается при $\pi/2 < \vartheta < \pi$.

С течением времени начинают сказываться силы вязкости. Течение жидкости у поверхности тела замедляется. Наиболее сильно уменьшается скорость частиц у поверхности цилиндра ($u = v = 0$ в силу условия прилипания), в то время как при $y = \infty$ скорость не уменьшается ($u|_{y=\infty} = u_\infty$). Поэтому из-за необратимой потери энергии давление в кормовой точке ($y = 0$, $\vartheta = \pi$) не восстанавливается до значения p_0, где p_0 — давление в лобовой критической точке. Более того, за точкой минимума давления перемещение жидкости вниз по потоку становится невозможным, так как в этой области под действием противодавления возникает обратное течение. В результате в зоне встречи прямого и обратного течений возникает искажение безотрывного обтекания. Пограничный слой раздувается* и, наконец, отрывается.

Специфический эффект, возникающий при обтекании тел большой кривизны потоком жидкости с достаточно большой скоростью, при котором наблюдается возвратное течение жидкости и линии тока выходят из пристенного слоя в глубь жидкости, называют *отрывом пограничного слоя.*

Если число Рейнольдса $\mathrm{Re} = u_\infty d/\nu$ достаточно мало (скорость потока достаточно мала), то явления отрыва не происходит даже при достаточно больших значениях времени, так как в этом случае не образуется пограничного слоя и имеет место медленное (стоксовское) обтекание цилиндра.

Точка отрыва возникает вначале при $\vartheta = \pi$, а затем довольно быстро перемещается в точке с координатами $y = 0$,

---

* На практике путем отсоса определенного количества жидкости осуществляют безотрывное обтекание тела. Этот результат подтверждает изложенный выше механизм отрыва пограничного слоя.

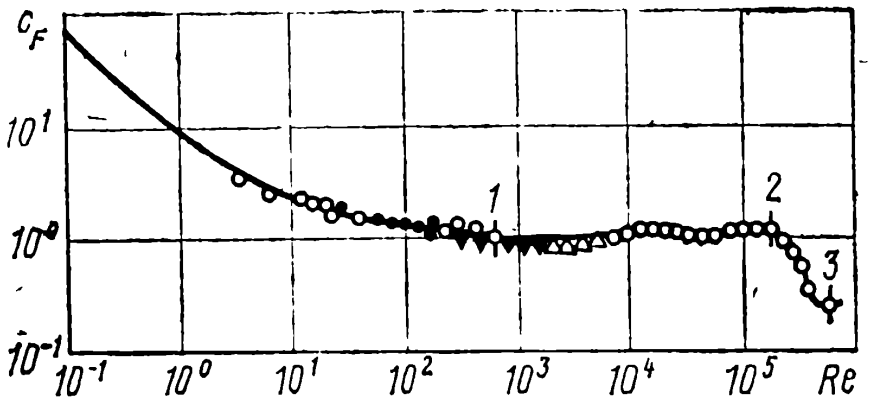


Рис. 7.9.5. Зависимость коэффициента сопротивления c_F от числа Рейнольдса Re

$\vartheta = 82°$. Время возникновения точки отрыва, согласно [66] в первом приближении составляет

$$t_* = 0{,}35\,(r_0/u_\infty). \qquad (7.9.31)$$

Из этой формулы следует, что *время отрыва не зависит от вязкости, растет с ростом радиуса цилиндра и убывает с ростом скорости потока.*

Обращает на себя внимание тот факт, что при ламинарном режиме течения в пограничном слое положение точки отрыва стабилизируется при $\vartheta = 82°$, т. е. отрыв происходит до миделева сечения. Это объясняется тем, что распределение давления по поверхности тела в действительности определяется не геометрической формой тела, а формой тела вместе с пограничным слоем.

С механизмом отрыва связан характер поведения силы сопротивления F с ростом числа Рейнольдса:

$$F = c_F \frac{\rho u_\infty^2}{2} \Omega_s. \qquad (7.9.32)$$

Здесь Ω_s — площадь миделева сечения, а c_F — так называемый *коэффициент сопротивления.* Зависимость коэффициента сопротивления от числа Рейнольдса приведена на **рис. 7.9.5** (см. также [73]). Участок *1* — *2* кривой c_F (Re), полученной экспериментально, соответствует установившемуся обтеканию цилиндра с зоной отрыва при $\vartheta = 82°$.

Сформулируем (см. также [76]) условия отрыва пограничного слоя в случае установившегося течения жидкости.

Если $v \ll u$, то это означает, что жидкость течет вдоль поверхности твердого тела, практически не отклоняясь от нее. Следовательно, отрыв пограничного слоя возможен лишь тогда, когда обе компоненты скорости имеют одинако-

вый порядок. Так как при выводе уравнений погранслоя считалось, что $v \sim u/\sqrt{\mathrm{Re}}$, где $\mathrm{Re} \gg 1$, то при отрыве v-компонента скорости должна увеличиться в $\sqrt{\mathrm{Re}}$ раз, т. е. *отрыв пограничного слоя возможен лишь на линии, точки которой являются особыми для системы уравнений пограничного слоя.* Поскольку $\mathrm{Re} \gg 1$, увеличение v в $\sqrt{\mathrm{Re}}$ раз приближенно можно истолковать как обращение v в бесконечность всюду, в области отрыва, кроме точек поверхности $y = 0$, где $v = 0$. Таким образом, имеем

$$v(x_*, y) = \infty \text{ при } y \neq 0, \tag{7.9.33}$$

где x_* — координата точки отрыва.

Из (7.9.33) заключаем, что $dv/dy = \infty$, а из уравнения неразрывности находим

$$\left.\frac{\partial u}{\partial x}\right|_{x=x_*} = -\infty \text{ или } \left.\frac{\partial x}{\partial u}\right|_{u=u_*} = 0. \tag{7.9.34}$$

В последнем из равенств (7.9.34) x считается функцией u и y, а u_* — значение функции $u(x, y)$ при $x = x_*$.

В окрестности точки x_* значение u мало отличается от u_*, поэтому, используя ряд Тейлора и второе из условий (7.9.34) получаем

$$x_* - x = f(y)(u - u_*)^2 \tag{7.9.35}$$

или

$$u = u_* + \sqrt{(x_* - x)/f}, \tag{7.9.36}$$

где f — некоторая функция y.

Используя уравнение неразрывности и (7.9.36), находим в окрестности $x = x_*$

$$\frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{f(x_* - x)}}. \tag{7.9.37}$$

Интегрируя уравнение (7.9.37) с учетом условия $v(x, 0) = 0$ получаем

$$v = \frac{1}{2\sqrt{x_* - x}} \int_0^y f(y)^{-1/2}\, dy. \tag{7.9.38}$$

Запишем уравнение движения Прандтля для установившегося плоского течения вязкой несжимаемой жидкости:

$$u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} = \nu\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - \frac{1}{\rho}\frac{dp_e}{dx}. \tag{7.9.39}$$

Как следует из (7.9.36), d^2u/dy^2 не обращается в ∞ при $x = x_*$, очевидно, что и dp_e/dx не обращается в ∞, так как этот член не изменяется поперек пограничного слоя и, следовательно, определяется внешним течением. Таким образом, в первом приближении в окрестности точки отрыва уравнение движения принимает вид

$$u\frac{\partial u}{\partial x}+v\frac{\partial u}{\partial y}=0. \qquad (7.9.40)$$

Используя первое из равенств (7.9.37), преобразуем уравнение (7.9.40) к виду

$$u\frac{\partial v}{\partial y}-v\frac{\partial u}{\partial y}=u^2\frac{\partial}{\partial y}\frac{v}{u}=0. \qquad (7.9.41)$$

Так как при $x = x_*$ компонента скорости u не обращается в нуль, то

$$\frac{\partial}{\partial y}\frac{v}{u}=0. \qquad (7.9.42)$$

Из (7. 9. 42) заключаем, что в окрестности $x = x_*$ отношение v/u не зависит от y, т. е.

$$\frac{v}{u}=\varphi(x). \qquad (7.9.43)$$

В то же время из (7.9.36) и (7.9.38) находим с точностью до членов высших порядков

$$\frac{v}{u}=\frac{\int\limits_0^y f^{-1/2}\,dy}{2u_*\sqrt{x_*-x}}. \qquad (7.9.44)$$

Таким образом, для того чтобы отношение (7.9.44) не зависело от y, должно выполняться соотношение

$$\frac{1}{u_*}\int\limits_0^y f^{-1/2}\,dy=A, \qquad (7.9.45)$$

где A — числовая постоянная. В результате v -компонента скорости с точностью до членов высших порядков в окрестности $x = x_*$ составила

$$v=Au_*/(2\sqrt{x_*-x}). \qquad (7.9.46)$$

Из (7.9.45) находим

$$f^{-1/2}=A\frac{du_*}{dy}. \qquad (7.9.47)$$

Тогда выражение (7.9.36) для u-компоненты скорости принимает вид

$$u = u_* + A \frac{du_*}{dy} \sqrt{x_* - x}. \qquad (7.9.48)$$

Из (7.9.46) и (7.9.48) следует, что эти выражения представляют собой главные члены разложения компонент скорости по степеням $\sqrt{x_* - x}$. Интересно, что при $x > x_*$ обе компоненты скорости становятся комплексными величинами, что свидетельствует о бессмысленности использования уравнений Прандтля за точкой отрыва.

Так как при $y = 0$ в силу условий прилипания $u = v = 0$, то из (7.9.46), (7.9.48) получаем, что в точке отрыва при

$$u_* = u(x_0, y) = 0; \quad \frac{du_*}{dy} = \frac{\partial u}{\partial y}\Big|_{x=x_*,\ y=0} = 0. \qquad (7.9.49)$$

Таким образом, в точке отрыва обращается в нуль не только u-компонента скорости, но и ее производная по y.

Второе из условий (7.9.49), впервые полученное Прандтлем, является искомым **математическим условием для определения положения точки отрыва.**

Следует отметить, что так как при выводе второго из условий (7.9.49) нигде не использовались конкретные значения числа Re, то *положение точки отрыва не меняется с изменением числа Рейнольдса, если только течение внутри пограничного слоя остается ламинарным.*

На **рис. 7.9.6** показаны линии тока в окрестности точки отрыва A и приведены графики $u(y)$ для различных значений x, которые иллюстрируют условия отрыва и проведенные выше рассуждения о возникновении обратного течения.

Представляет интерес распределение давления на поверхности тела в окрестности точки отрыва. В силу условий прилипания из условия (7.9.39) при $y = 0$ получаем

$$\nu \frac{d^2 u}{dy^2} = \frac{1}{\rho} \frac{dp_e}{dx}. \qquad (7.9.50)$$

Из (7.9.50) заключаем, что d^2u/dy^2 и dp_e/dx имеют один и тот же знак. Так как с ростом y при $x = x_*$ продольная компонента скорости возрастает, то с учетом условий (7.9.49) заключаем, что при $x = x_*$ и $y = 0$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} > 0. \qquad (7.9.51)$$

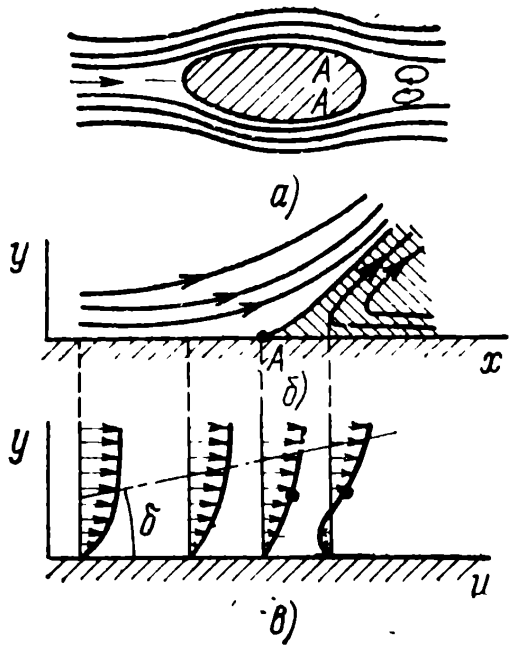


Рис. 7.9.6. Схема отрыва пограничного слоя:

а — обтекание тела с отрывом, *б* — линии тока вблизи точки отрыва, *в* — распределение скорости вблизи точки отрыва

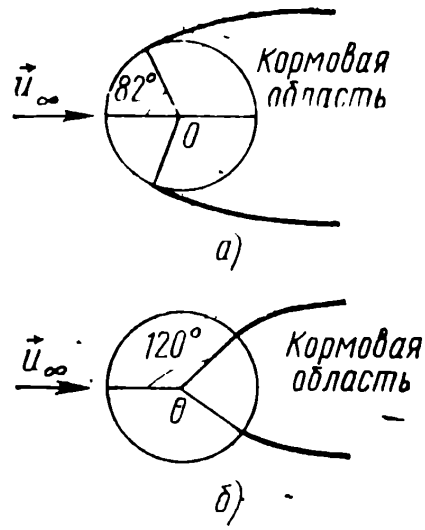


Рис. 7.9.7. Схемы течений с отрывом

Следовательно,

$$\left.\frac{dp_e}{dx}\right|_{x=x_*} > 0, \qquad (7.9.52)$$

т. е. *для реализации отрыва необходимо, чтобы давление в окрестности отрыва возрастало.* Таким образом, *в окрестности точки отрыва* (в согласии с **рис. 7.9.6**) *жидкость движется от более низкого давления к более высокому.* Из уравнения Бернулли имеем

$$u_e \frac{du_e}{dx} = -\frac{1}{\rho}\frac{dp_e}{dx}. \qquad (7.9.53)$$

Следовательно, вблизи точки отрыва скорость внешнего течения u_e падает в направлении течения, так как из (7.9.53) следует, что $du_e/dx < 0$.

Обратимся вновь к **рис. 7.9.5.** Как следует из графика, изображенного на этом рисунке, коэффициент сопротивления резко падает с ростом числа Рейнольдса при $\mathrm{Re} > 10^5$ (участок *2—3*). Резкое падение коэффициента сопротивления с ростом Re начиная с некоторого числа Рейнольдса называют *кризисом сопротивления*, или *кризисом обтекания.* Это явление возникает вследствие турбулизации пограничного слоя.

Турбулентным называют течение, при котором происходит быстрая, но неупорядоченная изменяемость полей ско-

ростей, температур, давлений, сопровождаемая сильным перемешиванием жидких частиц.

Как показывают экспериментальные данные, если при докризисном (докритическом) обтекании существует развитая кормовая область (**рис. 7.9.7**, *а*), то при закризисном (надкритическом) обтекании кормовая область сильно сужается и точке отрыва соответствует угол $\vartheta = 120°$ (**рис. 7.9.7**, *б*).

Как показывают экспериментальные данные [67, 73], при докритическом обтекании течение вплоть до точки отрыва остается ламинарным. Затем с ростом числа Re точка перехода ламинарной формы течения в турбулентную входит в пределы зоны безотрывного обтекания, после чего течение в некоторой части пограничного слоя, которая тем больше, чем больше Re, становится турбулентным. В результате кормовая область сужается, что и приводит к уменьшению коэффициента сопротивления.

При турбулентном режиме течения изменяется не только коэффициент сопротивления, но и существенно интенсифицируются процессы переноса массы, импульса и энергии.

Причиной возникновения развитого турбулентного течения является рост при $\mathrm{Re} \gg 1$ малых вначале возмущений гидро- и термодинамических величин. В результате ламинарный режим, при котором имеет место упорядоченное расположение линий тока (как правило, они параллельны друг другу), сменяется турбулентным, при котором траектории частиц отличаются чрезвычайной перепутанностью.

Проблема гидродинамической устойчивости течений и возникновения турбулентности освещена в работе [77].

Установлено, что переход ламинарной формы течения в турбулентную осуществляется, если число Рейнольдса превышает некоторое значение Re_*, называемое *критическим*.

Более тщательные экспериментальные исследования показали, что существуют так называемые *верхние* и *нижние числа Рейнольдса*. Если при $\mathrm{Re} < \underline{\mathrm{Re}_*}$ реализуется ламинарный режим течения, то величину $\underline{\mathrm{Re}_*}$ называют нижним числом Рейнольдса. Если при $\mathrm{Re} > \overline{\mathrm{Re}_*}$ реализуется турбулентный режим течения, то величину $\overline{\mathrm{Re}_*}$ называют верхним числом Рейнольдса.

Например, при обтекании пластинки $\underline{\mathrm{Re}_*} = 2000$, а $\overline{\mathrm{Re}_*} = 5000$. Сильное отличие $\underline{\mathrm{Re}_*}$ от $\overline{\mathrm{Re}_*}$ связано с тем, что, вообще говоря, явление перехода зависит не только от числа Re, но и от степени шероховатости поверхностей, их темпе-

ратуры, химической природы и т. д. В связи с этим значение $\overline{\mathrm{Re}}_*$ может сильно изменяться.

Если число Рейнольдса в потоке уменьшилось и стало меньше $\overline{\mathrm{Re}}_*$, то наблюдается явление обратного перехода турбулентной формы течения в ламинарную, которое носит название *вырождения турбулентности*. Вырождение турбулентности происходит также при трансзвуковых течениях газа [73].

Так как уравнения, описывающие турбулентное течение, незамкнуты [36], то основными в теории турбулентности являются полуэмпирические методы. В связи с этим изложение теории турбулентности выходит за рамки данной книги. Обсуждение проблем турбулентного пограничного слоя, в том числе и многокомпонентного, можно найти в работах [36, 67, 77, 78, 79].

§ 7.10. Вязкий ударный слой с учетом излучения и поглощения газа

С ростом температуры доля потока излучения в общем потоке энергии, падающем на поверхность тела, неуклонно возрастает. В связи с этим лучистый тепловой поток необходимо учитывать при решении задачи о тепловой защите гиперзвукового аппарата, так как в окрестности лобовой критической точки аппарата образуется слой ударно-сжатого газа, температура которого очень велика (выше 10 000 К, если тело летит с первой космической скоростью, т. е. со скоростью 11,8 км/с).

На **рис. 7.10.1** сравниваются конвективный и лучистый тепловые потоки во время возвращения на Землю межконтинентальной баллистической ракеты. Из анализа графиков этого рисунка следует, что в этом случае плотность лучистого теплового потока мала по сравнению с плотностью конвективного потока, возникающего вследствие аэродинамического нагрева.

На **рис. 7.10.2** сравниваются конвективный и лучистый тепловые потоки во время возвращения на Землю гиперзвукового аппарата для полета на Марс. Из анализа графиков этого рисунка следует, что плотность лучистого потока, падающего на поверхность гиперзвукового аппарата, значительно выше плотности конвективного потока.

Из анализа этих рисунков и оценок работы [18] следует, что лучистый и конвективный потоки становятся сравнимыми при $u_\infty = 12{,}2$ км/с, т. е. во всяком случае, при $u_\infty >$

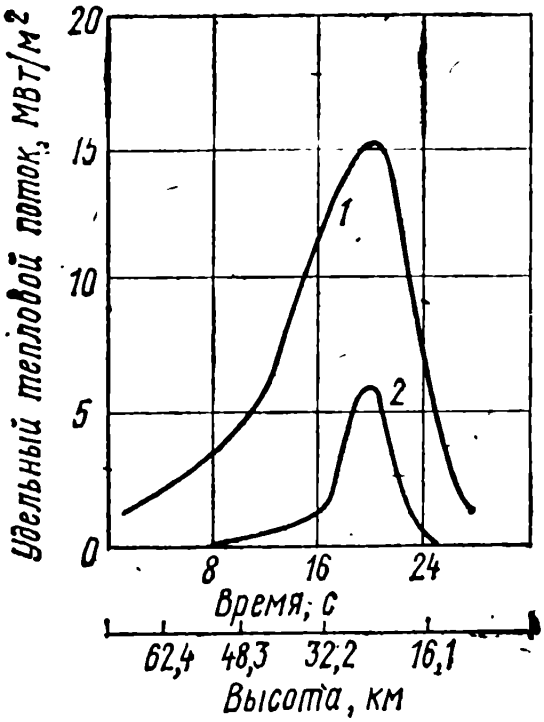


Рис. 7.10.1. Сравнение конвективного (*1*) и лучистого (*2*) тепловых потоков для гиперзвукового аппарата, который входит в атмосферу Земли с первой космической скоростью при радусе затупления $r_w = 0{,}3048$ м [18]

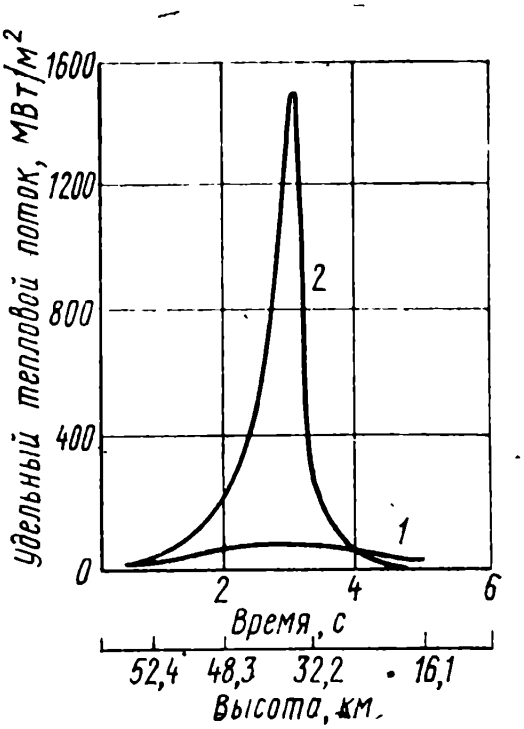


Рис. 7.10.2. Сравнение конвективного (*1*) и лучистого (*2*) тепловых потоков для гиперзвукового аппарата, который входит в атмосферу Земли со второй космической скоростью при радусе затупления $r_w = 0{,}3048$ м [18]

$>$ 12,2 км/с игнорирование лучистого теплового потока должно приводить к существенной ошибке в определении полного теплового потока, падающего на поверхность.

Следует отметить также, что мощное излучение, пронизывающее гиперзвуковой пограничный слой, согласно оценкам С. Я. Бронина и А. Н. Лагарькова, усиливает неравновесность процессов, протекающих в пограничном слое. В результате известное в литературе представление [69] о том, что при интенсивном нагреве объекта, круто входящего в атмосферу, процессы в ударном и пограничном слоях равновесны вследствие большого давления и плотности, становится сомнительным. В самом деле, скорости бимолекулярных химических реакций, преобладающих в вязком ударном слое, пропорциональны p^2, в то время как скорость диффузионного переноса пропорциональна $p^{1/2}$, и, казалось бы, процессы в этом слое должны быть равновесными. Однако этот вывод становится неверным, если учесть фотореакции*.

---

* Например, для кислорода имеет место реакция $O_2 + h\nu \rightleftarrows \rightleftarrows O + O$.

На молекулярном уровне число фотореакций, приводящих, например, к распаду молекулы O_2, пропорционально $\operatorname{div}[\mathbf{q}_R/(h\nu)]$, где $h\nu$ — средняя энергия кванта света, приводящая к распаду молекулы O_2.

По порядку величины $\operatorname{div}[\mathbf{q}_R/(h\nu)] \sim kq_R/(h\nu)$, где k — коэффициент поглощения излучения в вязком ударном слое. Как показывают расчеты, поток лучистой энергии, поглощаемый молекулами O_2, приносится из невязкой части ударно-сжатого слоя в основном спектральными линиями, для которых $q_R \sim p^{1/2}$, а коэффициент поглощения $k \sim \sim p^n$, где $n \geqslant 1$. Следовательно, число фотореакций диссоциации пропорционально $p^{n+1/2}$ и скорость фотопроцесса может быть сравнима со скоростями химических реакций вплоть до достаточно высоких давлений.

Итак, предварительный анализ проблемы излучения в вязком ударном слое показывает необходимость более глубокого исследования этого явления. Следуя работам Ю. Д. Шмыглевского и А. Б. Карасева, рассмотрим течение в пограничном слое в окрестности критической точки тела вращения. При изучении этого явления приняты модель тонкого вязкого ударного слоя и следующие допущения:

1) обтекаемое тело, выполненное из графита, считается термостатом;

2) течение в вязком ударном слое является замороженным;

3) вдув и концентрация продуктов термохимического разрушения известны априори;

4) газ считается эффективной бинарной смесью *, т. е. полагается, что смесь состоит из двух компонентов: набегающего воздуха и продуктов разрушения;

5) излучение считается плоскопараллельным;

6) термо- и бародиффузия не учитывается;

7) процессы рассеяния излучения не рассматриваются.

Математически задача сводится к решению системы уравнений, которая в автомодельных переменных Лиза-Дородницына имеет вид

$$\left(lf''_{\eta}\frac{}{\eta}\right)'_{\eta} + ff''_{\eta\eta} - \frac{1}{2}\left[f'^{2}_{\eta} - \frac{\rho_e}{\rho}\right] = 0; \qquad (7.10.1)$$

* Использование эффективной бинарной смеси как следует из результатов § 7.7—7.11, может привести к существенному изменению конвективного теплового потока, падающего на поверхность, однако согласно предварительным оценкам эта величина мала по сравнению с лучистым тепловым потоком.

$$\left(\frac{lc_p}{\mathrm{Pr}}T'_{\bar{\eta}}\right)'_{\bar{\eta}}+fc_pT'_{\bar{\eta}}+\frac{l}{\mathrm{Sc}}(c_{p2}-c_{p1})c'_{\bar{\eta}}=$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2\dfrac{da_e}{dx}}}q'_{R\bar{\eta}}; \qquad (7.10.2)$$

$$\left(\frac{l}{\mathrm{Sc}}c'_{2\bar{\eta}}\right)_{\bar{\eta}}+fc_{2\bar{\eta}}=0;\ c_1+c_2=1; \qquad (7.10.3)$$

$$(L^+_\lambda)_{\bar{\eta}}\cos\theta=k'_\lambda\left(\frac{\rho_w\eta_w}{2du_e/dx}\right)^{1/2}\frac{B_\lambda-L^+_\lambda}{\rho}; \qquad (7.10.4)$$

$$(L^-_\lambda)_{\bar{\eta}}\cos\theta=k'_\lambda\left(\frac{\rho_w\eta_w}{2du_e/dx}\right)^{1/2}\frac{L^-_\lambda-B_\lambda}{\rho}; \qquad (7.10.5)$$

$$p_e=\rho RT\left(\frac{c_1}{M_1}+\frac{c_2}{M_2}\right);$$

$$B_\lambda=\frac{2hc_\lambda^2}{\lambda^2}\frac{1}{\exp\left[hc_\lambda/(\lambda kT)\right]-1};$$

$$q_{R\lambda}=2\pi\int_0^{\pi/2}(L^+_\lambda-L^-_\lambda)\sin\theta\cos\theta d\theta; \qquad (7.10.6)$$

$$(q_{R\lambda})_{\bar{\eta}}=2\pi k'_\lambda\left[2B_\lambda-\int_0^{\pi/2}(L^+_\lambda-L^-_\lambda)\sin\theta\cos\theta d\theta\right];$$

$$q_R=\int_\lambda q_{R\lambda}\,d\lambda;$$

$$(q_R)_{\bar{\eta}}=\int_\lambda(q_{R\lambda})_{\bar{\eta}}\,d\lambda.$$

Здесь L^+_λ, L^-_λ — односторонние спектральные энергетические яркости излучения, B_λ — функция Планка для равновесного излучения, k'_λ — спектральный коэффициент поглощения, $q_R=q_{Ry}$ — проекции вектора плотности излучения на нормаль, h — постоянная Планка, c_λ — спектральная скорость света, k — постоянная Больцмана, λ — длина волны.

Уравнение (7.10.4) представляет собой уравнение переноса излучения для направлений от тела к ударной волне (спектральная энергетическая яркость L^+_λ), а (7.10.5) — уравнение переноса от ударной волны к телу (спектральная

энергетическая яркость $L_{\bar{\lambda}}$). При выводе этих уравнений считалось, что

$$\frac{\partial q_{Ry}}{\partial y} \gg \frac{\partial q_{Rx}}{\partial x},$$

т. е. излучение считалось плоскопараллельным, в результате чего $q_R \equiv q_{Ry}$. Это допущение позволяет при расчете потока лучистой энергии считать задачу одномерной. Система уравнений, описывающая течения вязкого излучающего газа в рамках теории тонкого вязкого ударного слоя, оставаясь интегродифференциальной, приобретает свойства уравнений параболического типа. Поэтому разработанные для решения уравнений параболического типа численные методы оказываются применимыми и в этом случае. Однако возникает вопрос; при каких условиях существует возможность использования упомянутого упрощения, если допустимой считать погрешность в вычислении $\partial q_R/\partial y$, не превосходящую погрешности в уравнении пограничного слоя или вязкого ударного слоя по сравнению с уравнениями Навье — Стокса?

Было получено следующее условие применимости вышеприведенного упрощения для пограничного слоя в прозрачном газе:

$$F(K, \bar{L}) \equiv (\bar{L}-K)(1+\bar{L}-K)^2 e^{-K}-1<0, \quad (7.10.7)$$

где $K = \ln [u_*^3 \delta \rho_m/(4\sigma T_m^4 l)]$, $\bar{L} = \ln 2k'_m l$ — безразмерные параметры, u_* — характерная скорость течения, δ — характерная толщина пограничного слоя, ρ_m, T_m — соответственно максимальные плотность и температура в потоке газа, l — характерная длина обтекаемого тела, k'_m — максимально допустимое значение интегрального коэффициента ослабления при заданных условиях полета, σ — постоянная Стефана — Больцмана.

Уравнение (7.10.7) при фиксированном $\bar{L}$ имеет единственное решение. Точки, соответствующие этим решениям, изображены кривой на **рис. 7.10.3**. На этом же рисунке заштрихована область, в которой неравенство (7.1.7) не выполняется. Для иллюстрации использования оценки (7.10.7) получим допустимые значения коэффициента ослабления k'_m при типичных условиях полета тела вращения с затупленной головной частью. Пусть тело с характерной длиной $l = 1$ м летит в атмосфере на высоте H со скоростью, которая соответствует определенному числу Маха (Ма). Харак-

Таблица 7.10.1

H, км	Ма	T_m, К	ρ_m, кг	u_0, м/с	k'_m, м$^{-1}$	k', м$^{-1}$
0	6	2150	1,46	790	1,34	0,004
0	10	4350	1,33	1160	0,23	0,068
20	20	7420	2,06	1730	0,84	0,146
20	30	10270	2,63	2450	0,81	21,4

терную толщину вязкого пограничного слоя δ считаем равной 0,01 м. В качестве максимальной температуры T_m принимаем температуру торможения за прямым скачком уплотнения при равновесном течении воздуха без излучения, а в качестве максимальной плотности ρ_m — удвоенную плотность торможения при тех же условиях. Характерную скорость u_* считаем равной критической скорости на поверхности тела. Результаты расчетов представлены в табл. 7.10.1. Здесь же приведены значения коэффициента поглощения для воздуха k' при $T = T_m$ и $\rho = \rho_m$.

Из анализа данных табл. 7.10.1 следует, что при полете аппарата на больших высотах с большими скоростями неравенство (7.10.7) может не выполняться.

Система уравнений (7.10.1) — (7.10.6) была решена методом итераций с учетом 55 значений длин волн из спектрального диапазона 0,05—1,2 мкм при граничных условиях

$$f = \frac{(\rho v)_\infty}{\sqrt{2\rho_w \eta_w (du/dx)_s}};\ f_{\bar\eta} = 1;\ T = T_s;\ c_2 = 0,\ L^+_{\bar\lambda} = 0; \quad (7.10.8)$$

$$f = -\frac{\rho_w v_w}{\sqrt{2\rho_w \eta_w (du/dx)_s}};\ f_{\bar\eta} = 0;$$

$$T = T_w;\ c_2 = c_{2w};\ L^-_{\bar\lambda} = B_\lambda, \quad (7.10.9)$$

записанных за ударной волной (при $\bar\eta = \bar\eta_s$) и на поверхности тела (при $\bar\eta = 0$) соответственно.

Здесь индекс s приписывается величинам непосредственно за ударной волной, индекс ∞ — характеристикам невозмущенного потока, а «лишнее» условие для безразмерной функции тока (для f имеем уравнение третьего порядка, и четыре граничных условия) используется для определения

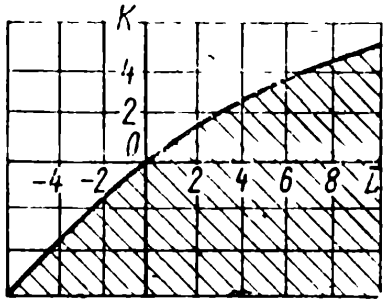


Рис. 7.10.3. Область нарушения неравенства (7.10.7) в плоскости $\bar{K}$, L

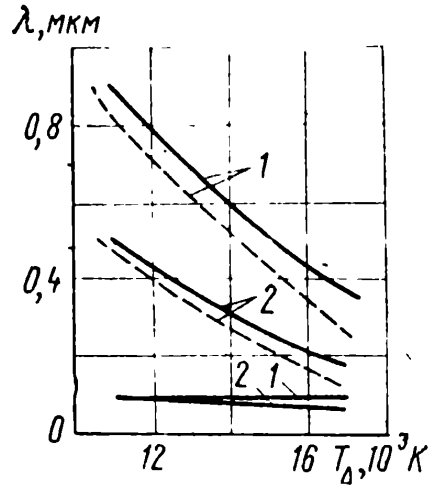


Рис. 7.10.4. Зависимость спектрального интервала, в котором переносится 85% энергии излучения, от температуры торможения и давления

безразмерного расстояния от тела до ударной волны η^*.

Если температура тела заранее не известна, то в качестве дополнительного граничного условия в расчетах использовалось условие баланса энергии на границе раздела сред при $\bar{\eta} = 0$

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial c_2}{\partial y} \rho D_{12} (h_2 - h_1) + q_{Rw} - \varepsilon \sigma T_w^4 - (\rho v)_w h = 0. \tag{7.10.10}$$

Вообще говоря, вместо условий (7.10.9) для определения c_{2w} следовало бы задавать условие материального баланса, однако для простоты принято условие (7.10.9).

При выводе граничных условий (7.10.8), (7.10.9) для величин L_λ^+ и L_λ^- считалось, что ни набегающий поток газа, ни сама ударная волна не излучают ($L_\lambda^+ = 0$), а на поверхности тела, которое считается абсолютно черным, выполняются условия локального термодинамического равновесия, в силу чего $L_\lambda^- = B_\lambda$. Расчеты проведены для сферы радиуса 1 м.

В результате числовых расчетов для термически неразрушающегося ($\rho_w v_w = 0$) абсолютно черного тела удалось показать, что значение спектрального интервала, в котором переносится 85% суммарного лучистого потока, сравнительно мало. На **рис. 7.10.4** приведена зависимость указанного

---

* В физических переменных толщина тонкого ударного слоя (отход ударной волны от тела) составляет

$$y_s = \Delta = \sqrt{\frac{\eta_w \rho_w}{2} \left(\frac{du_e}{dx}\right)_s} \int_0^{\bar{\eta}_s} \frac{d\bar{\eta}}{\rho}.$$

выше спектрального интервала от температуры и давления торможения. Пунктирные кривые соответствуют внешней границе пограничного слоя, а сплошные — поверхности тела. Кривые *1* соответствуют $p_s = 10^5$ Па, а *2* — 10^4 Па. Из рисунка следует, что с ростом температуры торможения при фиксированном давлении спектральный интервал, в котором переносится 85% суммарного лучистого потока, резко сужается. При этом нижняя «ультрафиолетовая» граница незначительно сдвигается в область более коротких длин волн, в то время как сдвиг верхней видимой границы в область более коротких длин волн более значителен.

На **рис. 7.10.5** приведены графики отношения величины $q^*_\lambda = (q_\lambda \Delta\lambda)_w / (q_\lambda \Delta \lambda)_e$ — спектрального потока излучения, падающего на поверхность, к спектральному потоку излучения на внешней границе пограничного слоя в зависимости от длины волны. На этом рисунке сплошные кривые соответствуют давлению $p = 10^5$ Па, пунктирные $p = 10^4$ Па, кривые *1*, *2* отвечают температурам торможения соответственно $1{,}1 \cdot 10^4$ и $1{,}7 \cdot 10^4$ К. Масштаб по оси абсцисс на **рис. 7.10.5** и всех последующих начиная с точки оси, помеченной стрелкой, укрупняется.

Из рисунка следует, что при $\lambda > 0{,}115$ мкм пограничный слой увеличивает лучистый поток, падающий на поверхность, а при $\lambda < 0{,}085$ мкм наблюдается заметная экранировка этого потока. Эффект экранировки возрастает с ростом давления и уменьшается с ростом температуры T_s. Это объясняется изменением коэффициента поглощения воздуха, в результате чего оптическая толщина пограничного слоя при $\lambda > 0{,}115$ мкм значительно меньше единицы, а при $\lambda < 0{,}085$ — больше единицы, причем эти толщины монотонно изменяются с ростом p_s и T_s. Однако суммарное изменение потока лучистой энергии мало, так как увеличение лучистого потока в диапазоне $0{,}085 \text{ мкм} < \lambda < 0{,}115$ мкм компенсируется уменьшением этой величины в экранирующей области длин волн при $\lambda < 0{,}085$ мкм. Из анализа кривых **рис. 7.10.5** следует также, что суммарный лучистый тепловой поток, проходящий через замороженный пограничный слой в отсутствие разрушения, мало изменяется количественно: например, при $\lambda > 0{,}115$ мкм и $T_s = 17\,000$ К лучистый поток к поверхности может превышать поток на внешней границе пограничного слоя не более чем в 1,5 раза.

Числовой анализ поставленной выше задачи показал, что характер изменения конвективных потоков для неразруша-

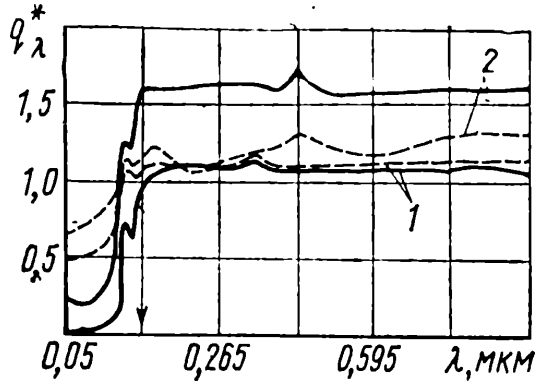


Рис. 7.10.5. Зависимость безразмерного потока лучистой энергии q^*_λ от длины волны λ

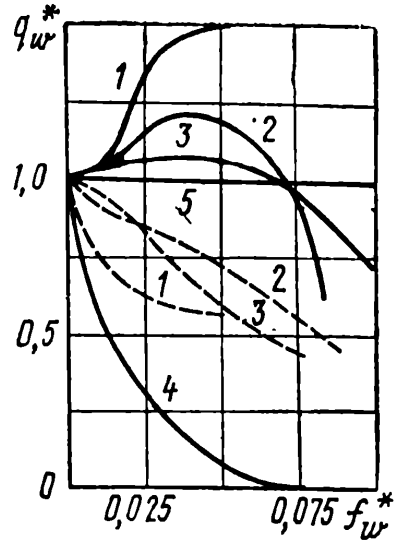


Рис. 7.10.6. Зависимость безразмерного потока лучистой энергии q^*_w от безразмерной массовой скорости вдува f^*_w

ющейся поверхности остается таким же, как и для неизлучающего газа. На **рис. 7.10.6** приведены графики отношения $q^*_w = q_w/q^0_w$ (суммарной плотности теплового потока, падающего на поверхность раздела) к суммарной плотности теплового потока при скорости вдува $(\rho v)_w = 0$ в зависимости от относительного расхода массы $f^*_w = f_w/f_s$ на поверхности. Кривые *1*, *2*, *3* получены при $p_s = 10^5$ Па и $T_s = 1{,}1 \cdot 10^4$, $1{,}4 \cdot 10^4$, $1{,}7 \cdot 10^4$ К соответственно, сплошные кривые изображают лучистые тепловые, пунктирные — суммарные конвективно-лучистые тепловые потоки. Кривые *4* получена при $(\rho v)_w = 0$, $p_s = 10^5$ Па и $T_s = 1{,}4 \cdot 10^4$ К, а кривая *5* соответствует вдуву прозрачных паров ($q^*_w \approx 1$). Из представленных на **рис. 7.10.6** графиков следует, что *с ростом массовой скорости вдува непрозрачных паров лучистые тепловые потоки к поверхности увеличиваются.* Наибольшее увеличение лучистого потока наблюдается при наименьшей из рассмотренных температур торможения $T_s = 1{,}1 \cdot 10^4$ К. Последующее возрастание безразмерной массовой скорости вдува приводит к тому, что при $f^*_w > 0{,}05$ наблюдается падение радиации, а при $f^*_w > 0{,}07$ — экранировка излучения, которая наиболее существенна при больших вдувах для наибольшей из рассмотренных температур $T_s = 1{,}7 \cdot 10^4$ К. Несмотря на некоторое увеличение лучистого теплового потока при малых вдувах ($f^*_w < 0{,}05$), суммарный конвективно-лучистый поток при вдуве непрозрачных продуктов разрушения графита монотонно падает с рос-

том f_w^*. Это связано с тем, что эффект уноса массы значительно более сильно уменьшает конвективный тепловой поток, в результате чего уменьшается и суммарный поток. Качественно поведение кривых суммарного теплового потока в функции от скорости вдува мало отличается от кривой *4*, полученной без учета излучения. Однако в количественном отношении суммарный поток может значительно отличаться от потока, рассчитанного без учета излучения. В частности, при больших вдувах это отличие может достигать 1,5 порядка.

Представляет интерес спектральное распределение лучистых потоков, падающих на тело $q_{\lambda w}$ и на внешнюю границу пограничного слоя $q_{\lambda e}$ (соответственно сплошная и пунктирная кривые на **рис. 7.10.7**). Эти кривые получены при $T_s = 1{,}4 \cdot 10^4$ К и $p_s = 10^5$ Па и большом вдуве. Обра-

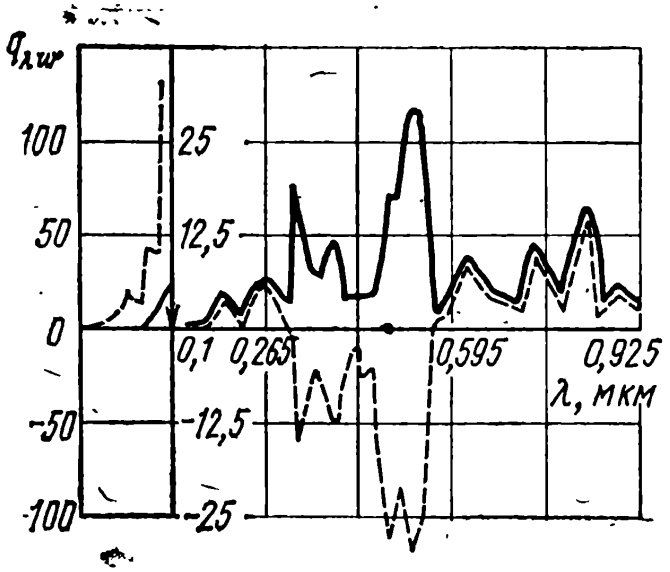


Рис. 7.10.7. Спектральное распределение лучистых потоков, падающих на тело и внешнюю границу вязкого ударного слоя

щает на себя внимание тот факт, что хотя при $\lambda < 0{,}115$ мкм величины $q_{\lambda e}$ и $q_{\lambda e}$ имеют одинаковые знаки, значение $q_{\lambda w} \ll q_{\lambda e}$, т. е. в этом спектральном интервале основную роль играет экранировка внешнего излучения продуктами вдува. В то же время в видимой части спектра кривые $q_{\lambda w}(\lambda)$ и $q_{\lambda e}(\lambda)$ качественно различаются. Из **рис. 7.10.7** следует, что потоки имеют разные знаки при 0,3 мкм $< \lambda <$ 0,57 мкм, а их графики симметричны относительно оси абсцисс. Следовательно, внутри пограничного слоя существует подслой, в котором содержание продуктов разрушения *, достав-

* В данном случае CN и C_3. Вообще же в качестве продуктов вдува в данной задаче брались следующие компоненты: CO, CN, C_3, C_2, C. В режиме сильного вдува массовые концентрации компо-

ленных в подслой диффузией, достаточно велико и для которого области с повышенной температурой и с существенно меньшей концентрацией этих компонентов, близкие к внешней границе пограничного слоя, и области с пониженной температурой, близкие к поверхности раздела сред, являются оптически тонкими. В результате спектральный характер $q_{\lambda w}$ и $q_{\lambda e}$ оказывается одинаковым, а направление потоков — разным, так что суммарный лучистый поток оказывается незначительным. В силу закона смещения Вина (см. формулу (4.5.2)) роль излучения в видимой области падает с ростом T_s. Поэтому из двух конкурирующих процессов: экранировка лучистой энергии при $\lambda < 0{,}115$ мкм и увеличение радиации в видимой области (увеличение лучистого потока $q_{\lambda w}$ в видимой области следует из анализа графиков на **рис. 7.10.5** и **7.10.7**) — основную роль при высоких температурах играет первый процесс.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что *вдув в пограничный слой продуктов разрушения, способных поглощать и излучать лучистую энергию, увеличивает суммарный лучистый тепловой поток к поверхности, если вдуваемые компоненты непрозрачны в видимой части спектра, и уменьшает его, если компоненты непрозрачны при* $\lambda < 0{,}115$ мкм. Именно поэтому при $f_w^* > 0{,}06$ имеет место снижение суммарного по спектру лучистого потока при $T_s = 1{,}4 \cdot 10^4$ K и в особенности при $T_s = 1{,}7 \cdot 10^4$ K (см. **рис. 7.10.5**).

Наряду с эффектом экранировки лучистого потока к поверхности раздела сред для $\lambda < 0{,}115$ мкм при вдуве, в результате которого $q_{\lambda w}$ уменьшается, в видимой части спектра имеет место противоположный эффект: с увеличением скорости вдува лучистый поток увеличивается. Этот эффект связан с высвечиванием энергии компонентами, продиффундировавшими во внешние, более нагретые слои пограничного слоя. Высвечивание энергии объясняется увеличением коэффициента излучения смеси в этих условиях.

В связи с наличием конкурирующих эффектов экранировки лучистого потока и высвечивания энергии, которые в известной степени компенсируют друг друга, вдув паров, непрозрачных во всем спектре, приводит к уменьшению интегрального по спектру потока не более чем на 30%. Специальные числовые эксперименты на ЭВМ показали, что для

нентов таковы: $c\,(C) = 0{,}4 \cdot 10^{-1}$, $c\,(C_2) = 0{,}13$, $c\,(C_3) = 0{,}68$; $c\,(CN) = 0{,}1$, $c\,(CO) = 0{,}3 \cdot 10^{-1}$.

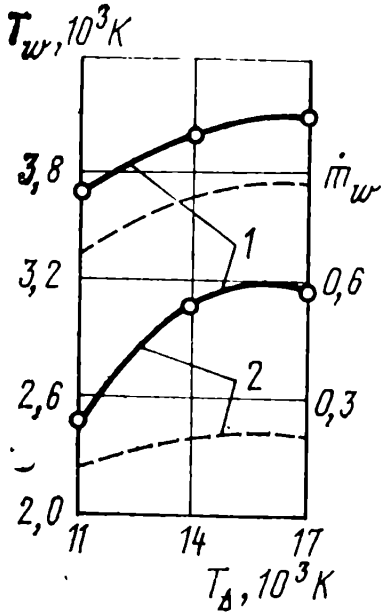


Рис. 7.10.8. Зависимость температуры поверхности T_w и скорости массового уноса $\dot{m}_w = (\rho v)_w$ от температуры T_Δ на внешней границе вязкого ударного слоя

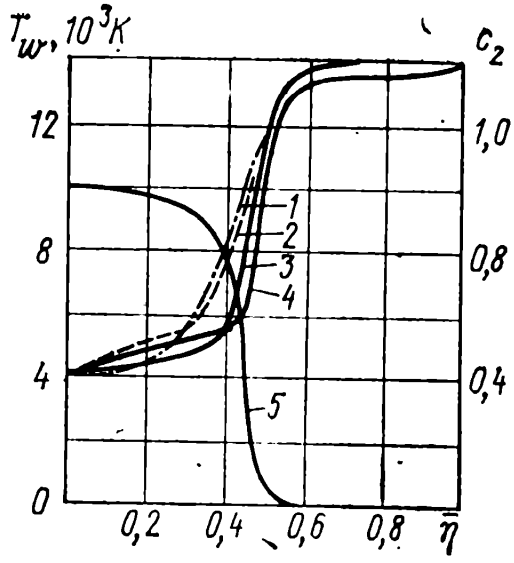


Рис. 7.10.9. Профили температуры T и концентрации c_2 поперек вязкого ударного слоя

эффективного снижения суммарных лучистых потоков, падающих на поверхность тела, необходимо, чтобы продукты разрушения имели в области спектра $\lambda < 0{,}115$ мкм достаточно большие коэффициенты поглощения, а в видимой области были прозрачны.

При использовании условия теплового баланса (7.11.10) рассчитывались температура поверхности и массовая скорость уноса. На **рис. 7.10.8** приведены графики температуры поверхности (кривые *1*) и массовой скорости уноса (кривые *2*). Сплошные кривые получены для паров с реальными оптическими свойствами, пунктирные получены в отсутствие излучения, а кружками помечены точки, полученные для паров, прозрачных во всем интервале. Из графиков следует, что *излучение в большей степени влияет на массовую скорость уноса, чем на температуру поверхности раздела сред.*

Изменение оптических свойств продуктов вдува от прозрачных во всем спектре до реальных значений приводит к слабому изменению T_w и $(\rho v)_w$, что подтверждает сделанный выше вывод о том, что эффекты высвечивания и экранировки взаимно компенсируют друг друга.

В заключение приведем профили температуры T_w и концентрации C_2 поперек ударно-сжатого слоя при $T = 1{,}4 \cdot 10^4$ К для режима большого вдува. На **рис. 7.10.9** кривая *1* соответствует сечениям поглощения продуктов разложения, прозрачным при $\lambda < 0{,}115$ мкм; кривая *2* — сече-

ниям поглощения, прозрачным при $\lambda > 0{,}115$ мкм; кривая *3* — реальным сечениям поглощения; кривая *4* отвечает неизлучающему газу и кривая *5* представляет собой профиль концентрации.

Представленные выше результаты носят в основном качественный характер, так как при их получении использовались довольно обременительное допущение о замороженности течения в вязком ударном слое (на самом деле оно химически неравновесное, но все же ближе к равновесному типу течения [19]) и спорные граничные условия для $(\rho v)_w$ и C_{2w}. В результате этого задаваемые значения этих величин могут быть не согласованы со значениями тепловых потоков, которые получаются в результате решения задачи. Очевидно, что массовая скорость термохимического разрушения $(\rho v)_w$ и C_{2w} должны определяться из законов сохранения массы на границе раздела сред в результате решения соответствующей задачи тепло- и массообмена в сопряженной постановке.

ПРИЛОЖЕНИЕ

В физической газодинамике реагирующих сред широко используют математический аппарат векторного и тензорного анализа. В связи с этим целесообразно привести сводку наиболее часто употребляемых формул тензорного и векторного анализа. При записи последующих формул использованы обозначения: f, g — скаляры; $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{C}$, $\mathbf{D}$ — векторы; T — тензор; ∇ — оператор Гамильтона (набла), символический вектор, выражение которого в декартовой системе координат $\nabla \equiv \frac{\partial}{\partial x_1}\mathbf{e}_1 + \frac{\partial}{\partial x_2}\mathbf{e}_2 + \frac{\partial}{\partial x}\mathbf{e}_3$, где $\mathbf{e}_1$, $\mathbf{e}_2$, $\mathbf{e}_3$—взаимно ортогональные единичные векторы. Оператор Гамильтона заменяет символы градиента, дивергенции и ротора, при этом соответственно $\nabla f = \operatorname{grad} f$, $\nabla \cdot \mathbf{A} = \operatorname{div} \mathbf{A}$, $\nabla \times \mathbf{A} = \operatorname{rot} \mathbf{A}$. Использование оператора Гамильтона приводит к следующей записи формул:

$$\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}\times\mathbf{C}=\mathbf{A}\times\mathbf{B}\cdot\mathbf{C}=\mathbf{B}\cdot\mathbf{C}\times\mathbf{A}=\mathbf{B}\times\mathbf{C}\cdot\mathbf{A}=\mathbf{C}\cdot\mathbf{A}\times\mathbf{B}=\mathbf{C}\times\mathbf{A}\cdot\mathbf{B};$$

$$\mathbf{A}\times(\mathbf{B}\times\mathbf{C})=(\mathbf{A}\cdot\mathbf{C})\,\mathbf{B}-(\mathbf{A}\cdot\mathbf{B})\,\mathbf{C};$$

$$\mathbf{A}\times(\mathbf{B}\times\mathbf{C})+\mathbf{B}\times(\mathbf{C}\times\mathbf{A})+\mathbf{C}\times(\mathbf{A}\times\mathbf{B})=0;$$

$$(\mathbf{A}\times\mathbf{B})\cdot(\mathbf{C}\times\mathbf{D})=(\mathbf{A}\cdot\mathbf{C})\,(\mathbf{B}\cdot\mathbf{D})-(\mathbf{A}\cdot\mathbf{D})\,(\mathbf{B}\cdot\mathbf{C});$$

$$(\mathbf{A}\times\mathbf{B})\times(\mathbf{C}\times\mathbf{D})=(\mathbf{A}\times\mathbf{B}\cdot\mathbf{D})\,\mathbf{C}-(\mathbf{A}\times\mathbf{B}\cdot\mathbf{C})\,\mathbf{D};$$

$$\nabla(fg)=\nabla(gf)=f\nabla g+g\nabla f;\quad \nabla\cdot(f\mathbf{A})=f\nabla\cdot\mathbf{A}+\mathbf{A}\cdot\nabla f;$$

$$\nabla\times(f\mathbf{A})=f\nabla\times\mathbf{A}+\nabla f\times\mathbf{A};\quad \nabla\cdot(\mathbf{A}\times\mathbf{B})=\mathbf{B}\cdot\nabla\times\mathbf{A}-\mathbf{A}\cdot\nabla\times\mathbf{B};$$

$$\nabla\times(\mathbf{A}\times\mathbf{B})=\mathbf{A}\,(\nabla\cdot\mathbf{B})-\mathbf{B}\,(\nabla\cdot\mathbf{A})+(\mathbf{B}\cdot\nabla)\,\mathbf{A}-(\mathbf{A}\cdot\nabla)\,\mathbf{B};$$

$$\nabla(\mathbf{A}\cdot\mathbf{B})=\mathbf{A}\times(\nabla\times\mathbf{B})+\mathbf{B}\times(\nabla\times\mathbf{A})+(\mathbf{A}\cdot\nabla)\,\mathbf{B}+(\mathbf{B}\cdot\nabla)\,\mathbf{A};$$

$$\nabla^2 f=\nabla\cdot\nabla f;\quad \nabla^2\mathbf{A}=\nabla(\nabla\cdot\mathbf{A})-\nabla\times\nabla\times\mathbf{A};\quad \nabla\times\nabla f=0;\quad \nabla\cdot\nabla\times\mathbf{A}=0.$$

Диада является специальным классом тензоров с компонентами A_iB_j, $(i, j = 1, 2, 3)$, образованном с помощью векторов **A** и **B**. Произведение $\mathrm{T} \cdot \mathbf{A}$ тензора T на вектор **A** определяется как вектор, компоненты которого $(\mathrm{T} \cdot \mathrm{A})_i = \sum_j T_{ij}A_j$. Поэтому $(\nabla \cdot \mathrm{T})_i = \sum_j \partial T_{ij}/\partial x_i$, $\nabla \cdot (f\mathrm{T}) = \mathrm{T} \cdot \nabla f + f\nabla \cdot \mathrm{T}$ и, в частности,

$$\nabla \cdot \mathbf{AB} = \mathbf{A}(\nabla \cdot \mathbf{B}) + (\mathbf{B} \cdot \nabla)\mathbf{A}.$$

Приведем формулы перехода от интегрирования по поверхности S к интегрированию по объему V, ограниченному этой поверхностью. Направление внешней к поверхности нормали **n** считается положительным, $\mathbf{dS} = \mathbf{n}dS$:

$$\int_V \nabla f dV = \int_S f d\mathbf{S}; \quad \int_V \nabla \cdot \mathbf{A} dV = \int_S \mathbf{A} \cdot d\mathbf{S}; \quad \int_V \nabla \cdot \mathrm{T} dV = \int_S \mathrm{T} \cdot d\mathbf{S};$$

$$\int_V (f\nabla^2 g - g\nabla^2 f)\, dV = \int_S (f\nabla g - g\nabla f) \cdot d\mathbf{S}; \quad \int_V \nabla \times \mathbf{A} dV = \int_S d\mathbf{S} \times \mathbf{A};$$

$$\int_V (\mathbf{A} \cdot \nabla \times \nabla \times \mathbf{B} - \mathbf{B} \cdot \nabla \times \nabla \times \mathbf{A})\, dV = \int_S (\mathbf{B} \times \nabla \times \mathbf{A} - \mathbf{A} \times \nabla \times \mathbf{B}) \cdot d\mathbf{S}.$$

Формулы перехода от интегрирования по некоторому контуру L, элемент которого $d\mathbf{l}$, к интегрированию по поверхности, натянутой на этот контур, имеют вид:

$$\int_S d\mathbf{S} \times \nabla f = \oint_L f d\mathbf{l}; \quad \int_S d\mathbf{S} \cdot \nabla \times \mathbf{A} = \oint_L \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l};$$

$$\int_S (d\mathbf{S} \times \nabla) \times \mathbf{A} = \oint_L d\mathbf{l} \times \mathbf{A}; \quad \int_S d\mathbf{S} \cdot (\nabla f \times \nabla g) = \oint_L f dg = -\oint_L g df.$$

Простое произведение $\mathrm{T} \cdot \mathrm{T}'$ двух тензоров T и T′ по определению есть тензор с компонентами $(\mathrm{T} \cdot \mathrm{T}')_{ij} = \sum_{k=1}^{3} T_{ik}T'_{kj}$. Двойное произведение $\mathrm{T} : \mathrm{T}'$ тензоров T и T′ по определению есть скаляр $\mathrm{T} : \mathrm{T}' = \mathrm{T}' : \mathrm{T} = \sum_{ij} T_{ij}T_{ji}$.

В сферической системе координат:
дивергенция

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2 A_r) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}(A_\theta \sin\theta) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial A_\varphi}{\partial \varphi};$$

градиент

$$(\nabla f)_r = \frac{\partial f}{\partial r}, \quad (\nabla f)_\theta = \frac{1}{r}\frac{\partial f}{\partial \theta}, \quad (\nabla f)_\varphi = \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial f}{\partial \psi},$$

ротор

$$(\nabla \times \mathbf{A})_r = \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}(A_\varphi \sin\theta) - \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial A_\theta}{\partial \varphi},$$

$$(\nabla \times \mathbf{A})_\theta = \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial A_r}{\partial \varphi} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rA_\varphi),$$

$$(\nabla\times\mathbf{A})_\varphi=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rA_\theta)-\frac{1}{r}\frac{\partial A_r}{\partial\theta};$$

лапласиан скаляра

$$\nabla^2 f=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial f}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial f}{\partial\theta}\right)+$$
$$+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2};$$

лапласиан вектора

$$(\nabla^2\mathbf{A})_r=\nabla^2 A_r-\frac{2A_r}{r^2}-\frac{2}{r^2}\frac{\partial A_\theta}{\partial\theta}-\frac{2A_\theta}{r^2}\operatorname{ctg}\theta-\frac{2}{r^2\sin\theta}\frac{\partial A_\varphi}{\partial\varphi},$$

$$(\nabla^2\mathbf{A})_\theta=\nabla^2\mathbf{A}_\theta+\frac{2}{r^2}\frac{\partial A_r}{\partial\theta}-\frac{A_\theta}{r^2\sin^2\theta}-\frac{2\cos\theta}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial A_\varphi}{\partial\varphi},$$

$$(\nabla^2\mathbf{A})_\varphi=\nabla^2 A_\varphi-\frac{A_\varphi}{r^2\sin^2\theta}+\frac{2}{r^2\sin\theta}\frac{\partial A_r}{\partial\varphi}+\frac{2\cos\theta}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial A_\theta}{\partial\varphi};$$

компоненты вектора $(\mathbf{A}\cdot\nabla)\,\mathbf{B}$

$$[(\mathbf{A}\cdot\nabla)\,\mathbf{B}]_r=A_r\frac{\partial B_r}{\partial r}+\frac{A_\theta}{r}\frac{\partial B_r}{\partial\theta}+\frac{A_\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial B_r}{\partial\varphi}-\frac{A_\theta B_\theta+A_\varphi B_\varphi}{r},$$

$$[(\mathbf{A}\cdot\nabla)\,\mathbf{B}]_\theta=A_r\frac{\partial B_\theta}{\partial r}+\frac{A_\theta}{r}\frac{\partial B_\theta}{\partial\theta}+\frac{A_\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial B_\theta}{\partial\varphi}+$$
$$+\frac{A_\theta B_r}{r}-\frac{A_\varphi B_\varphi}{r}\operatorname{ctg}\theta,$$

$$[(\mathbf{A}\cdot\nabla)\,\mathbf{B}]_\varphi=A_r\frac{\partial B_\varphi}{\partial r}+\frac{A_\theta}{r}\frac{\partial B_\varphi}{\partial\theta}+\frac{A_\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial B_\varphi}{\partial\varphi}+$$
$$+\frac{A_\varphi B_r}{r}+\frac{A_\varphi B_\theta\operatorname{ctg}\theta}{r};$$

дивергенция тензора

$$(\nabla\cdot\mathrm{T})_r=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2T_{rr})+\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(T_{r\theta}\sin\theta)+$$
$$+\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial T_{r\varphi}}{\partial\varphi}-\frac{T_{\theta\theta}+T_{\varphi\varphi}}{r},$$

$$(\nabla\cdot\mathrm{T})_\theta=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2T_{\theta r})+\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(T_{\theta\theta}\sin\theta)+$$
$$+\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial T_{\theta\varphi}}{\partial\varphi}+\frac{T_{r\theta}}{r}-\frac{\operatorname{ctg}\theta}{r}T_{\varphi\varphi},$$

$$(\nabla\cdot\mathrm{T})_\varphi=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2T_{\varphi r})+\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(T_{\theta\varphi}\sin\theta)+$$
$$+\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial T_{\varphi\varphi}}{\partial\varphi}+\frac{T_{r\varphi}}{r}+\frac{\operatorname{ctg}\theta}{r}T_{\theta\varphi}.$$

В цилиндрической системе координат:
дивергенция

$$\nabla\cdot\mathbf{A}=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rA_r)+\frac{1}{r}\frac{\partial A_\theta}{\partial\theta}+\frac{\partial A_z}{\partial z};$$

градиент

$$(\nabla f)_r=\frac{\partial f}{\partial r},\quad(\nabla f)_\theta=\frac{1}{r}\frac{\partial f}{\partial\theta},\quad(\nabla f)_z=\frac{\partial f}{\partial z};$$

ротор

$$(\nabla\times\mathbf{A})_r=\frac{1}{r}\frac{\partial A_z}{\partial\theta}-\frac{\partial A_\theta}{\partial z},\quad(\nabla\times\mathbf{A})_\theta=\frac{\partial A_r}{\partial z}-\frac{\partial A_z}{\partial r},$$
$$(\nabla\times\mathbf{A})_z=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rA_\theta)-\frac{1}{r}\frac{\partial A_r}{\partial\theta};$$

лапласиан скаляра

$$\nabla^2 f=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial f}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 f}{\partial\theta^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial z^2};$$

лапласиан вектора

$$(\nabla^2\mathbf{A})_r=\nabla^2A_r-\frac{2}{r}\frac{\partial A_\theta}{\partial\theta}-\frac{A_r}{r^2},$$
$$(\nabla^2\mathbf{A})_\theta=\nabla^2A_\theta+\frac{2}{r^2}\frac{\partial A_r}{\partial\theta}-\frac{A_\theta}{r^2},$$
$$(\nabla^2\mathbf{A})_z=\nabla^2A_z;$$

компоненты вектора $(\mathbf{A}\cdot\nabla)\,\mathbf{B}$

$$[(\mathbf{A}\cdot\nabla)\,\mathbf{B}]_r=A_r\frac{\partial B_r}{\partial t}+\frac{A_\theta}{r}\frac{\partial B_r}{\partial\theta}+A_z\frac{\partial B_r}{\partial z}-\frac{A_\theta B_\theta}{r},$$
$$[(\mathbf{A}\cdot\nabla)\,\mathbf{B}]_\theta=A_r\frac{\partial B_\theta}{\partial r}+\frac{A_\theta}{r}\frac{\partial B_\theta}{\partial\theta}+A_z\frac{\partial B_\theta}{\partial z}+\frac{A_\theta B_r}{r},$$
$$[(\mathbf{A}\cdot\nabla)\,\mathbf{B}]_z=A_r\frac{\partial B_z}{\partial r}+\frac{A_\theta}{r}\frac{\partial B_z}{\partial\theta}+A_z\frac{\partial B_z}{\partial z};$$

дивергенция тензора

$$(\nabla\cdot\mathrm{T})_r=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rT_{rr})+\frac{1}{r}\frac{\partial T_{r\theta}}{\partial\theta}+\frac{\partial T_{rz}}{z\partial}-\frac{1}{r}T_{\theta\theta},$$
$$(\nabla\cdot\mathrm{T})_\theta=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial t}(rT_{\theta r})+\frac{1}{r}\frac{\partial T_{\theta\theta}}{\partial\theta}+\frac{\partial T_{\theta z}}{\partial z}+\frac{1}{r}T_{r\theta},$$
$$(\nabla\cdot\mathrm{T})_z=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rT_{zr})+\frac{1}{r}\frac{\partial T_{z\theta}}{\partial\theta}+\frac{\partial T_{zz}}{\partial z}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алексеев Б. В.* Математическая кинетика реагирующих газов. М., 1982.
2. *Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М., 1961.
3. *Чепмен, С., Каулинг Т.* Математическая теория неоднородных газов. М., 1960.
4. *Гришин А. М., Фомин В. М.* Нестационарные и сопряженные задачи механики реагирующих сред. Новосибирск, 1984.
5. *Матвеев А. Н.* Молекулярная физика. М., 1981.
6. *Базаров И. П.* Термодинамика. М., 1976.
7. *Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М., 1948.
8. *Кондратьев В. Н.* Кинетика химических газовых реакций. М., 1958.
9. *Киперман С. Л.* Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М., 1964.
10. *Щетинков Е. С.* Физика горения и взрыва. М., 1965.
11. *Кондратьев В. Н.* Константы скоростей газофазных реакций. М., 1971.
12. *Несмеянов А. Н.* Давление пара химических элементов. М., 1961.
13. *Грэд Г.* Кинетическая теория газов. — В кн.: Термодинамика газов. М., 1970.
14. *Шаф С. А., Шамбрэ П. А.* Течение разреженных газов. — В кн.: Основы газовой динамики. М., 1963.
15. *Струминский В. В.* Об одном методе решения кинетического уравнения Больцмана. — ДАН СССР, 1964, т. 158, № 2.
16. *Унзольд А.* Физика звездных атмосфер. М., 1949.
17. *Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., 1966.
18. *Бай-Ши-и.* Динамика излучающего газа. М., 1968.
19. *Пилюгин Н. Н., Тирский Г. А.* Основы динамики излучающего газа. М., 1979.
20. *Андрианов В. Н.* Основы радиационного и сложного теплообмена М., 1972.
21. *Седов Л. И.* Методы подобия и размерности в механике. М., 1970.
22. *Седов Л. И.* Механика сплошной среды. М., 1973, т. 1, 2.
23. *Цянь-Сюэ—Сэнь.* Физическая механика. М., 1965.
24. *Хейз У. Д., Пробстин Р. Ф.* Теория гиперзвуковых течений. М., 1962.
25. *Лыков А. В.* Теория теплопроводности. М., 1967.
26. *Адиутори Е. Ф.* Новые методы в теплопередаче. М., 1977.
27. *Гришин А. М.* Математическое моделирование некоторых нестационарных аэротермохимических явлений. — Томск: Изд-во ТГУ, 1973.
28. *Полежаев Ю. В., Юревич Ф. Б.* Тепловая защита. М., 1976.
29. *Панкратов Б. М., Полежаев Ю. В., Рудько А. К.* Взаимодействие материалов с газовыми потоками. М., 1976.
30. *Яворский И. А.* Физико-химические основы горения твердых ископаемых топлив и графитов. Новосибирск, 1973.

31. *Резников А. Б., Басина И. Л., Бухман С. В. и др.* Горение натурального твердого топлива. Алма-Ата, 1968.
32. *Виленский Т. В., Хзмалян Д. М.* Динамика горения пылевидного топлива, М., 1978.
33. *Нигматулин Р. И.* Основы механики гетерогенных сред. М., 1978.
34. *Яблонский В. С.* Краткий курс технической гидромеханики. М., 1961.
35. *Полубаринова-Кочина П. Ф.* Развитие исследований по теории фильтрации в СССР (1917—1967). М., 1969.
36. *Лойцянский Л. Г.* Механика жидкости и газа. М., 1970.
37. *Штехер М. С.* Топлива и рабочие тела ракетных двигателей. М., 1976.
38. *Лейбензон Л. С.* Подземная гидрогазодинамика. М., 1953. Собр. трудов; т. 2.
39. *Дульнев Г. Н., Заричнян Ю. П.* Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л., 1974.
40. *Смирнов А. А.* Молекулярно-кинетическая теория металлов. М., 1966.
41. *Боровский И. Б., Гуров К. П., Марчукова И. Д., Участе Ю. Э.* Процессы взаимной диффузии в сплавах. М., 1973.
42. *Федоров Г. Б., Смирнов Е. А.* Диффузия в реакторных материалах. М., 1978.
43. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей. Л., 1975.
44. *Семенов Н. Н.* Цепные реакции. Л., 1934.
45. *Семенов Н. Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., 1954.
46. *Франк-Каменецкий Д. А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., 1967.
47. *Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М.* Математическая теория горения и взрыва. М., 1980.
48. *Алексеев Б. В., Гришин А. М.* Введение в аэротермохимию. Саратов, 1978.
49. *Гришин А. М., Берцун В. Н., Зинченко В. И.* Итерационно-интерполяционный метод и его приложения. Томск, 1981.
50. *Яненко Н. Н.* Метод дробных шагов решения многомерных задач математической физики. Новосибирск, 1966.
51. *Вулис Л. А.* Тепловой режим горения. М.—Л., 1954.
52. *Карслоу Г., Егер Д.* Теплопроводность твердых тел. М., 1964.
53. *Lewis B., von Elbe G. Combustion, flames and explosions of gases.* New York, 1938. (Руск. пер.: *Льюис Б., Эльбе Г.* Горение, пламя и взрывы в газах. М., 1948.)
54. *Зельдович Я. Б.* Теория горения и детонации газов. М.—Л., 1944.
55. *Лукьянов А. Т., Артюх Л. Ю., Ицкова П. Г.* Математическое моделирование задач теории горения. Алма-Ата, 1981.
56. *Карман Т.* Основные уравнения аэротермохимии. — В кн.: Вопросы горения ракетных топлив. М., 1959.
57. *Щелкин К. И., Трошин Я. К.* Газодинамика горения. М., 1963.
58. *Вильямс Ф. А.* Теория горения. М., 1971.
59. *Льюис Б., Эльбе Г.* Горение, пламя и взрывы в газах. 2-е изд., М., 1968.
60. *Мищенко К. П., Равдель А. А.* Краткий справочник физико-химических величин. М., 1972.

61. *Черный Г. Г.* Течение газа с большой сверхзвуковой скоростью. М., 1959.
62. *Гинзбург И. П.* Аэрогазодинамика. М., 1966.
63. *Бонд Дж., Уотсон К., Уэлч Дж.* Физическая теория газовой динамики. М., 1968.
64. *Лунев В. В.* Гиперзвуковая аэродинамика. М., 1975.
65. *Ван-Дайк М.* Методы возмущений в механике. М., 1967.
66. *Лойцянский Л. Г.* Ламинарный пограничный слой. М., 1962.
67. *Гинзбург И. П.* Теория сопротивления и теплопередачи. Л., 1970.
68. *Шлихтинг Г.* Теория пограничного слоя. М., 1969.
69. *Дорренс.* Гиперзвуковые течения вязкого газа. М., 1966.
70. *Тихонов А. Н., Самарский А.А.* Уравнения математической физики. М., 1966.
71. *Дородницын А. А.* Ламинарный пограничный слой в сжимаемом газе. — В кн.: Сборник теоретических работ по аэродинамике. М., 1957.
72. *Ковеня В. М., Яненко Н. Н.* Метод расщепления в задачах газовой динамики. Новосибирск, 1981.
73. *Гухман А. А.* Применение теории подобия к исследованию процессов тепломассообмена. М., 1967.
74. *Алексеев Б. В.* Пограничный слой с химическими реакциями. М., 1967.
75. *Rosenhead L.* Laminar Bounolary Layers. Oxford University Press., 1963.
76. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Механика сплошных сред. М., 1953.
77. *Шлихтинг Г.* Возникновение турбулентности. М., 1962.
78. *Лапин Ю. В.* Турбулентный пограничный слой в сверхзвуковых потоках газа. М., 1970.
79. *Кутателадзе С. С.* Основы теории теплообмена. Новосибирск, 1970.
80. *Кафаров В. В.* Методы кибернетики в химии и химическоой технологии. М., 1966.
81. *Кафаров В. В.* Основы массопередачи. М., 1979.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Автоколебательный режим горения 341
Автомодельные решения пограничного слоя 388
Аддитивные инварианты 25
Адиабата 37
Адсорбат 81
Адсорбент 81
Адсорбция 80
— физическая 81
— химическая 81
Активная тепловая защита аппарата 366
Аррениусова химическая кинетика 65

Б

Безгазовые конденсированные вещества 267
Большой вдув 423
Больцмана — *H*-теорема 45
— *H*-функция 45

В

Ведущая стадия химического процесса 268
Верхнее число Рейнольдса 438
Верхний предел самовоспламенения 284
Взаимодействие через давление 381
Взрывной предел 278
Вихревое взаимодействие 381
Время гетерогенного воспламенения 306
— индукции 280
— образования нестационарного фронта пламени 320
— отрыва пограничного слоя 433
Воспламенение 217
— углеграфитового шара 414
Второй закон термодинамики 39
Вынужденное воспламенение 218
Вырождение турбулентности 439
Вырожденные режимы зажигания 287
Высокотемпературный режим зажигания 295
Вязкое взаимодействие 381

Г

Газифицирующиеся конденсированные вещества 268
Гетерогенное воспламенение 302
— самовоспламенение 414
Гетерогенный катализ 86
Гетерогенные химические реакции 54
Гомогенные химические реакции 54
Граничные условия первого, второго, третьего, четвертого рода 211

Д

Давление парциальное 22, 23
Деструкция материала 225
Диффузия 96
Диффузионное приближение 168
Диффузионная скорость 20
Диффузионный режим протекания гетерогенной реакции 301
Диффузионно-тепловая неустойчивость 331
Длина релаксации 130
— свободного пробега 94

З

Зажигание 218
Закон излучения Вина 151, 160
— Гесса 67
— Дарси 245
— действующих поверхностей 85
— Планка 151
— Фика 98
— Фурье 99

И

Излучение серое 154
Интеграл Клаузиуса 44

Интегралы столкновений 116
Интерполяционные формулы для взрывного предела 282

К

Квадратичный закон фильтрации 245
Кинетическая температура 24
Кинетический режим гетерогенной реакции 301
Кинетическое уравнение переноса излучения 162
Компоненты активные 418
— инертные 418
Концентрационный предел гетерогенного воспламенения 317
Коротковолновые возмущения пламени 337
Коэффициент волнового сопротивления 369
— массоотдачи 300
— реактивного сопротивления 369
— теплоотдачи 211
Коэффициент переноса 117
Критерий зажигания 294
Критерии подобия 190
Критические условия зажигания второго рода 293
— первого рода 289
Критическое число Рейнольдса 438

Л

Линеаризация уравнений неразрывности и энергии 334
Линейный закон фильтрации 245
Линия отрыва пограничного слоя 434

М

Математические модели физического явления 135
Метод Чепмена — Энскога 103
Модифицированные соотношения Ренкина — Гюгонко 397
Молекулярная масса смеси 53
Молекулярный признак 19
Молярная концентрация 53
Молярно-объемная концентрация 53
Мономолекулярные реакции 57

Н

Необходимое условие термокинетических колебаний 344
Низкотемпературный режим зажигания 295
Нижнее число Рейнольдса 438
Нижний предел самовоспламенения 284

О

Обобщенный метод Энскога 127
Обтекание тела при наличии сильного вдува 427
Объемная плотность энергии излучения 143
Объемное высвечивание 178
Одномерные уравнения аэротермохимии 219
Отражение диффузионное 144
— зеркальное 145
Отрыв пограничного слоя 432

П

Параметры интенсивные 31
— экстенсивные 31
Период индукции 218
Плотность диффузионного потока 20
— полного потока энергии 29
Подобие физических явлений 187
Полная внутренняя энергия молекулы 27
Поправка Эйкена 125, 133
Постоянная Стефана — Больцмана 154
Постулаты термодинамики, первый 31
— — второй 32
Потенциал Гиббса 75
— Леннарда — Джонса 12
Предел воспламенения комбинированного типа 317
— зажигания второго рода 295
— — первого рода 290
Преобразование Блазиуса 390
— Дородницына 390
— Иллингворса — Леви 391
— Степанова — Манглера 391
— Франк-Каменецкого 276
Прием гомогенизации 266

— сведения к бинарной смеси 329
Приближение Росселанда радиационной теплопроводимости 175
Принцип адиабатной недостижимости Каратеодори 40
— Вант-Гоффа 269
— Ле-Шателье 70
Процесс адиабатный 36
— изотермический 36
— обратимый 33
— политропный 36
Профили Михельсона 333
Пфаффова форма 41

Р

Радиационное число Кнудсена 194
Распространение пламени 217
— фронта пламени в полубесконечном цилиндре 340
Реакции экзотермические 58
— эндотермические 58
Режим вихревого взаимодействия 204
— вязкого слоя 204
— зажигания 414
— однократных столкновений 204
— переходного слоя 204
— полностью сомкнувшихся слоев 204
— равномерного распространения пламени 342
— частично смыкающихся слоев 204
Режимы воспламенения 283
Релаксация 128
Релаксационные уравнения 128

С

Самовоспламенение 218
Самодиффузия 99
Свободная энергия Гельмгольца 75
Сильное взаимодействие 382
Система однородная 31
Система уравнений — аэротермохимии для плоского течения 374
— — плоского пограничного слоя с химическими реакциями 379
— — физической газодинамики 358
Скобочные выражения 113
Скорость звука замороженная 208
— массовая химической реакции 53
— — равновесная 208
— фильтрации 244
Слабое взаимодействие 382
Смесевое твердое топливо 242
Соотношение Семенова 272
Спектральная плотность энергетической яркости 142
Среднемассовая скорость 19
Средняя длина свободного пробега излучения 205
Стационарная массовая скорость горения 324
Стационарное состояние 31
Стехиометрические коэффициенты 55
Столкновения обратные 17
Сюзерленда модель взаимодействия 12

Т

Температура воспламенения 272
Температурный пограничный слой 378
Теория Зельдовича — Франк-Каменецкого 349
Тепловая скорость 20
Тепловой предел гетерогенного воспламенения 311
— эффект реакции 69
Тепловое воспламенение 217
Теплопроводность 99
Термодинамическая система изолированная 30
— неизолированная 30
Термодиффузионное отношение 120
Термодиффузия 96
Термокинетические колебания 408
Термокинетический предел гетерогенного воспламенения 306
Толщина вытеснения 382
— пограничного слоя 376
— температурного пограничного слоя 378
Точки бифуркации 279
Турбулентные течения 437

Течение излучающего газа в пограничном слое 442

У

Уилки формула 224
Уравнение Больцмана в безразмерной форме 126
— движения в окрестности точки отрыва пограничного слоя 433
— — многокомпонентной смеси 27
— Максвелла 91
— неразрывности 27
— — для компонента 27
— переноса излучения в форме Андрианова 166
— — Шустера — Шварцшульда 167
— с малым параметром при старшей производной 371
Уравнения вязкого ударного слоя 396
— состояния калорические 35
— — термические 35
— Эйлера 133
— Энскога 26
Условие воспламенения Семенова 272
— — Тодеса 274
Условия отрыва пограничного слоя 433
— фазового равновесия 88

Ф

Фазовые переходы 89
Физическая газодинамика 356
Формула Будденберга — Уилки 123
— Мейсона и Саксены для коэффициента теплопроводности 125
— Релея — Джинса 151
Фронт пламени 298
Функция Крамерса 75
— Массье 75
— Планка 75
— распределения 8

Х

Характеристическое уравнение для определения безразмерного инкремента затухания 335
Характерное время стационарного горения 324
Химическая кинетика 52
Химически замороженные течения 206
Химический потенциал 73
Химический реактор 197

Ц

Цепное воспламенение 217
Цепочечно — тепловое воспламенение 217

Ч

Число Кнудсена 104
— Дамкеллера 190
— Льюиса 102
— Маха 190
— Прандтля 102
— Рейнольдса 190
— Струхаля 104
— Фруда 104
— Шмидта 102
— Эйлера 190

Э

Эйнштейновские вероятности спонтанных и индуцированных переходов 150
Элементарная кинетическая теория 97
Энергетическая яркость 142
Энергия активации 86
Энскога уравнения 26
Энтальпия 75
Энтропия системы 42
Эффект вытеснения 382
— Киркендолла 263
Эффективный коэффициент диффузии 261, 264

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

Глава 1. Кинетическая теория газов 6

§ 1.1. Фазовая точка, фазовая траектория, фазовое пространство. Понятие о функции распределения 6
§ 1.2. Уравнение Больцмана для функции распределения 9
§ 1.3. Молекулярные столкновения. Межмолекулярные силы и потенциалы межмолекулярного взаимодействия 11
§ 1.4. Законы сохранения массы, импульса, энергии, момента импульса в случае парных столкновений и следствия из этих законов 13
§ 1.5. Столкновительные члены в уравнении Больцмана 16
§ 1.6. Перенос молекулярных характеристик 19
§ 1.7. Гидродинамические уравнения в кинетической теории 25

Глава 2. Элементы термодинамики и химической кинетики 30

§ 2.1. Основные понятия и определения равновесной термодинамики 30
§ 2.2. Первый закон термодинамики и уравнение состояния 33
§ 2.3. Основные термодинамические процессы 36
§ 2.4. Второй закон термодинамики. Принцип адиабатной недостижимости. Энтропия 39
§ 2.5. *H*-функция и *H*-теорема Больцмана 45
§ 2.6. Свойства максвелловского состояния газа . . . 48
§ 2.7. Связь между *H*-функцией и энтропией 51
§ 2.8. Основные понятия и определения химической кинетики 52
§ 2.9. Кинетика некоторых гомогенных химических реакций 60
§ 2.10. Понятие внутренней энергии и энтальпии в химической термодинамике. Закон Гесса. Уравнение Кирхгофа 66
§ 2.11. Химическое равновесие и закон действующих масс 70
§ 2.12. Механизм гетерогенных химических реакций. Адсорбция и изотерма Лэнгмюра 80
§ 2.13. Гетерогенный катализ и выражение для скоростей гетерогенных химических реакций 86
§ 2.14. Условия фазового равновесия Фазовые равновесия в однокомпонентных системах 88

Глава 3. Коэффициенты переноса и математические модели течений газов 94

§ 3.1. Длина свободного пробега 94
§ 3.2. Коэффициенты переноса в элементарной кинетической теории газов 96
§ 3.3. Метод Чепмена—Энскога решения уравнения Больцмана 103

§ 3.4. Решение уравнения Больцмана в первом приближении 106
§ 3.5. Скобочные выражения и интегралы столкновений 115
§ 3.6. Коэффициенты переноса в строгой кинетической теории газов 117
§ 3.7. Влияние химических реакций и внутренних степеней свободы на процессы переноса 126
§ 3.8. Математические модели течений газа 133

Глава 4. Процессы переноса в излучающем газе 141

§ 4.1. Основные понятия и определения 141
§ 4.2. Испускание, поглощение и рассеяние излучения 145
§ 4.3. Термодинамика излучения 152
§ 4.4. Уравнение переноса излучения 160
§ 4.5. Некоторые приближенные методы описания поля излучения 164

Глава 5. Система уравнений аэротермохимии. Критерии подобия и классификация явлений аэротермохимии . 179

§ 5.1. Система уравнений механики реагирующих газов 179
§ 5.2. Приведение основной системы уравнений к безразмерному виду и критерии подобия 187
§ 5.3. Классификация критериев подобия и физическое моделирование аэротермохимических явлений . . . 194
§ 5.4. О классификации явлений в механике реагирующих газов 199
§ 5.5. Основные начальные и граничные условия. Понятие о сопряженных задачах механики реагирующих сред 209

Глава 6. Элементы теории горения и процессов переноса в пористом реагирующем теле 217

§ 6.1. Основные понятия и уравнения 217
§ 6.2. Математическая модель процессов переноса в пористом реагирующем твердом теле 224
§ 6.3. Вывод граничных и начальных условий 246
§ 6.4. Математическая модель процессов переноса в твердом теле при наличии микропор 254
§ 6.5. Твердофазная модель воспламенения и горения реагирующих веществ 265
§ 6.6. О тепловом взрыве реагирующих веществ 269
§ 6.7. Самовоспламенение и зажигание конденсированных реагирующих веществ 279
§ 6.8. О пределах зажигания 288
§ 6.9. Математические модели, характеристики и пределы гетерогенного воспламенения реагирующих веществ 300
§ 6.10. Выход на режим равномерного горения и термокинетические колебания при горении реальных реагирующих газов 318
§ 6.11. Диффузионно-тепловая неустойчивость ламинарных пламен 331

§ 6.12. Классификация стационарных явлений распространения фронта экзотермических реакций по Карману и определение нормальной скорости горения 344

Глава 7. Некоторые сведения из физической газовой динамики и теории пограничного слоя 356

§ 7.1. Основные понятия и определения. Система уравнений физической газовой динамики 356
§ 7.2. Течение реагирующего газа в трубе постоянного сечения. Тепловой кризис 359
§ 7.3. Основные закономерности обтекания тела вращения сверхзвуковым потоком газа при вдуве газа с дозвуковой и звуковой скоростями 366
§ 7.4. Понятие о пограничном слое и система уравнений Прандтля для реагирующих газовых смесей. Начальные и граничные условия 371
§ 7.5. Система уравнений для установившихся течений в пограничном слое и преобразование Дородницына 386
§ 7.6. Течение в вязком ударном слое 395
§ 7.7. Нестационарный теплообмен холодной горючей смеси с нагретой поверхностью 399
§ 7.8. Некоторые сопряженные задачи горения углеграфитового тела в потоке окислителя 411
§ 7.9. Оттеснение и отрыв пограничного слоя. Понятие о многокомпонентном турбулентном пограничном слое 423
§ 7.10. Вязкий ударный слой с учетом излучения и поглощения газа 439

Приложение 451
Литература 455

Предметный указатель 458

Борис Владимирович Алексеев

Анатолий Михайлович Гришин

ФИЗИЧЕСКАЯ ГАЗОДИНАМИКА РЕАГИРУЮЩИХ СРЕД

Зав. редакцией литературы по физике и математике Е. С. Гридасова. Редактор С. А. Крылов. Младшие редакторы М. А. Бабаркина, С. А. Доровских. Переплет художника В. И. Казакова. Художественный редактор В. И. Пономаренко. Технический редактор Л. А. Григорчук. Корректор Г. И. Кострикова
ИБ № 5341

Изд. № ФМ-769. Сдано в набор 07.08.84. Подп. в печать 14.02.85. Т-05032. Формат 84×108$^{1}/_{32}$. Бум. тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 24,36 усл. печ. л. + форз. 0,21 усл. печ. л. 24,57 усл. кр.-отт. 22,36 уч. изд. л. + форз. 0,33 уч. изд. л. Тираж 5000 экз. Зак. № 404. Цена 1 р. 10 к.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

Московская типография № 4 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
129041, Москва, Б. Переяславская ул., 46

ЛАТИНСКИЕ БУКВЫ

l — характерная длина; длина свободного пробега.

N_A — постоянная Авогадро.

Kn — число Кнудсена.

p — давление.

G — потенциал Гиббса.

q — тепловой поток; тепловой эффект реакции.

Ma — число Маха.

f — функция распределения; функция тока.

$Eu=\rho v^2/p$ — число Эйлера.

Bi — критерий Био.

$h=6{,}626\cdot10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка.

H_i — коэффициенты Ламэ.

n — показатель политропы; порядок реакции.

A_i — обобщенная сила; химический символ компонента.

Dam — критерий Дамкеллера.

t — время.

W — работа.

c_α — массовая концентрация α-компонента.

L — теплота сублимации; функция Лагранжа.

k_ν — спектральный коэффициент поглощения.

S — энтропия системы.

F — вектор массовой силы.

c_ν — спектральная скорость света.

N_p — число выходов пор на поверхность единичной площади.

$Le=ScPr$ — число Льюиса.

V — удельный объем.

S_n^m — полиномы Сонина.

d — диаметр молекулы.

D — коэффициент самодиффузии.

T — термодинамическая температура; кинетическая энергия системы.

B_ν — функция Планка для равновесного излучения.

ИНДЕКСЫ ВЕРХНИЕ

Параметры фильтрации газообразных продуктов пиролиза — Ф

Параметры твердой фазы — S

Пар — 0