

Санкт-Петербургский государственный университет

Механика и математическое моделирование

Молекулярно-кинетическая теория жидкости и газа

Косарева Алёна Александровна

Неравновесная колебательная и химическая кинетика в смеси $CO_2/CO/O$ и её
влияние на макроскопические параметры

Магистерская диссертация

Научный руководитель:

профессор кафедры гидроаэромеханики,
доктор физ.-мат. наук, профессор Нагнибеда Е. А.

Рецензент:

профессор кафедры математики Санкт-Петербургского
Военно-морского политехнический института,
доктор физ.-мат. наук, доцент Аксенова О. А.

Санкт-Петербург

2016

SAINT-PETERSBURG STATE UNIVERSITY

Mechanics and Mathematical Modelling

Molecular Kinetic Theory of Fluids and Gases

Kosareva Alena

Non-equilibrium vibrational and chemical kinetics in $CO_2/CO/O$ mixture and its
influence on macroscopic parameters

Masters Thesis

Scientific supervisor:

professor of Hydroaeromechanics Department,

doctor of science, professor Nagnibeda E. A.

Reviewer:

professor of math Department of Spb Military Naval Polytechnical Institute,

doctor of science O. Aksenova

Saint-Petersburg

2016

Содержание

Введение	3
1 Колебательная и химическая релаксация в пространственно-однородной смеси $CO_2/CO/O$.	5
1.1 Трехтемпературное приближение. Основные уравнения.	5
1.2 Трехтемпературное приближение с учетом обмена энергией молекул CO_2 и CO . . .	7
1.3 Двухтемпературное приближение	8
1.4 Однотемпературное приближение	9
1.5 Коэффициенты скорости диссоциации и время релаксации	10
1.6 Численный метод	13
1.7 Результаты	14
2 Колебательная и химическая релаксация в пятикомпонентной смеси $CO_2/CO/O_2/C/O$	18
Заключение	20
Список литературы	20

Введение

В настоящее время исследование колебательной и химической кинетики в смесях, содержащих молекулы углекислого газа, является одной из важных проблем неравновесной газодинамики. Учет влияния неравновесной кинетики на газодинамические параметры таких смесей необходим при моделировании входа гиперзвуковых аппаратов в атмосферу Марса [1], [2], а также процессов, происходящих в активной среде молекулярных лазеров [3], [4], [5], в химических технологиях.

Разработке теоретических моделей неравновесной кинетики в потоках углекислого газа в течение последних нескольких десятилетий уделялось большое внимание. Первые такие модели были основаны на введении одной колебательной температуры для трех типов колебаний молекул CO_2 [6]. Однако при таком подходе не учитываются важные эффекты взаимодействия между разными модами колебаний, в частности, Ферми-резонанс между частотами симметричной и деформационной моды и быстрый обмен колебательными энергиями этих мод. Более строгими являются многотемпературные модели, учитывающие сложную колебательную кинетику молекул углекислого газа [7], [8], [9], [10]. Трехтемпературная модель, разработанная для смесей $CO_2/CO/O$ и $CO_2/O_2/CO/C/O$, использована при численном моделировании течений в ударном слое около космических аппаратов MRSO и MARS EXPRESS [12], [13]. Детальное поуровневое описание колебательной и химической кинетики в смесях, содержащих молекулы углекислого газа, разработано в [14] и использовано для расчетов течений в пограничном слое. Сравнение подходов, основанных на поуровневом и трехтемпературном описании течений вблизи поверхностей обтекаемых аппаратов обсуждается в [15]. Четырехтемпературная модель для описания колебательной релаксации в углекислом газе приведена в [16].

В настоящей работе исследуется колебательная и химическая кинетика в смесях $CO_2/CO/O$ и $CO_2/CO/O_2/O/C$. В первой главе изучается влияние разных кинетических моделей на параметры пространственно-однородной смеси $CO_2/CO/O$. Колебательная релаксация и диссоциация молекул углекислого газа численно исследована в рамках трехтемпературного, двухтемпературного и одностепенного описания [9]. Расчеты проводились при разных начальных условиях и разных аппроксимациях скорости переходов колебательной энергии и диссоциации молекул углекислого газа. Цель работы состояла в изучении влияния на параметры смеси следующих эффектов: 1) выбора кинетической модели, 2) начального колебательного возбуждения молекул CO_2 , 3) разных аналитических представлений времени колебательной релаксации и скорости диссоциации, 4) учета обмена колебательными энергиями третьей моды молекул CO_2 с молекулами CO .

Во второй главе данной работы рассмотрена задача о колебательной и химической релаксации пятикомпонентной смеси $CO_2/CO/O_2/O/C$ с учетом диссоциации молекул CO_2 , CO , O_2 , химических реакций обмена и переходов колебательной энергии молекул смеси. Сформулирована постановка задачи, представлена система уравнений для макропараметров рассматриваемой смеси в пятитемпературном приближении.

В заключении перечислены основные выводы из проведенного исследования.

1 Колебательная и химическая релаксация в пространственно-однородной смеси $CO_2/CO/O$.

Линейная трехатомная молекула углекислого газа имеет три типа колебаний: симметричные, дважды вырожденные деформационные и антисимметричные с частотами $\nu_1^{CO_2}, \nu_2^{CO_2}, \nu_3^{CO_2}$, соответственно. Колебательная энергия молекул в данной работе моделируется на основе гармонических осцилляторов: $\varepsilon_{i_1, i_2, i_3}^{CO_2} = \sum_{k=1}^3 h\nu_k^{CO_2} i_k$, где $\nu_k^{CO_2}$ – частота колебаний молекул CO_2 , i_1, i_2, i_3 – колебательные уровни молекул CO_2 .

Кинетика происходящих в смеси процессов включает в себя релаксацию поступательных и вращательных степеней свободы, а также колебательную релаксацию молекул CO_2 . Вследствие сложного строения молекул углекислого газа, кинетические процессы, происходящие при столкновениях компонентов смеси, содержат внутримодовые обмены колебательными энергиями в каждом типе колебаний VV_m ($m = 1, 2, 3$), переходы поступательной энергии в колебательную энергию каждой моды VT_m ($m = 1, 2, 3$) и межмодовые обмены колебательными энергиями $VV_{1-2}, VV_{2-3}, VV_{1-3}$. Также в смеси происходят реакции диссоциации-рекомбинации:



при столкновениях молекул CO_2 с партнером M , $M=CO_2, CO, O$.

Молекулы CO рассматриваются в состоянии термического равновесия с температурой газа T , так как предполагается, что обмены, происходящие в молекулах CO , происходят быстрее, чем процессы в углекислом газе [13].

1.1 Трехтемпературное приближение. Основные уравнения.

Как известно из экспериментальных и расчетных данных, при высоких температурах релаксация поступательных и вращательных степеней свободы протекает намного быстрее, чем изменение колебательной энергии и химические реакции [4]. В связи с этим при изучении колебательной и химической кинетики распределение молекул по поступательным и вращательным степеням свободы часто предполагается равновесным. Кроме того, известно, что в углекислом газе VV_m обмены колебательными энергиями внутри каждой моды и VV_{1-2} обмен между симметричной и деформационной модами протекают значительно быстрее, чем остальные межмодовые обмены колебательной энергией, VT_m обмены поступательной энергии с колебательными энергиями разных мод и диссоциация (1). Для характерных времен релаксации рассматриваемых процессов выполнено соотношение:

$$\tau_{tr} < \tau_{rot} < \tau_{VV_m} \sim \tau_{VV_{1-2}} \ll \tau_{VV_{1-2-3}} \sim \tau_{VV_{2-3}} \sim \tau_{VT_m} < \tau_{diss} \sim \theta, \quad (2)$$

где $\tau_{tr}, \tau_{rot}, \tau_{VV_m}, \tau_{VV_{1-2}}, \tau_{VV_{1-2-3}}, \tau_{VV_{2-3}}, \tau_{VT_m}, \tau_{diss}$ – характерные времена рассматриваемых процессов, θ – характерное время изменения макропараметров.

При условии (2) в работе [9] выведены уравнения, описывающие неравновесные течения смеси $CO_2/CO/O$ в трехтемпературном приближении. Быстрые внутримодовые VV_m ($m = 1, 2, 3$) обмены дают возможность ввести колебательные температуры трех типов колебаний: симметричных T_1 , деформационных T_2 и антисимметричных T_3 . Наличие быстрого VV_{1-2} обмена позволяет рассматривать объединенную симметрично-деформационную моду CO_2 с общей температурой T_{12} (вместо двух температур T_1 и T_2). Относительно VT_m переходов энергии следует отметить, что переход поступательной энергии в симметричную моду VT_1 , является маловероятным из-за значительного различия квантов симметричной и деформационной мод ($\nu_1 > \nu_2$), а переход в антисимметричную моду VT_3 оказывает малое влияние на общую релаксацию [10]. Поэтому обычно считается, что обмен поступательной и колебательной энергиями молекул CO_2 происходит в основном за счет VT_2 обмена.

Заселенности колебательных уровней молекул углекислого газа (в случае гармонических осцилляторов) при условии (2) описываются двухтемпературными распределениями [9]:

$$n_{i_1 i_2 i_3}(T_{12}, T_3) = \frac{n_{CO_2} s_{i_1, i_2, i_3}^{CO_2}}{Z_{vibr}^{CO_2}(T_{12}, T_3)} \exp\left(-\frac{i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010}}{kT_{12}} - \frac{i_3 \varepsilon_{001}}{kT_3}\right). \quad (3)$$

Здесь n_{CO_2} – числовая плотность молекул углекислого газа, $s_{i_1, i_2, i_3}^{CO_2} = i_2 + 1$ – колебательный статистический вес молекул CO_2 , $\varepsilon_{100}, \varepsilon_{010}, \varepsilon_{001}$ – энергии первого уровня каждой моды, k – постоянная

Больцмана, $Z_{vibr}^{CO_2}(T_{12}, T_3)$ – колебательная статистическая сумма:

$$Z_{vibr}^{CO_2}(T_{12}, T_3) = Z_{12}(T_{12})Z_3(T_3),$$

$$Z_{12}(T_{12}) = \sum_{i_1 i_2} (i_2 + 1) \exp\left(-\frac{i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010}}{kT_{12}}\right),$$

$$Z_3(T_3) = \sum_{i_3} \exp\left(-\frac{i_3 \varepsilon_{001}}{kT_3}\right).$$

Набор макропараметров, дающих замкнутое описание смеси $CO_2/CO/O$, включает числовые плотности компонентов смеси n_{CO_2} , n_{CO} , n_O , температуру газа T и колебательные температуры объединенной и антисимметричной мод T_{12} , T_3 [9]. Система уравнений для макропараметров пространственно-однородной смеси содержит три уравнения химической кинетики, два уравнения, описывающих колебательную кинетику, а также уравнение сохранения полной энергии:

$$\frac{dn_{CO_2}}{dt} = \sum_M n_M (k_{rec}^M(T) n_{CO} n_O - k_{diss}^M(T, T_{12}, T_3) n_{CO_2}), \quad (4)$$

$$\frac{dn_{CO}}{dt} = - \sum_M n_M (k_{rec}^M(T) n_{CO} n_O - k_{diss}^M(T, T_{12}, T_3) n_{CO_2}), \quad (5)$$

$$\frac{dn_O}{dt} = - \sum_M n_M (k_{rec}^M(T) n_{CO} n_O - k_{diss}^M(T, T_{12}, T_3) n_{CO_2}), \quad (6)$$

$$M = CO_2, CO, O,$$

$$\rho_{CO_2} \frac{dE_{12}}{dt} = R_{12} - m_{CO_2} E_{12} R_{CO_2}^{diss}, \quad (7)$$

$$\rho_{CO_2} \frac{dE_3}{dt} = R_3 - m_{CO_2} E_3 R_{CO_2}^{diss}, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} (n_{CO_2} + n_{CO} + n_O) kT + (n_{CO_2} + n_{CO}) kT + \rho_{CO} E_{vibr}^{CO}(T) + \rho_{CO_2} E_{vibr}^{CO_2}(T_{12}, T_3) + \\ + n_{CO_2} \varepsilon_{CO_2} + n_{CO} \varepsilon_{CO} + n_O \varepsilon_O = const. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь $k_{diss}^M(T, T_{12}, T_3)$, $k_{rec}^M(T)$ – коэффициенты скорости диссоциации и рекомбинации, через $R_{CO_2}^{diss}$ обозначена правая часть уравнения (4), релаксационные члены R_{12} , R_3 описывают изменение колебательной энергии в объединенной и антисимметричной модах за счет медленных VT_2 , VV_{1-2-3} , VV_{2-3} энергообменов и диссоциации. Выражения для релаксационных членов R_{12} , R_3 выведены из кинетической теории в [9]:

$$R_{12} = R_{12}^{VT_2} + R_{12}^{VV_{2-3}} + R_{12}^{VV_{1-2-3}} + R_{12}^{diss}, \quad (10)$$

$$R_3 = R_3^{VT_2} + R_3^{diss}, \quad (11)$$

где

$$R_{12}^{diss} = \sum_{i_1, i_2, i_3} (i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010}) R_{i_1 i_2 i_3}^{diss}, \quad (12)$$

$$R_3^{diss} = \sum_{i_1, i_2, i_3} i_3 \varepsilon_{001} R_{i_1 i_2 i_3}^{diss}. \quad (13)$$

Выражения, соответствующие VT_2 , VV_{2-3} , VV_{1-2-3} процессам, имеют вид:

$$R_{12}^{VT_2} = \sum_{i_1, i_2, i_3} (i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010}) R_{i_1, i_2, i_3}^{VT_2},$$

$$R_{12}^{VV_{2-3}} = \sum_{i_1, i_2, i_3} (i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010}) R_{i_1, i_2, i_3}^{VV_{2-3}},$$

$$R_{12}^{VV_{1-2-3}} = \sum_{i_1, i_2, i_3} (i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010}) R_{i_1, i_2, i_3}^{VV_{1-2-3}},$$

$$R_3^{VT_2} = \sum_{i_1, i_2, i_3} i_3 \varepsilon_{001} R_{i_1, i_2, i_3}^{VT_2}.$$

Здесь

$$R_{i_1, i_2, i_3}^{VT_2} = \sum_M n_M (n_{i_1, i_2, i_3} k_{i_2-1 \rightarrow i_2}^M + n_{i_1, i_2, i_3} k_{i_2+1 \rightarrow i_2}^M - n_{i_1, i_2, i_3} (k_{i_2 \rightarrow i_2-1}^M + k_{i_2 \rightarrow i_2+1}^M)), \quad (14)$$

$$R_{i_1, i_2, i_3}^{VV_{2-3}} = \sum_M n_M (n_{i_1, i_2-1, i_3+1} k_{i_2-1, i_3+1 \rightarrow i_2, i_3}^M + n_{i_1, i_2+1, i_3-1} k_{i_2+1, i_3-1 \rightarrow i_2, i_3}^M -$$

$$- n_{i_1, i_2, i_3} (k_{i_2, i_3 \rightarrow i_2+1, i_3-1}^M + k_{i_2, i_3 \rightarrow i_2-1, i_3+1}^M)),$$

$$R_{i_1, i_2, i_3}^{VV_{1-2-3}} = \sum_M n_M (n_{i_1-1, i_2-1, i_3+1} k_{i_1-1, i_2-1, i_3+1 \rightarrow i_1, i_2, i_3}^M + n_{i_1+1, i_2+1, i_3-1} k_{i_1+1, i_2+1, i_3-1 \rightarrow i_1, i_2, i_3}^M -$$

$$- n_{i_1, i_2, i_3} (k_{i_1, i_2, i_3 \rightarrow i_1+1, i_2+1, i_3-1}^M + k_{i_1, i_2, i_3 \rightarrow i_1-1, i_2-1, i_3+1}^M)),$$

$$R_{i_1, i_2, i_3}^{diss} = \sum_M n_M (k_{rec, i_1 i_2 i_3}^M n_{CO} n_O - k_{i_1 i_2 i_3, diss}^M n_{i_1 i_2 i_3}),$$

где $k_{i, j \rightarrow i', j'}$ – коэффициенты межмодовых обменов, $k_{rec, i_1 i_2 i_3}^M$, $k_{i_1 i_2 i_3, diss}^M$ – зависящие от колебательных уровней трех мод коэффициенты скорости диссоциации молекул CO_2 и рекомбинации.

В уравнении (9) $\rho_{CO_2} E_{vibr}^{CO_2}(T_{12}, T_3)$ и $\rho_{CO} E_{vibr}^{CO}(T)$ – колебательные энергии молекул CO_2 , CO в расчете на единицу объема; ε_{CO_2} , ε_{CO} , ε_O – энергии образования. В расчетах использовались значения: $\varepsilon_O = 2.458 \cdot 10^5$ Дж/моль; $\varepsilon_{CO} = -5.209 \cdot 10^5$ Дж/моль; $\varepsilon_{CO_2} = -3.955 \cdot 10^5$ Дж/моль [17].

Колебательные энергии E_{12} , E_3 , $E_{vibr}^{CO_2}$, E_{vibr}^{CO} определяются формулами [9]:

$$\rho_{CO_2} E_{12}(T_{12}) = \frac{n_{CO_2}}{Z_{vibr}^{CO_2}(T_{12})} \sum_{i_1, i_2} (i_2 + 1) (i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010}) \exp\left(-\frac{i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010}}{kT_{12}}\right), \quad (15)$$

$$\rho_{CO_2} E_3(T_3) = \frac{n_{CO_2}}{Z_{vibr}^{CO_2}(T_3)} \sum_{i_3} i_3 \varepsilon_{001} \exp\left(-\frac{i_3 \varepsilon_{001}}{kT_3}\right), \quad (16)$$

$$\rho_{CO_2} E_{vibr}^{CO_2}(T_{12}, T_3) = \frac{n_{CO_2}}{Z_{vibr}^{CO_2}(T_{12}, T_3)} \sum_{i_1, i_2, i_3} (i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010} + i_3 \varepsilon_{001}) \exp\left(-\frac{i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010}}{kT_{12}} - \frac{i_3 \varepsilon_{001}}{kT_3}\right), \quad (17)$$

$$\rho_{CO} E_{vibr}^{CO}(T) = n_{CO} \frac{h\nu_{CO}}{\exp\left(\frac{h\nu_{CO}}{kT} - 1\right)}, \quad (18)$$

ν_{CO} – частота колебаний молекул CO .

1.2 Трехтемпературное приближение с учетом обмена энергией молекул CO_2 и CO

Рассмотрим условия, когда к быстрым процессам также можно отнести обмен колебательными энергиями между антисимметричной модой CO_2 и молекулами CO [10]. Так как колебательные частоты ν_{CO_2-3} и ν_{CO} близки, то обмен колебательными энергиями третьей моды CO_2 и молекул CO происходит значительно быстрее, чем энергообмены в молекулах углекислого газа, следовательно можно считать, что в молекулах CO устанавливается равновесное распределение с колебательной температурой характерной для третьей моды CO_2 . Для характерных времен релаксации справедливо следующее соотношение:

$$\tau_{VV_m} \sim \tau_{V_{1-2}} \sim \tau_{VT_{3-CO}} \ll \tau_{VV_{1-2-3}} \sim \tau_{VV_{2-3}} \sim \tau_{VT_m} < \tau_{diss} \sim \theta. \quad (19)$$

В этом случае смесь $CO_2/CO/O$ рассматривается с учетом колебательной релаксации и диссоциации молекул CO_2 в рамках трехтемпературного приближения с температурами T, T_{12}, T_3 , а молекулы CO описываются больцмановским распределением (18) с колебательной температурой T_3 :

$$n_i^{CO}(T_3) = \frac{n_{CO}}{Z_{vibr}^{CO}} \exp\left(-\frac{i\varepsilon_1^{CO}}{kT_3}\right).$$

Заселенности колебательных уровней молекул CO_2 имеют вид (3). В системе уравнений для макропараметров $T, T_{12}, T_3, n_{CO_2}, n_{CO}, n_O$, уравнение колебательной кинетики для третьей моды молекул CO_2 , включает также изменение колебательной энергии молекул CO , зависящей от колебательной температуры T_3 . В этом случае система имеет вид:

$$\frac{dn_{CO_2}}{dt} = \sum_M n_M (k_{rec}^M(T) n_{CO} n_O - k_{diss}^M(T, T_{12}, T_3) n_{CO_2}), \quad (20)$$

$$\frac{dn_{CO}}{dt} = - \sum_M n_M (k_{rec}^M(T) n_{CO} n_O - k_{diss}^M(T, T_{12}, T_3) n_{CO_2}), \quad (21)$$

$$\frac{dn_O}{dt} = - \sum_M n_M (k_{rec}^M(T) n_{CO} n_O - k_{diss}^M(T, T_{12}, T_3) n_{CO_2}), \quad (22)$$

$$M = CO_2, CO, O,$$

$$\rho_{CO_2} \frac{dE_{12}}{dt} = R_{12} - m_{CO_2} E_{12} R_{CO_2}^{diss}, \quad (23)$$

$$\rho_{CO_2} \frac{dE_3}{dt} + \rho_{CO} \frac{dE_{vibr}^{CO}}{dt} = R_3 - m_{CO_2} E_3 R_{CO_2}^{diss} + m_{CO} E_{vibr}^{CO} R_{CO_2}^{diss}, \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} (n_{CO_2} + n_{CO} + n_O) kT + (n_{CO_2} + n_{CO}) kT + \rho_{CO} E_{vibr}^{CO}(T_3) + \rho_{CO_2} E_{vibr}^{CO_2}(T_{12}, T_3) + \\ + n_{CO_2} \varepsilon_{CO_2} + n_{CO} \varepsilon_{CO} + n_O \varepsilon_O = const. \end{aligned} \quad (25)$$

В уравнении (25) колебательная энергия молекул CO имеет вид:

$$\rho_{CO} E_{vibr}^{CO}(T_3) = n_{CO} \frac{h\nu_{CO}}{\exp\left(\frac{h\nu_{CO}}{kT_3} - 1\right)},$$

Колебательные энергии $E_{12}(T_{12}), E_3(T_3), E_{vibr}^{CO_2}(T_{12}, T_3)$ определяются формулами (15)-(17).

Релаксационный член R_{12} в уравнении (23), описывающий изменение колебательной энергии за счет медленных $VT_2, VV_{2-3}, VV_{1-2-3}$ энергообменов и диссоциации, определяется выражением (10). Релаксационный член R_3 в уравнении (24) описывает изменение колебательной энергии третьей моды молекул CO_2 и молекул CO за счет медленных VT_2 переходов энергии и диссоциации:

$$\begin{aligned} R_3 = R_3^{VT_2} + R_3^{VT_3-CO} + R_3^{diss}, \\ R_3^{VT_2} + R_3^{VT_3-CO} = \sum_{\gamma} \frac{(E_{vibr,eq,3}^{CO_2}(T) - E_{vibr,3}^{CO_2}(T_3))}{\tau_{\gamma}}. \end{aligned}$$

Релаксационный член R_3^{diss} - имеет вид (13).

1.3 Двухтемпературное приближение

Рассмотрим случай, когда все обмены колебательными энергиями разных мод молекул CO_2 происходят быстрее, чем VT релаксация и диссоциация:

$$\tau_{VV_m} \sim \tau_{VV_{1-2}} \sim \tau_{VV_{2-3}} \sim \tau_{VV_{1-2-3}} \ll \tau_{VT_m} < \tau_{diss} \sim \theta. \quad (26)$$

В этом случае за счет быстрых внутримодовых и межмодовых обменов устанавливается больцмановское распределение с колебательной температурой $T_v = T_{12} = T_3$. При этом можно использовать двухтемпературное приближение.

Тогда заселенности колебательных уровней описываются одготемпературными распределени-
ями:

$$n_{i_1, i_2, i_3}(T_v) = \frac{n_{CO_2}(i_2 + 1)}{Z_{vibr}^{CO_2}(T_v)} \exp\left(-\frac{i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010} + i_3 \varepsilon_{001}}{kT_v}\right), \quad (27)$$

где $Z_{vibr}^{CO_2}$ -колебательная статистическая сумма, имеет вид:

$$Z_{vibr}^{CO_2}(T_v) = \sum_{i_1, i_2, i_3} (i_2 + 1) \exp\left(-\frac{i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010} + i_3 \varepsilon_{001}}{kT_v}\right). \quad (28)$$

Макропараметры, описывающие пространственно-однородную смесь в двухтемпературном приближении содержат числовые плотности n_{CO_2}, n_{CO}, n_O , температуру газа T и общую колеба-
тельную температуру молекул CO_2 T_v .

Система уравнений для макропараметров содержит уравнения химической кинетики, уравне-
ние изменения колебательной энергии $E_{vibr}^{CO_2}$ и уравнение сохранения полной энергии смеси:

$$\frac{dn_{CO_2}}{dt} = \sum_M n_M (k_{rec}^M(T) n_{CO} n_O - k_{diss}^M(T, T_v) n_{CO_2}), \quad (29)$$

$$\frac{dn_{CO}}{dt} = - \sum_M n_M (k_{rec}^M(T) n_{CO} n_O - k_{diss}^M(T, T_v) n_{CO_2}), \quad (30)$$

$$\frac{dn_O}{dt} = - \sum_M n_M (k_{rec}^M(T) n_{CO} n_O - k_{diss}^M(T, T_v) n_{CO_2}), \quad (31)$$

$$\rho_{CO_2} \frac{dE_{vibr}^{CO_2}}{dt} = R_{CO_2} - m_{CO_2} E_{vibr}^{CO_2} R_{CO_2}^{diss}, \quad (32)$$

$$\begin{aligned} & \frac{3}{2} (n_{CO_2} + n_{CO} + n_O) kT + (n_{CO_2} + n_{CO}) kT + \rho_{CO} E_{vibr}^{CO}(T) + \rho_{CO_2} E_{vibr}^{CO_2}(T_v) + \\ & + n_{CO_2} \varepsilon_{CO_2} + n_{CO} \varepsilon_{CO} + n_O \varepsilon_O = const. \end{aligned} \quad (33)$$

Здесь R_{CO_2} описывает изменение колебательной энергии за счет VT_2 обмена:

$$R_{CO_2} = \sum_{i_1, i_2, i_3} ((2i_1 + i_2) \varepsilon_{010} + i_3 \varepsilon_{001}) R_{i_1, i_2, i_3}^{VT_2}.$$

Выражение для колебательной энергии молекулы углекислого газа в (33) принимает вид:

$$\rho_{CO_2} E_{vibr}^{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{Z_{vibr}^{CO_2}(T_v)} \sum_{i_1 i_2 i_3} (i_2 + 1) (i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010} + i_3 \varepsilon_{001}) \exp\left(-\frac{(2i_1 + i_2) \varepsilon_{010} + i_3 \varepsilon_{001}}{kT_v}\right). \quad (34)$$

Колебательная энергия молекул CO имеет вид (18).

1.4 Одготемпературное приближение

В случае, когда к медленным процессам относятся только химические реакции, для характерных
времен выполнено следующее соотношение:

$$\tau_{VV_m} \sim \tau_{VV_{1-2}} \sim \tau_{VV_{2-3}} \sim \tau_{VV_{1-2-3}} \sim \tau_{VT_m} \ll \tau_{diss} \sim \theta. \quad (35)$$

Неравновесную химическую кинетику в таких условиях можно рассматривать при сохраняющихся
больцмановских распределениях по внутренней энергии молекулярных компонентов с температурой
газа. Колебательная температура равна температуре газа ($T_v = T$), а выражение для заселенностей
колебательных уровней молекул углекислого газа принимает вид:

$$n_{i_1, i_2, i_3}(T) = \frac{n_{CO_2}(i_2 + 1)}{Z_{vibr}^{CO_2}(T)} \exp\left(-\frac{i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010} + i_3 \varepsilon_{001}}{kT}\right), \quad (36)$$

$$Z_{vibr}^{CO_2}(T) = \sum_{i_1, i_2, i_3} (i_2 + 1) \exp\left(-\frac{i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010} + i_3 \varepsilon_{001}}{kT}\right). \quad (37)$$

Поскольку в однотемпературном приближении учитывается только химическая неравновесность, то макропараметрами, дающими замкнутое описание пространственно-однородной смеси газов, являются числовые плотности n_{CO_2} , n_{CO} , n_O и температура газа T .

Система уравнений для данных макропараметров состоит из уравнений химической кинетики и уравнения сохранения полной энергии:

$$\frac{dn_{CO_2}}{dt} = \sum_M n_M (k_{rec, CO_2}^M(T) n_{CO} n_O - k_{diss, CO_2}^M(T) n_{CO_2}), \quad (38)$$

$$\frac{dn_{CO}}{dt} = - \sum_M n_M (k_{rec, CO_2}^M(T) n_{CO} n_O - k_{diss, CO_2}^M(T) n_{CO_2}), \quad (39)$$

$$\frac{dn_O}{dt} = - \sum_M n_M (k_{rec, CO_2}^M(T) n_{CO} n_O - k_{diss, CO_2}^M(T, T) n_{CO_2}), \quad (40)$$

$$\begin{aligned} & \frac{3}{2} (n_{CO_2} + n_{CO} + n_O) kT + (n_{CO_2} + n_{CO}) kT + \rho_{CO} E_{vibr}^{CO}(T) + \\ & + \rho_{CO_2} E_{vibr}^{CO_2}(T) + n_{CO_2} \varepsilon_{CO_2} + n_{CO} \varepsilon_{CO} + n_O \varepsilon_O = const. \end{aligned} \quad (41)$$

Колебательная энергия молекул углекислого газа в однотемпературном приближении зависит от температуры газа и имеет вид (34).

1.5 Коэффициенты скорости диссоциации и время релаксации

Рассмотрим релаксационные члены в уравнениях (4)-(6), (20)-(22), (29)-(31), (38)-(40), описывающие изменение числовых плотностей компонентов смеси за счет реакций диссоциации и рекомбинации. Коэффициенты скорости диссоциации в трехтемпературном приближении вычислялись на основе обобщенной модели Тринора-Маррона для молекул CO_2 [9]:

$$k_{diss}^M(T, T_{12}, T_3) = Z(T, T_{12}, T_3) \times k_{diss, eq}^M(T), \quad (42)$$

$$\begin{aligned} Z(T, T_{12}, T_3) = & \frac{Z_{vibr}^{CO_2}(T)}{Z_{vibr}^{CO_2}(-U) Z_{vibr}^{CO_2}(T_{12}, T_3)} \sum_{i_1, i_2, i_3} (i_2 + 1) \exp\left(\frac{i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010}}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{12}}\right)\right) \\ & + \frac{i_3 \varepsilon_{001}}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_3}\right) + \frac{i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010} + i_3 \varepsilon_{001}}{kU} \end{aligned}$$

- фактор неравновесности, U – параметр модели, в расчетах выбиралось $U = D/6k$, $k_{diss, eq}^M(T)$ – равновесный коэффициент скорости диссоциации, который определялся по формуле Аррениуса:

$$k_{diss, eq}^M(T) = AT^n \exp\left(-\frac{E_\alpha}{kT}\right). \quad (43)$$

При расчетах в формуле (43) использовались постоянные из таблицы 1.

Таблица 1: Коэффициенты A , n , E_α в формуле Аррениуса [2].

	A	n	E_α
$CO_2 + CO_2 \rightarrow CO + O + CO_2$	$6.9 * 10^{15}$	-1.5	63275
$CO_2 + CO \rightarrow CO + O + CO$	$6.9 * 10^{15}$	-1.5	63275
$CO_2 + O \rightarrow CO + O + O$	$1.38 * 10^{16}$	-1.5	63275

В двухтемпературном приближении коэффициенты скорости диссоциации также определяются на основе обобщенной модели Тринора-Маррона, а фактор неравновесности в этом случае зависит от двух температур:

$$Z(T, T_v) = \frac{Z_{vibr}^{CO_2}(T)}{Z_{vibr}^{CO_2}(-U)Z_{vibr}^{CO_2}(T_v)} \sum_{i_1 i_2 i_3} (i_2 + 1) \times \exp\left(\frac{i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010} + i_3 \varepsilon_{001}}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_v} + \frac{1}{U}\right)\right).$$

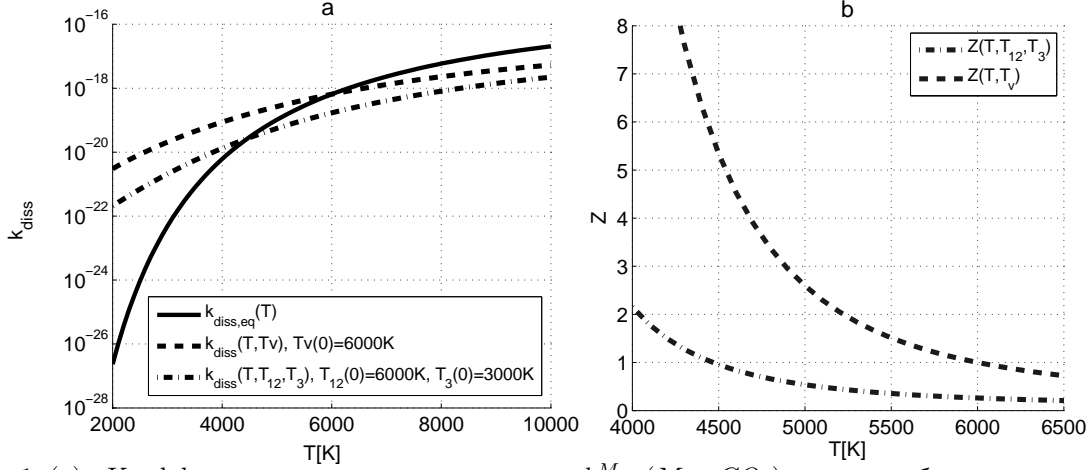


Рис. 1: (а) - Коэффициенты скорости диссоциации k_{diss}^M ($M = CO_2$) в трех приближениях в зависимости от T при фиксированных значениях T_v и T_{12}, T_3 ; (б) - факторы неравновесности в зависимости от T .

На рис. 1 представлена температурная зависимость коэффициентов скорости диссоциации $k_{diss,eq}(T)$, $k_{diss}(T, T_v)$, $k_{diss}(T, T_{12}, T_3)$, рассчитанных в трех приближениях (а), а также трех- и двух-температурных факторов неравновесности (б). Из рис.1 видно, что при температуре газа T меньшей, чем колебательная температура T_v , двухтемпературный коэффициент $k_{diss}(T, T_v)$ превышает равновесный $k_{diss,eq}(T)$, при этом фактор неравновесности $Z(T, T_v) > 1$. При $T > T_v$ значение $k_{diss,eq}(T)$ оказывается большим по величине по сравнению с $k_{diss}(T, T_v)$. Трехтемпературный коэффициент $k_{diss}(T, T_{12}, T_3)$ превышает равновесный при тех значениях температуры, при которых $Z(T, T_{12}, T_3) > 1$ и становится меньше равновесного, когда $Z(T, T_{12}, T_3) < 1$. Факторы неравновесности в трехтемпературном приближении также были рассчитаны в [16]. Сравнение показало соответствие значений, полученных при одинаковых условиях.

Коэффициенты скорости рекомбинации в трех приближениях вычислялись на основе принципа детального баланса [9]:

$$k_{rec,CO_2}^M(T) = k_{diss,eq}^M h^3 \left(\frac{m_{CO_2}}{m_{COMO}}\right)^{\frac{3}{2}} (2\pi kT)^{-\frac{3}{2}} \frac{Z_{rot}^{CO_2}(T) Z_{vibr}^{CO_2}(T)}{Z_{rot}^{CO}(T) Z_{vibr}^{CO}(T)} * \exp\left(-\frac{\varepsilon^{CO_2} - \varepsilon^{CO} - \varepsilon^O}{kT}\right), \quad (44)$$

$$k_{rec,CO_2}^M(T, T_v) = k_{diss}^M(T, T_v) h^3 \left(\frac{m_{CO_2}}{m_{COMO}}\right)^{\frac{3}{2}} (2\pi kT)^{-\frac{3}{2}} \frac{Z_{rot}^{CO_2}(T) Z_{vibr}^{CO_2}(T)}{Z_{rot}^{CO}(T) Z_{vibr}^{CO}(T)} * \exp\left(-\frac{\varepsilon^{CO_2} - \varepsilon^{CO} - \varepsilon^O}{kT}\right), \quad (45)$$

$$k_{rec,CO_2}^M(T, T_{12}, T_3) = k_{diss}^M(T, T_{12}, T_3) h^3 \left(\frac{m_{CO_2}}{m_{COMO}}\right)^{\frac{3}{2}} (2\pi kT)^{-\frac{3}{2}} \frac{Z_{rot}^{CO_2}(T) Z_{vibr}^{CO_2}(T)}{Z_{rot}^{CO}(T) Z_{vibr}^{CO}(T)} * \exp\left(-\frac{\varepsilon^{CO_2} - \varepsilon^{CO} - \varepsilon^O}{kT}\right), \quad (46)$$

где вращательные и колебательные статистические суммы $Z_{rot}^{CO_2}(T)$, $Z_{rot}^{CO}(T)$, $Z_{vibr}^{CO}(T)$ определяются формулами:

$$Z_{rot}^{CO_2}(T) = \frac{8\pi^2 I_{CO_2} kT}{h^2},$$

$$Z_{rot}^{CO}(T) = \frac{8\pi^2 I_{CO} kT}{h^2},$$

$$Z_{vibr}^{CO}(T) = \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^{CO}}{kT}\right), \varepsilon_i^{CO} = h\nu_{CO} i,$$

где I_{CO_2} , I_{CO} – момент инерции молекул CO_2 , CO относительно оси вращения.

Далее рассмотрим уравнения (7), (8), характеризующие изменение колебательной энергии за счет медленных VV_{1-2-3} , VV_{2-3} , VT_2 процессов и диссоциации в трехтемпературном приближении. Правые части этих уравнений включают коэффициенты скорости переходов энергии, зависящие от колебательных уровней трех мод молекул CO_2 . Использование такого подхода требует значительных вычислительных затрат, кроме того, коэффициенты скорости энергообменов разных колебательных уровней молекул углекислого газа представлены в литературе недостаточно полно. Поэтому для расчетов было использовано рекомендованное в [10], [12] приближенное представление правых частей через времена релаксации $\tau_{\gamma,M}$ медленных процессов γ при столкновениях с разными партнерами M :

$$R_{12}^{VT_2} + R_{12}^{VV_{2-3}} + R_{12}^{VV_{1-2-3}} = \rho_{CO_2} \sum_{\gamma,M} \frac{E_{12,eq}^{CO_2}(T) - E_{12}^{CO_2}(T_{12})}{\tau_{\gamma,M}},$$

$$R_3^{VT_2} = \rho_{CO_2} \sum_{\gamma,M} \frac{E_{3,eq}^{CO_2}(T) - E_3^{CO_2}(T_3)}{\tau_{\gamma,M}}.$$

В результате уравнения (7), (8) запишутся в виде:

$$\rho_{CO_2} \frac{dE_{12}}{dt} = \rho_{CO_2} \sum_{\gamma,M} \frac{E_{12,eq}^{CO_2}(T) - E_{12}^{CO_2}(T_{12})}{\tau_{\gamma,M}} + \rho_{CO_2} R_{12}^{diss} - m_{CO_2} E_{12} R_{CO_2}^{diss},$$

$$\rho_{CO_2} \frac{dE_3}{dt} = \rho_{CO_2} \sum_{\gamma,M} \frac{E_{3,eq}^{CO_2}(T) - E_3^{CO_2}(T_3)}{\tau_{\gamma,M}} + \rho_{CO_2} R_3^{diss} - m_{CO_2} E_3 R_{CO_2}^{diss}.$$

Времена релаксации $\tau_{\gamma,M}$ вычислялись на основе аналитических аппроксимаций экспериментальных данных [18], [12]:

$$\tau_{\gamma,M} = \frac{1}{p} \exp\left(a + by + cy^2 + \frac{d}{y}\right), \quad (47)$$

где $y = T^{-\frac{1}{3}}$, p в атм, значения коэффициентов a, b, c, d для столкновений с разными партнерами приведены в таблице 2.

Таблица 2: Коэффициенты для расчета времен релаксации по формуле (47) для VV и VT процессов при столкновениях с разными партнерами M [12].

VV	a	b	c	d
$CO_2(\nu_3) + CO_2 \rightarrow CO_2(\nu_1 + \nu_2) + CO_2$	-26.85	173.22	-539.74	0.09645
$CO_2(\nu_3) + CO \rightarrow CO_2(\nu_1 + \nu_2) + CO$	-15.52	37.79	-104.9	0
$CO_2(\nu_3) + O \rightarrow CO_2(\nu_1 + \nu_2) + O$	-15.90	-99.11	686	0.00078
VT				
$CO_2(\nu_2) + CO_2 \rightarrow CO_2 + CO_2$	-18.19	40.47	0	0.00423
$CO_2(\nu_2) + CO \rightarrow CO_2 + CO$	-27.70	173.71	-478.39	0.127
$CO_2(\nu_2) + O \rightarrow CO_2 + O$	-27.59	117.38	-136.14	0.1403

В двухтемпературном приближении правая часть уравнения (32) записывалась в аналогичном виде:

$$\rho_{CO_2} \frac{dE_{vibr}^{CO_2}}{dt} = \rho_{CO_2} \sum_{\tau_{VT_2, M}} \frac{E_{vibr, eq}^{CO_2}(T) - E_{vibr}^{CO_2}(T_v)}{\tau_{VT_2, M}} + \rho_{CO_2} R_{CO_2}^{diss} - m_{CO_2} E_{vibr}^{CO_2} R_{CO_2}^{diss},$$

через характерные времена VT_2 релаксации при столкновениях с разными партнерами.

Рассмотрим упрощенную модель колебательной релаксации, в которой считается, что сначала за счет столкновений частиц возбуждается деформационная мода молекул CO_2 , а дальнейшее перераспределение энергии этого вида колебаний между всеми колебательными модами происходит мгновенно и равновесным образом. В этом случае время колебательной релаксации в приближении гармонического осциллятора записывалось в виде [12]:

$$\tau^{-1} = f P_{10}^{(2)} (1 - \exp(-\frac{T_*^{(2)}}{T})).$$

Здесь f - число столкновений в единицу времени, $P_{10}^{(2)}$ - вероятность перехода при столкновении с первого колебательного уровня на основной, $T_*^{(2)}$ - характеристическая колебательная температура, соответствующая второй (деформационной) колебательной моде. Частота столкновений находится по формуле:

$$f = p \sigma^2 (\frac{8\pi}{mkT})^{\frac{1}{2}},$$

где σ - диаметр столкновения, m - приведенная масса сталкивающихся частиц. Принимая $\sigma = 3.75A^0$, при помощи аналитической аппроксимации представленных в [3] результатов измерений, была получена следующая формула для времени колебательной VT_2 релаксации [12]:

$$\tau_{VT_2} = (10^9 p \frac{\exp(-107.3T^{-\frac{1}{3}} + 5.69)}{T})^{-1}, \quad (48)$$

где p в кПа.

1.6 Численный метод

Для решения систем уравнений для макропараметров смеси $CO_2/CO/O$, рассмотренных в разделах (1.1)-(1.4) был использован метод Гира, который основывается на неявных многошаговых разностных методах высокого порядка точности. Данный метод наиболее эффективен для решения систем жестких дифференциальных уравнений и их применение ускоряет на несколько порядков время интегрирования по сравнению с явными методами [19]. Рассмотрим уравнение с поставленной задачей Коши.

$$y' = f(x, y), y(x_0) = y_0. \quad (49)$$

Воспользуемся методом Рунге-Кутты четвертого порядка для получения решений y_1, y_2, y_3 в точках x_1, x_2, x_3 . В окрестности узлов x_0, \dots, x_4 , искомое решение $y(x)$ приближенно заменяется полиномом Ньютона четвертой степени:

$$y(x) = y_0 + y_{01}(x - x_0) + y_{012}(x - x_0)(x - x_1) + y_{0123}(x - x_0)(x - x_1)(x - x_2) + y_{01234}(x - x_0)(x - x_1)(x - x_2)(x - x_3), \quad (50)$$

где y_{01}, \dots, y_{01234} - разделенные разности первого-четвертого порядков. Для того чтобы приближенно найти левую часть уравнения продифференцируем полином (50) по x .

$$y'(x) = y_{01} + y_{012}(x - x_0 + x - x_1) + y_{0123}[(x - x_0)(x - x_1) + (x - x_0)(x - x_2) + (x - x_1)(x - x_2)] + y_{01234}[(x - x_0)(x - x_1)(x - x_2) + (x - x_0)(x - x_1)(x - x_3) + (x - x_0)(x - x_2)(x - x_3) + (x - x_1)(x - x_2)(x - x_3)]. \quad (51)$$

Разделенные разности для равноотстоящих узлов выражаются через узловые значения аппроксимируемой функции:

$$y_{01} = (y_1 - y_0)/h, \quad (52)$$

$$y_{012} = (y_2 - 2y_1 + y_0)/(2h^2),$$

$$y_{0123} = (y_3 - 3y_2 + 3y_1 - y_0)/(6h^3), \quad (53)$$

$$y_{01234} = (y_4 - 4y_3 + 6y_2 - 4y_1 + y_0)/(24h^4),$$

где $h = x_{i+1} - x_i$.

В выражении для производной (51) полагая, что значение аргумента $x = x_4$ и учитывая значения разделенных разностей (52), получим:

$$y'(x_4) = (3y_0 - 16y_1 + 36y_2 - 48y_3 + 25y_4)/(12h). \quad (54)$$

С другой стороны, уравнение (50) при $x = x_4$ принимает вид:

$$y'(x_4) = f(x_4, y_4). \quad (55)$$

Приравниваем правые части соотношений (54), (55) и найдем :

$$y_4 = \frac{3(4hf(x_4, y_4) - y_0) + 16y_1 - 36y_2 + 48y_3}{25}. \quad (56)$$

Формула (56) представляет собой неявную схему Гира четвертого порядка для решения задачи Коши. Аналогичным способом, изменяя количество узлов, получают формулы Гира как более низких, так и более высоких порядков. Для нахождения y_4 из уравнения (56) можно применять метод простых итераций или метод Ньютона. Для реализации достоинств неявного метода в отношении выбора шага при интегрировании жестких уравнений рекомендуется использовать метод Ньютона. Для любого из выбранных методов необходимо знать начальное приближение к искомой величине y_4 . Для этого подставляем в выражение для производной $x = x_3$ и приравниваем его правую часть и правую часть исходного уравнения (49) при $x = x_3$:

$$y_4 = 4hf(x_3, y_3) + \frac{y_0 - 10y_3}{3} - 2y_1 + 6y_2.$$

В данной работе расчеты проводились при помощи MATLAB 7.12.0.

1.7 Результаты

Далее приведены результаты численного решения систем уравнений, описывающих релаксацию смеси $CO_2/CO/O$ в трехтемпературном, двухтемпературном и однотемпературном приближениях. В начальный момент времени $t = 0$ задавались состав смеси $n_{CO_2}(0) = n(0)$, $n_{CO}(0) = n_O(0) = 0$, давление $p(0) = 1$ атм, а также значения температур $T(0)$, $T_v(0)$ в двухтемпературном приближении и $T_{12}(0)$, $T_3(0)$ в трехтемпературном приближении. Результаты представлены на рис. 2 – 6.

4.1. Сначала рассмотрим влияние колебательных распределений на параметры смеси. Рис. 2, 3 показывают изменение со временем температуры и состава смеси, найденных в трех приближениях, при начальных условиях: $T(0) = 12000K$, $T_v(0) = 6000K$, $T_{12}(0) = 6000K$, $T_3(0) = 3000K$.

Рис. 2 показывает, что в термически равновесном газе температура смеси выходит на равновесное значение

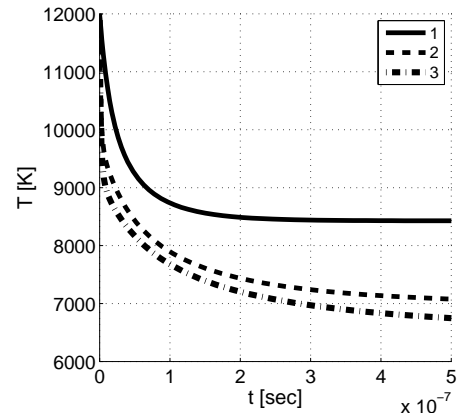


Рис. 2: Температура газа T в зависимости от t ; 1, 2, 3 - одно-, двух- и трехтемпературное приближение.

раньше, чем в двух- и трехтемпературном приближениях, поскольку однетемпературное приближение описывает только химическую релаксацию, а распределение молекул по колебательным уровням считается равновесным. Использование однетемпературной модели приводит к значительной переоценке температуры смеси. Различие между значениями T , найденными в трехтемпературном и однетемпературном приближениях, достигает в рассмотренных условиях 29%. При использовании двухтемпературных распределений получаем значения температуры более близкие к найденным в трехтемпературном приближении: разница не превосходит 7%. Рис. 3 иллюстрирует эволюцию во

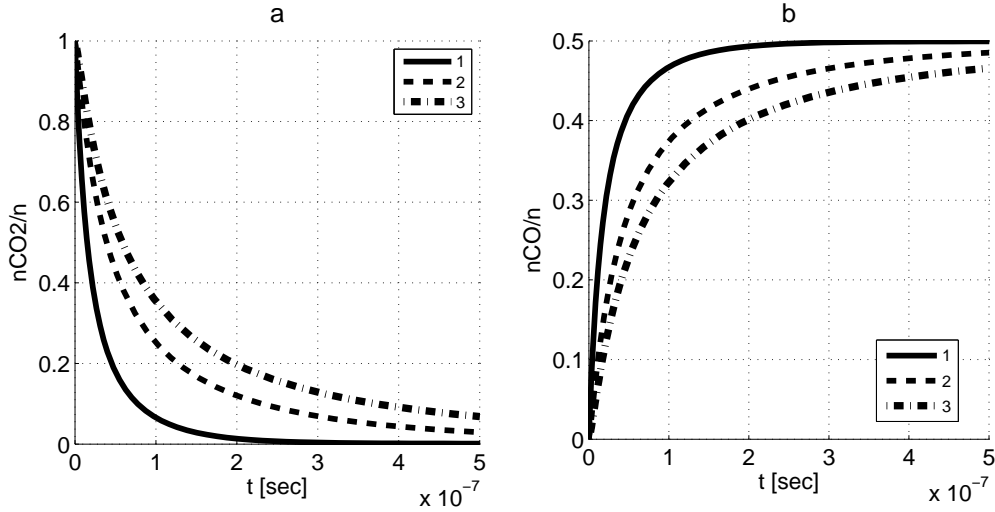


Рис. 3: Относительные числовые плотности молекул CO_2 (a), CO (b) в зависимости от t ; 1 – однетемпературное приближение, 2 – двухтемпературное приближение, 3 – трехтемпературное приближение.

времени относительных числовых плотностей молекул CO_2 , CO . Видно, что в равновесном газе реакция диссоциации происходит значительно интенсивнее: плотность n_{CO_2} убывает, а n_{CO} возрастает быстрее, чем при учете колебательной неравновесности. Использование упрощенной равновесной модели ведет к различию числовых плотностей молекул углекислого газа примерно в два раза, а для двухтемпературной модели в полтора раза по сравнению с трехтемпературной моделью.

4.2. Влияние модели колебательной релаксации на изменение параметров смеси в двухтемпературном приближении было изучено при использовании двух разных выражений для времени VT_2 релаксации. Расчеты проводились на основе выражения (28) и по аппроксимации, рассмотренной в работе [3].

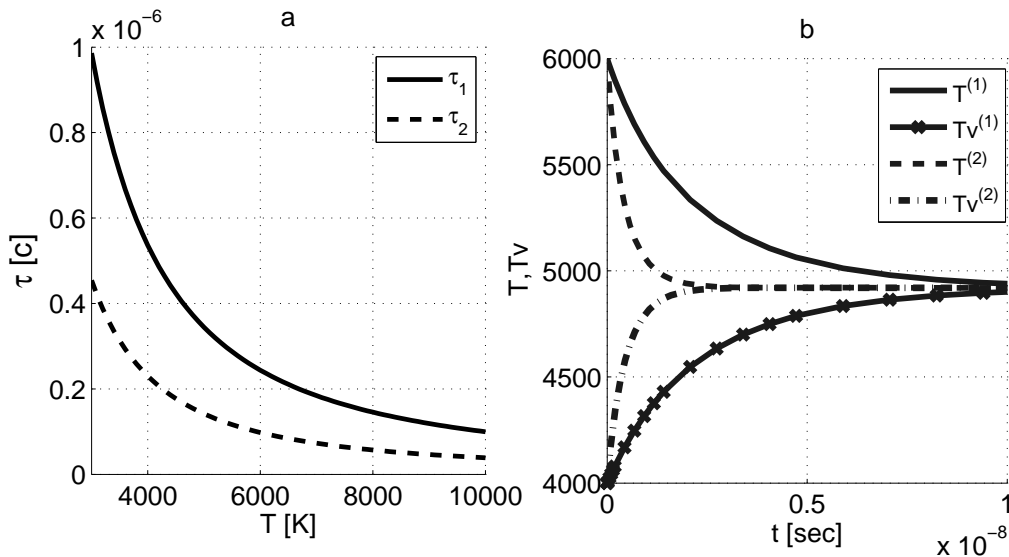


Рис. 4: (a) Время релаксации τ_{VT_2} в зависимости от температуры T , рассчитанное по формулам: (47) – τ_1 , (48) – τ_2 . (b) Температуры в зависимости от t : $T^{(1)}$, $T_v^{(1)}$ – (47), $T^{(2)}$, $T_v^{(2)}$ – (48).

На рис. 4а представлены результаты расчетов времени колебательной релаксации τ на основе выражений: (47) [18] и (48) [3]. Видно, что разница между значениями времен релаксации не велика и с увеличением температуры уменьшается. Сравнение значений температуры газа и колебательных температур, рассчитанных с использованием двух различных моделей времени релаксации, показано на рис. 4б. Видно, что модель (48) дает меньшее время релаксации и при ее использовании температуры T , T_v быстрее выходят на равновесное значение, чем в случае (47).

4.3. Далее показано влияние сильного начального колебательного возбуждения на параметры газа в трехтемпературном приближении. Рассматривались условия а) сильного начального возбуждения объединенной моды: $T_{12}(0) = 8000 > T(0) = 6000 > T_3(0) = 4000$; б) высокой начальной температуры газа: $T(0) = 8000 > T_{12}(0) = 6000 > T_3(0) = 4000$; в) сильного начального возбуждения антисимметричной моды: $T_3(0) = 8000 > T(0) = 6000 > T_{12}(0) = 4000$. Значения температур T , T_{12} , T_3 и числовой плотности n_{CO_2}/n в зависимости от t представлены на рис. 5 а, б, в, г.

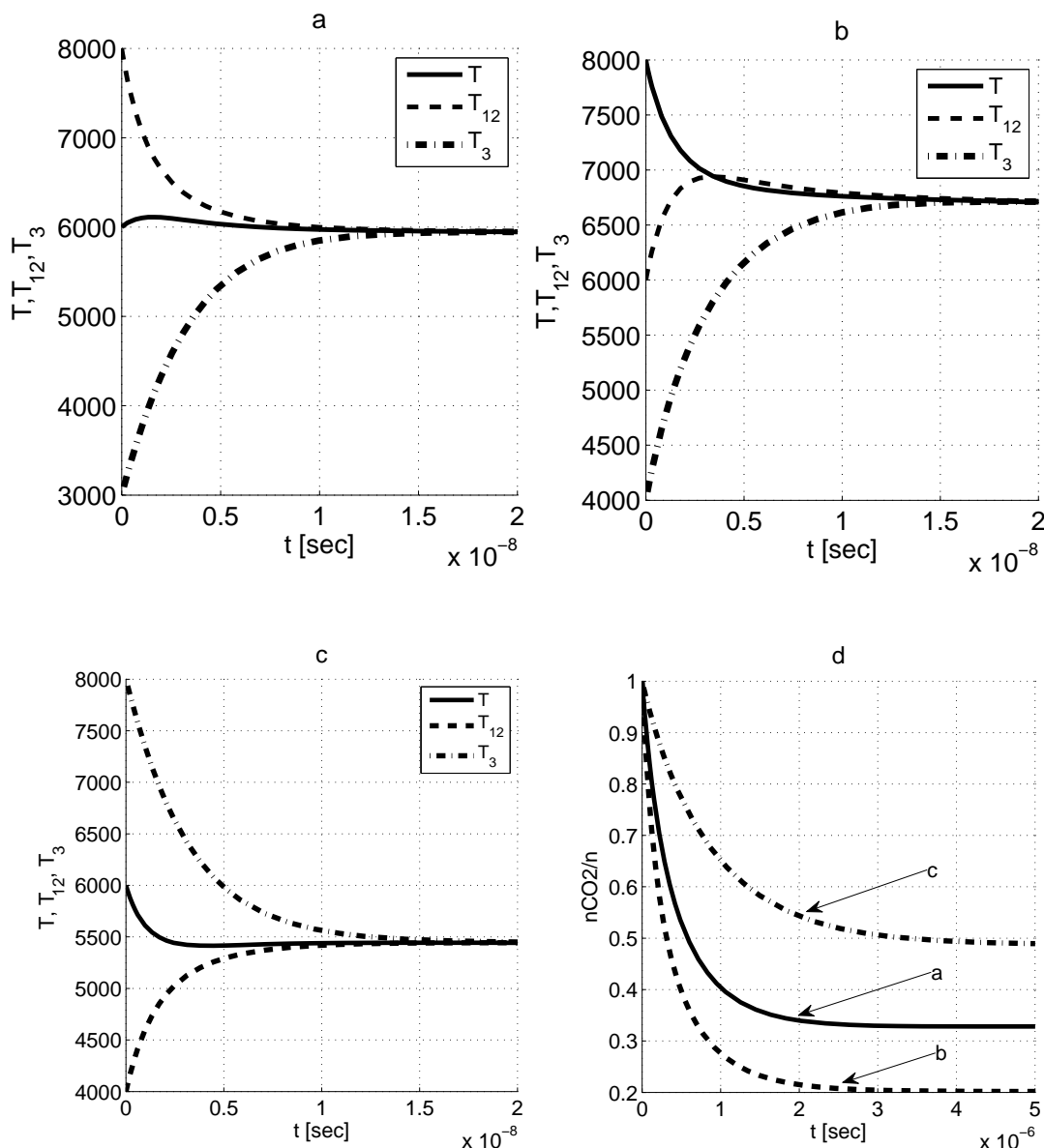


Рис. 5: (а), (б), (в) - температуры T , T_{12} , T_3 , (г) - n_{CO_2}/n .

На рис. 5а быстрое уменьшение колебательной температуры объединенной моды обусловлено переходом энергии в третью моду и диссоциацией. На рис. 5б показано возбуждение объединенной и антисимметричной мод за счет перехода поступательной энергии. В этом случае наблюдается наиболее активная диссоциация (см. рис. 5д). На рис 5в показано уменьшение T_3 и T и возрастание T_{12} .

Можно заметить (см. рис.5d), что при высокой начальной температуре $T_{12}(0)$ (случай а) молекулы углекислого газа диссоциируют гораздо интенсивнее, чем при таком же значении начальной температуры $T_3(0)$ (случай с). Это связано с тем, что энергия симметрично-деформационной моды вносит большой вклад в полную колебательную энергию молекул углекислого газа по сравнению с энергией антисимметричной моды. Сравнение энергий E_{12} и E_3 показано на рис. 6.

Расчеты были проведены также при более низких значениях температур $T(0) = 1000K$, $T_{12}(0) = 2000K$, $T_3(0) = 1000K$, рассмотренных в [16].

На рис. 7 показано сравнение температур, рассчитанных в трехтемпературном приближении при более низких начальных T , T_{12} , T_3 с данными представленными в [16]. Результаты показали отсутствие диссоциации вследствие низкой температуры газа. Можно заметить, что на малых временах температуры T , T_3 , T_{12} дают небольшие различия. Однако, начиная с $t \approx 5 \times 10^{-7}$ данные для температур согласуются с полученными в [16].

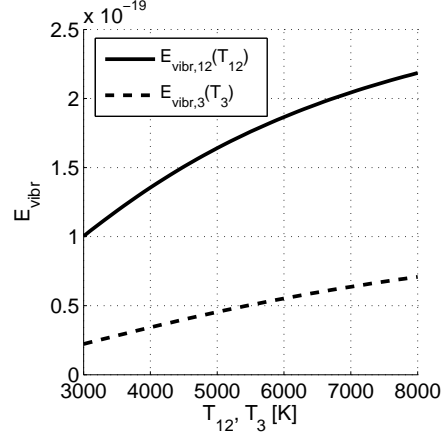


Рис. 6: Колебательные энергии E_{12} и E_3 в зависимости от температуры T .

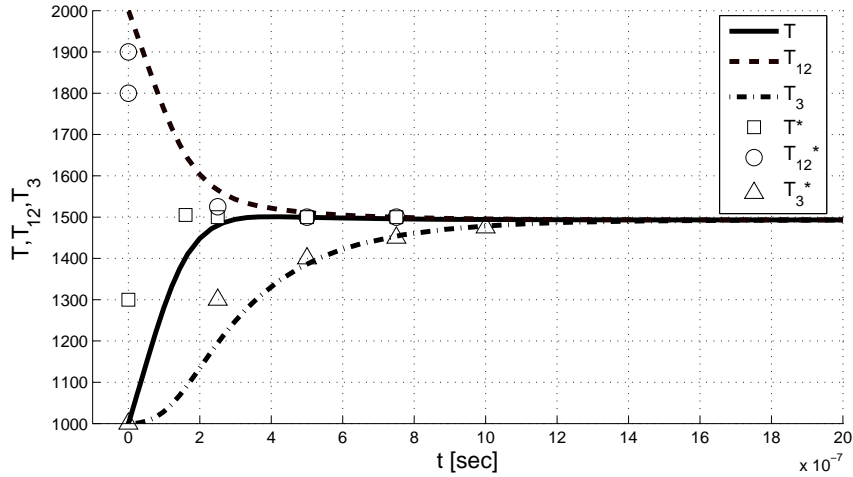


Рис. 7: Температуры в зависимости от t : T , T_{12} , T_3 - трехтемпературное приближение, T^* , T_{12}^* , T_3^* - данные для температур из [16].

Также в работе представлено численное решение системы уравнений, описывающей релаксацию смеси $CO_2/CO/O$ с учетом быстрого обмена энергиями между молекулами CO_2 и CO . На рис. 8 показано изменение температур газа со временем, рассчитанных в трехтемпературном приближении в постановке 1.1, и в постановке 1.2 с учетом быстрого обмена ν_{CO_2-3} и ν_{CO} . Расчеты проводились при различных начальных температурах. При более высоких начальных температурах ($T(0) = 12000K$, $T_{12}(0) = 6000K$, $T_3 = 3000K$) заметно различие значений на малых временах. Рассматривая меньшие начальные температуры, получаем значения T , T_{12} , T_3 и T^* , T_{12}^* , T_3^* отличающиеся менее чем на 2%, то есть в этом случае обмен $\nu_3^{CO_2} - \nu_{CO}$ можно не учитывать.

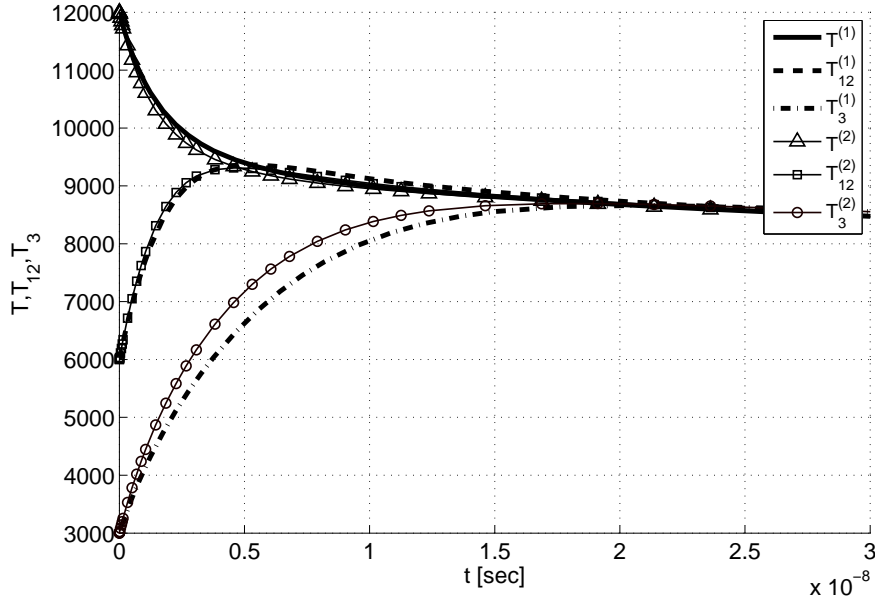
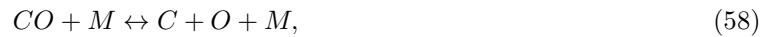


Рис. 8: Температуры в зависимости от t : T , T_{12} , T_3 - трехтемпературное приближение, T^* , T_{12}^* , T_3^* - трехтемпературное приближение с учетом обмена энергией молекул CO_2 и CO .

2 Колебательная и химическая релаксация в пятикомпонентной смеси $CO_2/CO/O_2/C/O$

В настоящем разделе используется кинетическая модель, предложенная в работе [10] для пятикомпонентной смеси. Каналы колебательной релаксации в пятикомпонентной смеси $CO_2/CO/O_2/C/O$, включают: VT_2 переход колебательной энергии второй моды в поступательную, VT_{CO-M} и VT_{O_2-M} колебательно-поступательные обмены энергиями между двухатомными молекулами и партнером по столкновению M , $M = CO_2, CO, O_2, C, O$, VV_m ($m = 1, 2, 3$) внутримодовые обмены в молекулах углекислого газа, VV_{1-2} , VV_{2-3} , VV_{1-2-3} межмодовые обмены в молекулах CO_2 , обмены колебательными энергиями различных мод молекулы углекислого газа с двухатомными молекулами VV_{3-CO} , VV_{1-2-CO} , VV_{1-2-O_2} , а также VV_{CO-O_2} обмен колебательными энергиями при столкновении двухатомных молекул.

Химические реакции, происходящие в этой смеси, включают реакции диссоциации молекул углекислого газа и молекул CO , O_2 :



и реакции обмена:



Как и в случае трехкомпонентной смеси колебательную релаксацию молекул углекислого газа можно разбить на быструю и медленную стадии. К быстрым процессам относятся релаксация поступательных и вращательных степеней свободы, обмен колебательными энергиями между симметричной и деформационной модами VV_{1-2} и все внутримодовые обмены VV_m , $m = 1, 2, 3$. В медленной стадии устанавливается термическое равновесие за счет VV_{1-2-3} обмена колебательными энергиями между объединенной и антисимметричной модами, а также происходит VT_2 переход из колебательной энергии деформационной моды в поступательную энергию [13]. В данных условиях

можно использовать трехтемпературное описание неравновесной смеси. Такое кинетическое описание было предложено в [13] при моделировании сверхзвукового обтекания космического аппарата в потоке углекислого газа.

Считая, что к медленным процессам помимо колебательной релаксации CO_2 и химических реакций, также относятся обмены между разными модами молекул углекислого газа и двухатомными молекулами CO , O_2 , для характерных времен релаксации можно записать следующее соотношение [10]:

$$\begin{aligned} \tau_{VV_m} \sim \tau_{VV_{1-2}} \ll \tau_{VV_{1-2-3}} \sim \tau_{VV_{2-3}} \sim \tau_{VV_{3-CO}} \sim \\ \sim \tau_{VV_{1-2-CO}} \sim \tau_{VV_{1-O_2}} \sim \tau_{VV_{CO-O_2}} \sim \tau_{VT_m} < \tau_{react} \sim \theta. \end{aligned} \quad (63)$$

Учитывая колебательное возбуждение двухатомных молекул, можно ввести колебательные температуры T_{CO} , T_{O_2} . Такой подход к описанию пятикомпонентной смеси предложен в работе [10].

Набор макропараметров, дающий замкнутое описание смеси $CO_2/CO/O_2/C/O$, при условии (63) включает числовые плотности компонентов смеси n_{CO_2} , n_{CO} , n_{O_2} , n_O , n_C , температуру газа T , колебательные температуры объединенной T_{12} и антисимметричной T_3 мод молекул углекислого газа, а также колебательные температуры двухатомных молекул T_{CO} , T_{O_2} . Молекулы CO , O_2 рассматриваются при сохраняющихся бoльцмановских распределениях с колебательными температурами T_{CO} , T_{O_2} . Система уравнений, описывающая неравновесную пятикомпонентную смесь в пятитемпературном приближении, имеет вид [10]:

$$\frac{dn_c}{dt} = R_c^{diss} + R_c^{exch}, \quad (64)$$

$$c = CO_2, CO, O_2, C, O,$$

$$\rho_{CO_2} \frac{dE_{12}}{dt} = R_{12} - m_{CO_2} E_{12} R_{CO_2}^{react}, \quad (65)$$

$$\rho_{CO_2} \frac{dE_3}{dt} = R_3 - m_{CO_2} E_3 R_{CO_2}^{react}, \quad (66)$$

$$\rho_{CO} \frac{dE_{vibr}^{CO}}{dt} = R_{CO} - m_{CO} E_{vibr}^{CO} R_{CO}^{react}, \quad (67)$$

$$\rho_{O_2} \frac{dE_{vibr}^{O_2}}{dt} = R_{O_2} - m_{O_2} E_{vibr}^{O_2} R_{O_2}^{react}, \quad (68)$$

$$\frac{3}{2}(n_{CO_2} + n_{CO} + n_{O_2} + n_O + n_C)kT + (n_{CO_2} + n_{CO} + n_{O_2})kT + E_{vibr}^{CO_2}(T_{12}, T_3) + \rho_{CO} E_{vibr}^{CO}(T_{CO}) + \quad (69)$$

$$+ \rho_{O_2} E_{vibr}^{O_2}(T_{O_2}) + n_{CO_2} \varepsilon_{CO_2} + n_{CO} \varepsilon_{CO} + n_{O_2} \varepsilon_{O_2} + n_O \varepsilon_O + n_C \varepsilon_C = const.$$

Здесь колебательные энергии E_{12} , E_3 имеют вид (15), (16), а колебательные энергии молекул CO и O_2 записываются в виде:

$$\rho_{CO} E_{vibr}^{CO}(T_{CO}) = n_{CO} \frac{h\nu_{CO}}{\exp(\frac{h\nu_{CO}}{kT_{CO}}) - 1},$$

$$\rho_{O_2} E_{vibr}^{O_2}(T_{O_2}) = n_{O_2} \frac{h\nu_{O_2}}{\exp(\frac{h\nu_{O_2}}{kT_{O_2}}) - 1},$$

где ν_{CO} , ν_{O_2} - колебательные частоты молекул CO , O_2 .

Члены R_c^{diss} , R_c^{exch} в правых частях уравнений (64) описывают изменение числовых плотностей компонентов за счет химических реакций диссоциации, рекомбинации и обмена (60) - (62). Источниковые члены R_c^{exch} определяются выражением:

$$R^{exch} = \sum_{d'c'} (n_{c'} n_{d'} k_{c'c}^{d'd} - n_c n_d k_{cc'}^{dd'}),$$

где $k_{c'c}^{d'}$, $k_{cc'}^{dd'}$ - коэффициенты скорости прямых и обратных реакций (60)-(62). Для компонентов рассматриваемой смеси источники членов подробно описаны в работе [10]. Релаксационные члены R_c^{diss} , содержат коэффициенты скорости диссоциации $k_{diss,c}^M$ и рекомбинации $k_{rec,c}^M$. Различные модели для определения констант скорости реакций приведены в работе [2]. Также коэффициенты скорости диссоциации могут быть вычислены при помощи обобщения модели Тринора-Маррона (42), а коэффициенты скорости рекомбинации из принципа детального баланса (44).

Релаксационные члены R_{12} , R_3 , $R_c(c = CO, O_2)$ в уравнениях (65)-(68) описывают изменение колебательных энергий в соответствующей моде за счет медленных VV и VT обменов и химических реакций и содержат поуровневые коэффициенты скорости соответствующих реакций и переходов.

Заключение

В работе численно исследована колебательная релаксация и диссоциация молекул CO_2 в пространственно-однородной смеси $CO_2/CO/O$ в рамках трехтемпературного, двухтемпературного и одготемпературного описания, а также дана постановка задачи об описании смеси $CO_2/CO/O_2/C/O$ в пятитемпературном приближении и рассмотрены особенности рассмотренной кинетической модели. Численное решение систем уравнений для макропараметров получено на основе трехтемпературного, двухтемпературного и одготемпературного описания неравновесной кинетики. Сравнение результатов, полученных на основе трех моделей колебательной кинетики показало, что использование одготемпературного приближения ведет к значительной переоценке температуры газа, заниженным значениям для числовых плотностей молекул углекислого газа и завышенным для молекул CO и атомов O .

Проведено сравнение результатов, полученных на основе двух разных аналитических представлений времени колебательной релаксации. Обе модели дают близкие значения для температуры газа и колебательных температур, различия заметны на малых временах. Изучено влияние начального колебательного возбуждения симметрично-деформационной и антисимметричной мод молекул CO_2 на изменение температур и скорость диссоциации. Обнаружено, что диссоциация протекает значительно быстрее в случае сильного возбуждения объединенной моды, чем при таком же возбуждении третьей моды. Предложена модификация трехтемпературной модели с учетом быстрого обмена колебательными энергиями третьей моды молекул CO_2 и молекул CO .

Представлена система уравнений, описывающая релаксацию пространственно-однородной смеси $CO_2/CO/O_2/C/O$ в пятитемпературном приближении с учетом реакций диссоциации молекул CO_2 , CO , O_2 и обменных реакций. Приведенная модель учитывает неравновесное колебательное возбуждение молекул углекислого газа, а также равновесное колебательное возбуждение двухатомных молекул. Полученные в работе результаты могут быть полезными при выборе адекватных моделей кинетики для численного моделирования смесей, содержащих молекулы углекислого газа.

Список литературы

- [1] С. Park, J. Howe, R. Howe, R. Jaffe, G. Candler. *Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions.* //II: Mars entries, J. Thermophys. Heat Transfer 8. 1. 1994. P. 9 – 23.
- [2] Шевелев Ю.Д., Сызранова Н.Г. *Влияние различных моделей химической кинетики на сверхзвуковое обтекание затупленных тел потоком углекислого газа* // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2007. Том 5, URL: <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2007-12-17-001.pdf>
- [3] Taylor R.L., Bitterman S. *Survey of vibrational relaxation data for processes important in the CO2-N2 laser systems* // Rev. Mod. Phys. 1969. Vol. 41. No. 1. P.26-47.
- [4] Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. *Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры*// М. Наука, 1980. 512 с.
- [5] А. А. Ликальтер. *Лазер на переходах между уровнями спаренных мод CO2* // Квант. электрон., 2.11 (1975), 2399–2402.

Работа выполнена при поддержке СПбГУ (проект № 6.37.163.2014) и РФФИ (проект № 15-01-02373).

- [6] R. Brun. *Transport properties in reactive gas flows* // AIAA. P. 88-2655.
- [7] А. А. Ликальгер. *О колебательном распределении многоатомных молекул* // ПМТФ, 4 (1976), 3-10.
- [8] E. Kustova, E. Nagnibeda. *Nonequilibrium distributions in CO₂ and their influence on the transport and thermodynamic properties* // Rarefied Gas Dynamics / Ed. R. Brun.1999. Vol. 2. P. 289–296.
- [9] E. V. Kustova, E. A. Nagnibeda. *On a correct description of a multi-temperature dissociating CO₂ flow* // Chem. Phys. 2006. Vol. 321. P. 293-310.
- [10] Кустова Е.В., Нагнибеда Е.А. *Кинетическое описание неравновесной реагирующей смеси CO₂/CO/C/O/O₂ в пятитемпературном приближении* // Вестник С. Петерб. ун-та. Серия 1. Математика, Механика, Астрономия. 2010. С. 31.
- [11] А. М. Кожаленко, Е. В. Кустова. *Пространственно однородная колебательная релаксация CO₂ в четырехтемпературном приближении* // Вестник С. Петерб. ун-та, Математика, Механика, Астрономия. 2007. сер. 1. вып. 4. с. 13-21.
- [12] Е.В. Кустова , Е.А. Нагнибеда , Ю.Д. Шевелев , Н.Г. Сызранова. *Неравновесная кинетика и процессы переноса при сверхзвуковом обтекании тел потоком углекислого газа* // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2008. Т. 6. С. 139 – 164.
- [13] E. Kustova, E. Nagnibeda, Y. Shevelev, N. Syzranova. *Different models for CO₂ flows in a shock layer* // Shock Waves. 2011. Vol. 21, no. 3. P. 273–287.
- [14] I. Armenise, E. Kustova. *State-to-state models for CO₂ molecules: from the theory to an application to hypersonic boundary layers* // Chem. Phys. 2013. Vol. 415. P. 269 – 281.
- [15] E.V. Kustova , E.A. Nagnibeda I. Armenise. *Vibrational-Chemical Kinetics in Mars Entry Problems* // The Open Plasma Physics Journal. 2014. Vol. 7, Suppl 1: M5. P. 76 – 87.
- [16] Abbasov M. A., Kozhachenko A. M., Kustova E. V., Puzyreva L. A., Chikhaoui A. *Self-Consistent and Simplified Descriptions of Vibrational Non-Equilibrium CO₂ Flows* // AIP Conference Proceedings; 2008, Vol. 1084, Issue 1, p 837.
- [17] Черный Г. Г., *Физико-Химические процессы в газовой динамике* // М: Издательство МГУ, 1995.
- [18] Losev S. A., Kozlov P. V., Kuznezova L. A., Makarov V. N., Romanenko Yu. V., Surzhikov S. T., Zalogin G. N. *Radiation of CO₂-N₂-Ar mixture in a shock wave: experiment and modeling. Proceeding of the Third European Symposium on Aerothermodynamics for Space Vehicles* // ESTEC, Noordwijk. ESA SP-426.1998. P. 437-444.
- [19] Мудров А. Е. *Численные методы для ПЭВМ на языках бейсик, фортран и паскаль* // Томск МП "Раско 1991.