

高温气体反应流中的物理力学问题*

崔季平

中国科学院力学研究所, 北京(邮政编码100080)

摘要 从气体动理论 (kinetic theory of gases) 的原理出发导出了非平衡条件下高温气体反应流基本守恒方程组。讨论了出现在方程组中的各种通量在非平衡条件下的意义, 给出了从微观出发的输运系数表达式。介绍各种物理动理论与化学动理论过程的微观理论, 讨论了在非平衡条件下现有理论的困难。

关键词 高温气体; 反应流; 非平衡流; 物理动理学; 化学动理学

1 引言

现代气体动力学 (gasdynamics) 的发展特点之一, 就是要研究那些需要考虑到气体的真实复杂性质的问题。在传统的气体动力学中, 气体的性质是单纯的, 成分是恒定的, 可以用理想状态方程描写, 有不变的比热, 有简单的输运系数。突破这一范围而去考虑性质上比较复杂的气体, 是现代技术的发展需要。可以举出三个例子来说明。第一是高速飞行技术的需要。现代飞行器达到的速度足以使气流的总焓达到 10^8 — 10^4 千卡/千克。分子要发生内部振动态的激发, 分子的化学反应, 原子与分子的电离, 以及伴有辐射现象等。这些变化使气体动力学产生一系列新的问题。由于这种气体性质的复杂化引起的气体动力学与传统气体力学的差别, 被统称为真实气体效应, 被列为航天技术发展要认真对待的一个新的领域。第二个例子是现代燃烧技术的发展需要。燃烧理论是在本世纪 50 年代走向把化学反应与流体运动理论相结合的发展道路的, 由 von-Karman, Landau, Zeldovich 等人进行了奠基工作。但那时的结合是在一种简化模型上进行的, 这就是引入所谓火焰锋面的概念, 对反应过程与反应区的性质不予深究, 把锋面前后的气体都处理作理想气体。换言之, 理论建立在反应过程是快过程而流体运动与传质、传热是慢过程的一种渐近近似。现代燃烧技术提出了象无污染的燃烧问题, 为保证排放安全, 非得仔细考察反应过程把反应过程耦合进来不可。此外对引燃与引爆过程的研究, 火焰锋面的结构, 燃烧的传播与稳定性等涉及一些反应的动态发展过程, 在那里反应与流动之间的耦合是很本质的, 不能再作简化处理。因此新的燃烧理论通常被称为化学反应流理论, 在其中反应介质的物理性质与化学性质及其动理学 (kinetics) 占有相当重要位置。第三个例子是现代高温化工或者等离子体化工的兴起。其中风行世界的气相化学反应沉积技术就是突出的一个, 被称为 CVD 技术, 它是走向材料定

* 国家自然科学基金资助项目。

向有控制地合成的一项突破。受到这一技术鼓舞的包括微电子学中硅膜的沉积, 以及利用气相与表面相化学反应生成金刚石键的金刚石膜沉积技术等。在这项技术中, 要使工艺流程得到良好的控制, 必需使反应器流动系列与反应过程模型化。这也是一个化学反应与气体流动相耦合的反应流问题。

钱学森在 50 年代提倡物理力学的研究^[1-3], 其本意就是针对这一类新技术的需要, 把力学中出现的复杂介质的性质问题也作为力学研究的内容, 把应用力学的基本观点与方法加以推广, 力图使介质和材料性质的研究建立在以物理学和化学的微观理论的基础之上, 扩大力学处理问题的理论预见能力。几十年来, 在固体材料力学性质的研究方面进行了许多努力, 从微观到细观的不同层次上进行研究, 已经初步见到成效。在气体介质方面, 由于其微观运动的研究基础比较更为雄厚扎实, 因此能够更直接引入微观运动的各种参量, 从理论上能对复杂气体的性质进行比较精确的预测和描述。对比之下固体力学性质的研究复杂得多, 还在相当大的程度上使用隐参量方法或者使用宏观经验描述。

以下我们将结合以航天工程为背景的高温气体问题, 对高温气体反应流的物理力学进行一些讨论。在这方面过去几十年里得到的发展较为突出, 也更能反映其物理力学研究的特色。

2 高温气体反应流领域的划分

按照 Lighthill^[4]关于解离气体动力学领域的划分方法, 可以把高温气体反应流问题划分成三个领域, 即

①平衡流区, 其中反应特征时间远小于流动特征时间。我们要考虑的是真实气体的热力学函数, 要处理分子内态激发和高温下复杂的化学反应平衡对热力学函数的影响。基于原子分子的光谱数据与热化学数据, 使用统计热力学方法, 在计算机上进行了卓有成效的计算。所编制的热力学函数表已得到广泛接受和使用。高温下真实气体的热力学性质与理想气体有巨大的差别, 可以对平衡流场结构产生巨大的影响。例如改变激波的压缩比以及改变钝体绕流的头激波脱体距离等。这方面 Lighthill 已经在简单解离气体模型下做过讨论。

②准平衡流区。考虑流场中有局部平衡存在, 但由于流场中热力学状态在空间上非均匀而有输运现象发生。对于高温气体反应流, 必需考虑各种反应物与产物组元的质量输运、动量输运、能量输运(包括内部运动能和化学能)以及辐射输运现象。基于非均匀气体的气体动理论和分子间相互作用势的知识, 人们可以预测高温下气体的各种输运系数, 已有的一些表格也已经为人们所公认和采用。

③非平衡流区。需要考虑有限的化学反应速率与分子能量交换的有限弛豫时间。划定非平衡流区域的主要条件是流动特征时间与气体内部物理与化学过程特征时间可比。在非平衡流区, 需要在原有的流体力学方程组之外, 耦合以气体内部动理学方程组。根据不同的实际问题, 要通过建立物理动理学和化学动理学模型, 才能求得真正反映实际的流场和气体动理学特性。因之往往由于反应动理学过程的差异使问题的本征性质有质的变化而形成反应流的不同学科分支特色。我们将按引言中所述, 结合高超声速气体力学的非平衡问题, 讨论其中的物理力学问题。

3 模型化与基本方程的结构

在高层大气中作高超声速飞行的飞行器, 其周围流场将处于非平衡流区域。设飞行器的

尺度为 10^1m , 飞行速度 $\sim 10\text{ km/s}$, 头激波后激波层的厚度约为 10^0m . 70 km 高空分子平均自由程约为 10^0mm , 故波后非平衡反应区尺度约为 10^{-1}m . 激波层厚度与反应区厚度可比, 流场具非平衡特征. 由于高的飞行速度, 气体的温度可以达到 10^4K , 平均冻结温度可达 $4 \times 10^4\text{K}$. 可以期望物理非平衡与化学非平衡处于相互耦合的状况. 而这种非平衡也将对输运过程起影响. 钱学森^[3]在其《物理力学讲义》中早就指出了这一特殊领域的特点, 并且说, 这样问题的解决“需要发展非均匀和起化学反应的气体运动论——这是一项很艰巨的工作”.

作为模型化处理, 可以近似认为在这一层内气体的平动自由度和转动自由度仍然可以达到很快的平衡. 已有的实验知识告诉我们, 平动和转动达到平衡只需要几次碰撞, 除了对于激波阵面附近的问题, 或者更高层大气的问题之外, 可以认为气体有统一的平动与转动温度. 振动自由度达到平衡是慢的. 但在几千度温度下振动过程的弛豫时间比化学反应的特征时间小得多. 可以认为化学反应过程当中振动自由度是随时能够达到平衡的. 我们知道, 振动特征温度 θ_v , 对于空气成分约为 $3 \times 10^3\text{K}$, 但弛豫时间随温度是以 $\exp(T^{-1/3})$ 变化. 化学反应的特征温度 θ_D 约为 $5 \times 10^4\text{K}$, 反应速率随温度是以 $\exp(-\theta_D/T)$ 变化的. 因此在高温下反应的特征时间将会超过振动弛豫时间而处于非平衡的化学情况之下. 按 Montroll 和 Shuler 的分析, 这一转变将在 T/θ_D 大于 5—10 之间发生. 这正是我们目前的情况. 严格说来, 此时振动自由度将不再能维持准平衡分布, 但作为近似仍然采用准平衡分布的说法, 而有独立的平衡温度 T_v .

在高温下气体将有离化. 由于电子的质量很小, 电子与原子、分子和离子等重粒子的动量与能量的交换是困难的, 因之电子将有与重粒子不同的平衡温度 T_e .

现在我们来讨论高温气体反应流的基本守恒定律的形式. 我们从微观量 ϕ , 在流体中的局部区域值满足的下列平均值方程开始:

$$\frac{\partial}{\partial t}(n_s \langle \phi_s \rangle) + \frac{\partial}{\partial x^j}(n_s \langle \phi_s v_s^j \rangle) = S(\langle \phi_s \rangle) \quad (1)$$

其中 n_s 为第 s 种粒子的数密度, ϕ_s 为 s 组元的物理量 ϕ , $\langle \rangle$ 表示局部区域求平均. 方程 (1) 及以下采取“取和约定”表示法, 凡在一项中有上标重复即表示对该上标求和. S 为产生项. v_s^j 为粒子的速度在 j 方向的分量. 当 $\phi = m_s$ 时得分组分质量守恒方程

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x^j}(\rho_s u_s^j + \rho_s V_s^j) = \dot{w}_s \quad (2)$$

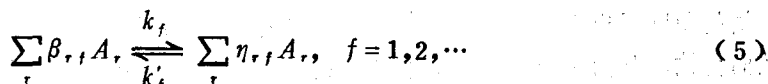
其中 $\rho_s = m_s n_s$, u_s^j 为质量平均速度, 有

$$u_s^j = \sum_i \rho_i u_s^j / \sum_i \rho_i \quad (3)$$

V_s^j 为 s 组元扩散速度, 有

$$V_s^j = \langle v_s^j - u_s^j \rangle = \langle v_s^j \rangle - u_s^j \quad (4)$$

\dot{w}_s 为反应流系统中组元 s 的生成速率, 显然它应当由反应动力学方程决定. 对于反应系统



有

$$\dot{w}_s = \sum_f \dot{w}_{s,f} = m_s \sum_f (\eta_{s,f} - \beta_{s,f}) \left(k_f \prod_r [n_r]^{\beta_{r,f}} - k'_f \prod_r [n_r]^{\eta_{r,f}} \right) \quad (6)$$

式(5)为化学反应式, $\beta_{r,f}$ 为第 f 个反应中第 r 种反应组元的当量系数, $\eta_{r,f}$ 为第 f 个反应中第 r 种产物的当量系数. k_f 为正向反应速率常数, k'_f 为逆向反应速率常数.

式(2)对下标 s 求和, 得总包质量守恒方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x^i} (\rho u_i) = 0 \quad (7)$$

令 $\phi_s = m_s v_s^i$, $j = 1, 2, 3$, 则有组元动量守恒方程

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_s u_0^i + \rho_s V_s^i) + \frac{\partial}{\partial x^j} (\rho_s u_0^i u_0^j) + \frac{\partial}{\partial x^j} (\rho_s u_0^i V_s^j + \rho_s u_0^j V_s^i) \\ + \frac{\partial p_s}{\partial x^i} - \frac{\partial \tau_s^{ij}}{\partial x^j} = \sum_r F_s^{ir} \quad (i = 1, 2, 3) \end{aligned} \quad (8)$$

式中 $p_s = \rho_s \langle c_s^2 \rangle / 3$, c_s 为无规则热运动速度, $c_s^i = v_s^i - u_0^i$ ($i = 1, 2, 3$). τ_s^{ij} 为粘性应力, 有 $\tau_s^{ij} = -[\rho_s \langle c_s^i c_s^j \rangle - \delta^{ij} p_s]$, δ^{ij} 为 Kronecker 符号. $F_{s,r}$ 为组元 s 与组元 r 的动量交换率, 这一项对有离子化情况是重要的, 因为电子需要比较长的时间才能与由重粒子交换得足够的动量.

$$F_s^{ir} = -n_r m_e \sum_r v_r^* (u_s^i - u_r^i) \quad (i = 1, 2, 3) \quad (9)$$

式(8)对下标 s 求和得总包动量守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u_0^i) + \frac{\partial}{\partial x^j} (\rho u_0^i u_0^j) + \frac{\partial p}{\partial x^i} - \frac{\partial \tau^{ij}}{\partial x^j} = 0 \quad (10)$$

其中 $p = \sum_s p_s$ 为总压强, $\tau^{ij} = \sum_s \tau_s^{ij}$ 为总包粘性应力. 取 $\phi_s = (m_s/2) v_s^i v_s^i + \epsilon_{r,s} + \epsilon_{v,s} + \epsilon_{e,s} + \epsilon_{e_0,s}$, 其中 $\epsilon_{r,s}$ 和 $\epsilon_{v,s}$ 为分子 s 的转动能和振动能, $\epsilon_{e,s}$ 为 s 分子的生成能. 于是有

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[\rho_s \left(\frac{1}{2} u_0^2 + \epsilon_s + \epsilon_{v,s} + \epsilon_{e_0,s} + u_0^i V_s^i \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x^j} \left[\rho_s u_0^i \left(\frac{1}{2} u_0^2 + \epsilon_s \right. \right. \\ \left. \left. + \epsilon_{v,s} \right) \right] + \frac{\partial q_s^i}{\partial x^i} + \frac{\partial}{\partial x^i} (u_0^i p_s) - \frac{\partial}{\partial x^i} (u_0^i \tau_s^{ij}) \\ = \sum_f \dot{w}_{s,f} \Delta c_{s,f} + \sum_r \rho_s (\dot{e}_s)_{r \rightarrow V}^{T-V} + \sum_r \rho_s (\dot{e}_{v,s})_{r \rightarrow V}^{T-V} + \sum_r \rho_s (\dot{e}_s)_{r \rightarrow T}^{T-T} \end{aligned} \quad (11)$$

其中 e_s 为单位质量的 s 组元平均平动能和转动能之和, $e_{v,s}$ 为单位质的 s 组元平均振动能, $e_{e_0,s}$ 为单位质量组元 s 的生成能. q_s^i 为热流率:

$$q_s^i = \rho_s V_s^i (e_s + e_{v,s} + e_{e_0,s}) \quad (12)$$

等式右方第一项是由于反应 f 生成 S 而赋予 s 组元的反应热. 通常还有另一种写法, 是在式(11)和式(12)中除了有平转能 e_s 及振动能 $e_{v,s}$ 之外, 不写 $e_{e_0,s}$, 此时右方第一项从热化学平衡的角度看也不能写. 但往往在讨论 q_s^i 的动理学理论中又要强加上一项化学能通过质量扩散而传输, 从而引起不必要的混乱. 式(11)右方的 $(\dot{e}_s)_{r \rightarrow V}^{T-V}$, $(\dot{e}_{v,s})_{r \rightarrow V}^{T-V}$ 及 $(\dot{e}_s)_{r \rightarrow T}^{T-T}$ 为 s 分子与 r 分子之间的平-振交换, r 分子与 s 分子的平-振交换及 r 分子与 s 分子的平-平交换的

能量交换率。最后一项关于电子来说是重要的, 有

$$(\dot{e}_e)_{r-T} = \frac{2\nu_{er}^*}{m_r} \left(\frac{3}{2} kT - \frac{3}{2} kT_e \right) + \nu_{er}^* (u_r^i - u_e^i) u_r^i \quad (13)$$

式 (11) 对 s 求和, 得总包能量守恒方程

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(\frac{1}{2} u_0^2 + e \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x^i} \left[\rho u_0^i \left(\frac{1}{2} u_0^2 + e \right) \right] \\ + \frac{\partial q^j}{\partial x^j} + \frac{\partial}{\partial x^i} (u_0^i p) - \frac{\partial}{\partial x^i} (u_0^i \tau^{ij}) = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

原则上可以把辐射项耦合到以上各守恒方程中去。这样我们将讨论辐射传输与辐射激发动力学。对于有反应的非平衡系统, 特别是如果考虑到激发与辐射跃迁过程的非平衡, 难度是相当大的。大多数情况下用辐射过程与其他物理和化学过程相对解耦的办法处理 (可参见 Park^[18] 的论文)。这些都超出了本文的范围不再多述。

4 通量流与输运系数

在构成基本方程的守恒方程的左边, 包含有若干通量流。具体说就是扩散速度 V_i^j , 粘性剪应力 τ^{ij} 及能量通量 q^j 。这些量可以通过气体动理论的理论来求得。在这方面可参阅 Hirschfelder 等人^[6] 的专著。

广义上, 扩散速率 V_i^j 的不可逆过程热力学的表达式表明, 它与浓度梯度、温度梯度和压力梯度有关^[3]。如果我们略去所谓温度扩散和压力扩散, 采用 Hirschfelder 的简单理论, 有

$$V_i^j = - \frac{1}{\gamma_s M_s} \left[\frac{\gamma_s^2 M_s (1 - M_s \gamma_s)}{\sum_{r \neq s} \gamma_r / \mathcal{D}_{sr}} \right] \frac{\partial}{\partial x^j} \left(\frac{\gamma_s}{\gamma_r} \right) \quad (15)$$

其中 γ_s 为组元 s 的克分子浓度, $\gamma_r = \sum_s \gamma_s$, M_s 为 s 组元的分子量。于是有效扩散系数

$$\mathcal{D}_{sr} = \frac{\gamma_s^2 M_s (1 - M_s \gamma_s)}{\sum_{r \neq s} \gamma_r / \mathcal{D}_{sr}}$$

而有

$$V_i^j = - \frac{1}{\gamma_s M_s} \mathcal{D}_{sr} \frac{\partial (\gamma_s / \gamma_r)}{\partial x^j} \quad (j = 1, 2, 3) \quad (16)$$

它呈 Fick 定律形式。对于双组元扩散系数, 有^[3]

$$\mathcal{D}_{sr} = 0.002628 \sqrt{T^3 (M_r + M_s) / M_r M_s} / p D_{sr}^2 \Omega_{sr}^{(1,1)} (T / \theta_{1sr}) \quad (17)$$

其中 D_{sr} , θ_{1sr} 各为林纳德-琼斯势中的分子间相互作用距离和相互作用特征温度, $\Omega_{sr}^{(1,1)}$ 为碰撞积分, 可以查表得到^[3]; \mathcal{D}_{sr} 的单位为 (cm^2/s) 。

对于粘性应力 τ^{ij} , 在偏离平衡不大时的纯组元情形有

$$\tau^{ij} = \mu_s \left(\frac{\partial u_s^i}{\partial x^j} + \frac{\partial u_s^j}{\partial x^i} \right) - \frac{2}{3} \mu_s \frac{\partial u_s^k}{\partial x^k} \delta^{ij} \quad (18)$$

式中 μ_s 为纯组元 s 的粘性系数。从严格的气体动理论, 有

$$\mu_s \times 10^7 = 266.93 \sqrt{M_s T / D_{s,s}^2 \Omega_s^{(2,2)}} (T/\theta_{1,s}) \quad (19)$$

其中 μ_s 的单位为 (g/cm·s), $\Omega^{(2,2)}$ 为一碰撞积分, 可以查表得到.

对于混合物, Buddenberg^[6,7] 推荐的简化一直被沿用:

$$\mu = \sum_s \left(\frac{\gamma_s}{\gamma_i} \right)^2 \left[\left(\frac{\gamma_s}{\gamma_i} \right)^2 \left(\frac{1}{\mu_s} \right) + 1.385 \sum_{r \neq s} \frac{\gamma_s \gamma_r}{\gamma_i^2} \frac{kT}{p m_s D_{s,r}} \right]^{-1} \quad (20)$$

式中 $D_{s,r}$ 为二组元扩散系数, 见式 (17). 更简单但仍有一定精度的是用^[8]

$$\mu = \sum_s \mu_s \left[1 + \sum_{r \neq s} G_{s,r} \left(\frac{\gamma_r}{\gamma_s} \right) \right]^{-1} \quad (21)$$

$$G_{s,r} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(1 + \frac{M_s}{M_r} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_s}{\mu_r} \right)^{1/2} \left(\frac{m_r}{m_s} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (22)$$

对于能量通量 q_s^i , 由于准平衡输运理论的基础玻耳兹曼方程不能把分子的内部运动与化学反应包括在内, 因此在推导通量的表达式时只能把平动能量通量给出严格的表示^[5]:

$$q_s^i = \frac{5}{2} kT n_s V_s^i - \lambda_s \frac{\partial T}{\partial x^i} - n_s kT \frac{1}{n_s m_s} D_s^T d_s^i \quad (23)$$

其中 D_s^T 为 s 组元的热扩散系数, d_s^i 为一矢量, 与浓度梯度和压力梯度有关. 最后如果略去热扩散的影响, 有

$$q_s^i = -\lambda_s \frac{\partial T}{\partial x^i} + \frac{5}{2} n_s kT V_s^i \quad (24)$$

推广到多自由度体系, 则有 Eucken 外推方法. 当分子内部运动与其平动无关联, 以及分子-分子碰撞足以使不同自由度能量分配均衡进行得很快这两个条件满足时, 可以把分子的内能看作相应于平动输运一样地进行. 这些条件显然对转动自由度合适. 此外对式 (24) 右边第二项则可以直接过渡到直接写成分子的焓通过扩散来输运. 于是式 (24) 的一个直觉推广是

$$q_s^i = -(\lambda_s^*) \frac{\partial T}{\partial x^i} - \lambda_{v,s} \frac{\partial T_v}{\partial x^i} + h_s \rho_s V_s^i \quad (25)$$

其中 h_s 为 s 组元的焓. 对 λ_s^* 有 Eucken 近似结果

$$\lambda_s^* = \frac{15}{4} \mu_s \frac{R}{M_s} \left(\frac{4}{15} \frac{c_s(T)}{R} + \frac{3}{5} \right) \quad (26)$$

其中 $c_s(T)$ 为转动平动定容比热, R 为气体常数.

式 (25) 中右方第二项是指振动能的输运. 从能量方程中可以推想, 当 T_v 到处均匀, 振动能输运的结果是通过振动-平动交换, 而这部分已经在能量方程的右方有体现. 真正要在传热中体现的应是振动-振动交换. 而这一交换过程是快过程. 通过平动将振动能带动如处理转动能迁移一样. 设 $c_{v,s}(T_v)$ 为 s 组元的振动比热, 则有

$$\lambda_{v,s} = \mu_s c_{v,s}(T_v) / M_s \quad (27)$$

式 (26) 与 (27) 只是对单组元说的. 对多组元系统建议只是对粘性系数使用式 (21) 和 (22) 的处理, 比热 $c(T)$ 和 $c_v(T_v)$ 则用各组元比热的求和.

式 (25) 右边最后一项是扩散流引起的热通量. V_s^i 可以表示成 Fick 定律的形式, 如

式 (15) 那样。在偏离平衡不太远, 或者局部平衡存在的情况下, 可以通过平衡常数将浓度梯度约化成温度梯度, 最后得到一个表观的、统一的热传导系数, 因此在使用已有的计算好的热传导系数表时, 要注意其含义, 以免计算重复。

5 动力学过程

在基本守恒方程右边出现的一些量, 对于问题有非常本质的意义。其一是物理动力学过程与流体运动相耦合的联接点。另一个是化学动力学过程与流体运动耦合的联接点。

对于物理动力学过程最重要的是分子的振动弛豫过程, 它反应在式 (11) 右边第二和第三项。目前对这两项经常使用的是弛豫方程的形式, 即

$$(e_{v,r})_t^{T-v} = [e_{v,r}(T) - e_{v,r}(T_v)] / \tau_{v,r} \quad (28)$$

而且经常认为 $\tau_{v,r}$ 是与 T_v 无关的一个弛豫时间常数。这一结果的出现从 Landau-Teller 理论的推导看得最清楚。之所以有这样的结果, 是由于采用了邻近能级跃迁的限制。而在真实分子中只有在温度不高的情况下才是合适的。分子的低振动能级谱性好, 在温度不高时碰撞接近于绝热近似情况保证了这一点。最后推导出振动弛豫时间表达式为

$$\tau_{v,r} = 1 / [n_r k_{1,0} (1 - \exp(-\theta_v/T))] \quad (29)$$

其中 n_r 为 r 种分子的浓度, $k_{1,0}$ 为 0—1 跃迁的速率系数。

最近 Lee^[9] 指出, 电子与分子之间的碰撞激发振动能, 也存在与 T_v 无关的 $\tau_{v,e}$ 。尽管由于电子有非常快的速度, 绝热近似不能满足, 但使用了 Keck 和 Carrier^[8] 的扩散近似方法, 可以证明有

$$\tau_{v,e} = 1 / [n_e (1 - \exp(-\theta_v/T_e))^2 \frac{1}{2} \int_0^{v_{max}} k_{0,v}^2(v) dv] \quad (30)$$

其中 $k_{0,v}$ 为 0→ v 跃迁的速率系数。尽管目前这样的 $\tau_{v,e}$ 还未能求出来, 但能量弛豫方程可以得到满足。

在绝热近似的假设之下 Landau-Teller 建立了 τ_v 的理论计算方法。后来 Millikan-White^[10] 加以系统化, 给出了一个有普适意义的经验公式, 简称 M-W 关联公式:

$$\lg(\rho \tau_v) = (5.0 \times 10^{-4}) \mu_0^{1/2} \theta_v^{4/3} (T^{-1/3} - 0.015 \mu_0^{1/4}) - 8.00 \quad (31)$$

上式中 ρ 的单位为 (atm), τ_v 的单位为 (s), μ_0 为二体碰撞的折合质量, 单位为 (g), θ_v 为振动特征温度。

现已发现 Landau-Teller 理论对于 $T/\theta_v > 5$ 的情况就开始变坏。高温下的 M-W 关联公式低估了 τ_v 的值。在高速碰撞下必定存在一个碰撞极限, 使单次碰撞就必定能激发振动。目前这个强碰撞激发截面还不为人所知。

与质量守恒方程相接的动力学过程表现在反应动力学速率表达式 (6) 上。化学动力学的作用主要体现在反应方程与速率系数上。众所周知, 象高温下氮氧系的反应动力学数据, 至今仍然得依靠实验测定。经几十年的努力, 所得到的数据经过多次评估^[11-13], 发现仍然存在着比较严重的缺点。一是精度不够, 二是温度范围太狭窄。目前的工程需要将考虑到高达 4×10^4 K 的温度, 而现有的实验都在 1×10^4 K 以下。实验工作相当难, 但也还是有希望的, 这里不再讨论。对比起平衡性质与输运性质来看, 非平衡领域中缺少的是从微观到宏观的理论研究, 这是最大的缺陷。这使我们没有足够的依据去预测或外推高温下的动力学过程数据。

化学动力学的经典理论已由 Fowler 与 Guggenheim^[14] 总结在他们的书里了。经典理论的基本假设是：分子解离反应的必要条件是二分子相对运动动能与分子内态能量之和超过解离能 ϵ_d 。经过统计计算，得到解离速率常数表达式

$$k_d = P z_0 \frac{1}{S_1} \left(\frac{\epsilon_d}{RT} \right)^S \exp\left(-\frac{\epsilon_d}{RT} \right) \quad (32)$$

其中 S 为可能参与贡献解离能量的二分子内部自由度的总个数， z_0 为碰撞频率， P 为取向因子。经典理论过去经常被用来归纳实验数据，但是只是利用其形式，并不是按原来的物理意义对其中各参量都赋以有真正意义的值，除了 ϵ_d 之外。

经典理论假设不管分子的内部运动能有多少，都是经过一次碰撞就可以解离，这不是完全符合事实的。但其真正的缺点是没有能够考虑化学反应发生时分子的内自由度并不是平衡的，也就是说没有考虑化学过程与内自由度激发过程二者均不平衡，而且相互耦合的情况。为了改正这一点，Jaffe^[15] 在原来经典理论的基础上作了内自由度局部平衡近似，而有

$$k_D(T, T_r, T_v) = \frac{1}{Q_v(T_v)} \sum_v \exp\left(-\frac{\epsilon_v}{kT_v} \right) \frac{1}{Q_r(T_r)} \cdot \sum_J (2J+1) \exp\left(-\frac{\epsilon_r(J)}{kT_r} \right) \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\pi\mu_0}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\epsilon_t}{kT} \right) \cdot \sigma_d(\epsilon_t, \epsilon_r, \epsilon_v) \epsilon_t d\epsilon_t \quad (33)$$

其中 Q 为配分函数，下标 t, r, v 分别为平动、转动和振动， μ_0 为二体碰撞折合质量， J 为转动量子数， ϵ 为分子能量， ϵ_t 为两分子相对运动能量。这一模型的困难在于不知道 σ_d 的具体形式，再者是未考虑碰过来的分子的内部运动的贡献。对于 σ_d ，例如可取简单形式

$$\sigma_d(\epsilon_t, \epsilon_r) = \begin{cases} 0, & \text{当 } \epsilon_t < \epsilon_d - \epsilon_r \text{ 时} \\ \sigma_0 \left(1 - \frac{\epsilon_d - \epsilon_r}{\epsilon_t} \right), & \text{当 } \epsilon_t \geq \epsilon_d - \epsilon_r \text{ 时} \end{cases} \quad (34)$$

长久以来人们普遍考虑的一个事实，就是把解离反应过程与振动能连续激发的过程如何联系起来。可以直觉想象解离就是把分子激发到解离限以上的连续谱状态上去。解离就是分子激发的一个直接结果。这样的理论渊源于 Montroll 与 Shuler^[16]。他们把这样的过程描述为一个由主方程组控制的模型

$$\frac{d\sigma_n}{dt} = \sum_{m=0}^N R_{n,m} \sigma_m \quad (n=0, 1, 2, \dots, N) \quad (35)$$

式中 σ_m 为第 m 个内态上分子的占位数分数， $R_{n,m}$ 为单位时间内由 m 态受激发而跃迁到 n 态的概率。分子跃迁到达 N 态则进入能量连续区而达到解离。很清楚，只要所有的 $R_{n,m}$ 为已知，则在给定的一个起始分布下其占位分布随时间的演化可以由主方程组(35)唯一确定。对于基态氮分子， $N=50$ 。对于基态氧分子， $N=36$ 。这是一个不小的数目。因此只有在简化的情况下才能求解。这种简化也是必然的，因为它毕竟有规律可循。从简谐振子模型开始经数十年的细致化，到目前为止仍然未能尽如人意。最近的工作可以举出 Carbonell 与 McCoy^[17]的近似。他们取振动能级间隔考虑到一次非谐性

$$\omega_{n,n-1} = \omega_e (1 - 2\chi_e n) \quad (36)$$

其中 ω_e 为振动能的光谱常数， χ_e 为非谐性因子， $\omega_{n,n-1}$ 为 $n \rightarrow n-1$ 跃迁的能级间距。仍然

只考虑近邻跃迁, 即只有 $R_{n, n-1}$ 有值:

$$R_{n, n-1} = R(T) \frac{n}{(1 - \omega_e n)} F(y_{n, n-1}), \quad n = 1, 2, \dots, N \quad (37)$$

其中 F 称为绝热性因子

$$F(y) = \frac{1}{2} \left[3 - \exp\left(-\frac{2}{3}y\right) \right] \exp\left(-\frac{2}{3}y\right) \quad (38)$$

而

$$y_{n, n-1} = g' (1 - 2\chi_e n) \quad (39)$$

$$g' = (1/2)^{3/2} (\theta' / T)^{1/2} \quad (40)$$

$$\theta' = 16\pi^4 \mu_0 l^2 v^2 / k \quad (41)$$

其中 μ_0 为折合质量, $v = \omega_e / 2\pi$, l 为分子相相互作用力程, θ' 为相互作用特征温度. $R(T)$ 可以在 $n=1$ 的条件下对比于振动弛豫时间而得到. 即这里的 $R_{1,0}$ 就是式(29)的 $k_{1,0}$. 以振动弛豫时间的实验以及分子间相互作用势的知识出发, 则主方程中的系数完全确定. 给定一初始分布, 求主方程的解, 实际上是由初始分布可以尽快地达到一个和温浴分布相对应的准平衡分布, 最后进入到稳恒的分解, 求得解离速率常数. 这样做的结果表明: ① 振动能级上的分布是偏离玻耳兹曼分布的, 特别是近解离限附近的高能级处, 受到解离的影响, 其占位数分数低于玻耳兹曼分布; ② 得到由振动弛豫和分子参量所决定的速率常数, 对氮、氧、氢、氟、氯、溴、碘七种物质在氩气中的解离速率常数实测值大致相符.

如果 Montroll 与 Shuler 的理论进一步发展得到成功的话, 那将对反应动力学与反应流方程的基本结构产生巨大影响. 这一理论的优点在于不需要再区别物理动力学与化学动力学这两支出于不同来源的学科, 而把具有不同振动能级的分子直接看作不同的组元进入守恒方程中去. 更希望达到主方程中的 $R_{n,m}$ 跃迁概率建立在真正的微观原子分子参量的基础上, 或许用少量的实验即可推广到高温非平衡区中去.

最后我们介绍一个半经验模型, 它比较简单又能部分地各自反映经典理论与 Montroll-Shuler 理论的要点. Park^[18] 认为采用 Montroll-Shuler 的结果, 认为低于解离能限以下的一个 kT_i 的能量范围内, 分子的占位数分数为零. 又采用经典理论的说法, 认为在此以下的分布为玻耳兹曼分布, 但是平衡温度 T_v 取非平衡过程的实际值. 于是按经典理论框架有

$$k_d(T_i, T_v) = AT_i^2 \exp\left(-\frac{\epsilon_d}{kT_v} + \frac{T_i}{T_v} - 1\right) \quad (42)$$

的表示式. 实际上是两种理论中的一个内插.

6 结束语

有了从微观到宏观的这一套方法, 高温气体反应流的基本框架是完备的, 可以使用于处理实际问题. 在两个方面还存在问题. 一个是对于内态分布不平衡和有化学反应相耦合条件下的输运问题还未解决. 另一个是有物理非平衡的化学动力学, 或者是从微观分子参量来预估这些动力学参量的理论方法还比较原始, 不能定量使用, 还要在一定程度上依赖实验.

参 考 文 献

- 1 Tsien H S (钱学森). *J. Amer. Rocket Soc.*, **23** (1953) : 14
- 2 —, Notes on Physical Mechanics. Daniel & Florence Guggenheim Jet Propulsion Center, CIT (1954)
- 3 钱学森. 物理力学讲义. 科学出版社 (1962)
- 4 Lighthill J M. *J. F. M.*, **2** (1957) : 1
- 5 Hirschfelder J O, Curtiss C F, Bird R B. *Molecular Theory of Gases and Liquids* (1954)
- 6 Buddenberg J W, Wilke C R. *Ind. Eng. Chem.*, **41** (1949) : 1345
- 7 Wilke C R. *J. Chem. Phys.*, **18** (1950) : 517
- 8 Keck J C, Carrier G. *ibid.*, **43** (1965) : 2284
- 9 Lee J H. *Prog. in Astron. and Aeron.*, **103** (1986) : 3
- 10 Millikan R C, White D R. *J. Chem. Phys.*, **39** (1963) : 3209
- 11 Wray K L. ARS Preprint 1975-61
- 12 Bortner M H. NBS Tech Note 484 (1969)
- 13 Baulch D L, Drysdale D D, Horne D G. *Evaluate Kinetic Data for High Temperature Reaction*, Vol.2. Butterworth, London (1973)
- 14 Fowler R, Guggenheim E A. *Statistical Thermodynamics*, Univ. Press, Cambridge (1956)
- 15 Jaffe R L. *Prog. in Astron. and Aeron.*, **103**: (1986) 478
- 16 Montroll E W, Shuler K E. *J. Chem. Phys.*, **26** (1957) : 454
- 17 Carbonell R G, McCoy B J. *ibid.*, **66** (1977)
- 18 Park C. AIAA Paper 85-0247 (1985)
- 19 —, AIAA Paper 84-0306 (1984)

SOME ASPECTS OF HIGH TEMPERATURE REACTING GAS FLOW IN PHYSICAL MECHANICS

Cui Ji-ping

Institute of Mechanics, Academia Sinica

Abstract The basic conservation equations for nonequilibrium high temperature reacting flow are derived from the gas kinetic theory. In the nonequilibrium region, the meaning of the fluxes contained in these equations is discussed. The expressions of the transport coefficients based on a microscopic approach are given. The microscopic theories of some physical and chemical kinetic processes are described, and the difficulties of these theories in the nonequilibrium region are discussed.

Keywords *high temperature gas; reacting flow; nonequilibrium flow; physical kinetics; chemical kinetics*