

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. Л. Бычков, А. В. Елецкий, О механизмах теплопроводности неравновесного молекулярного газа, *ТВТ*, 1977, том 15, выпуск 6, 1173–1177

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 34.239.153.44

6 ноября 2024 г., 08:33:51



УДК 536.23

О МЕХАНИЗМАХ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НЕРАВНОВЕСНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ГАЗА

Бычков В. Л., Елецкий А. В.

Оценивается поправка к коэффициенту теплопроводности неравновесного молекулярного газа с большим отрывом колебательной температуры от поступательной. Поправка обусловлена резкой температурной зависимостью константы скорости колебательной релаксации молекул, а также температурной зависимостью неравновесной функции распределения молекул по колебательным состояниям. Поскольку колебательная релаксация приводит к локальному нагреву газа, наличие резкой температурной зависимости константы этого процесса приводит к появлению теплового потока, увеличивающего градиент температуры. Показано, что рассматриваемый эффект уменьшает величину коэффициента теплопроводности, причем значение поправки определяется сортом газа и значениями колебательной и поступательной температур.

1. Неравновесное состояние молекулярного газа с большим отрывом колебательной температуры от поступательной является в последнее время предметом детального исследования [1–3]. Это вызвано тем, что такое состояние сравнительно легко образуется в газовом разряде [4], химически реагирующей смеси [5], газодинамическом сопле [6] и т. д. и определяет практическую применимость указанных устройств. В данной работе обращается внимание на тот факт, что наличие резкой температурной зависимости константы скорости колебательной релаксации молекул приводит к дополнительному механизму переноса тепла в газе с большим отрывом колебательной температуры от поступательной. Оценены соответствующие этому эффекту поправки к коэффициенту теплопроводности.

Рассмотрим качественно эффекты, определяющие значение коэффициента теплопроводности в неравновесном газе, состоящем из двухатомных молекул. Будем считать, что в рассматриваемом объеме газа величина колебательной температуры газа постоянна (физически это связано с наличием быстрого VV -обмена колебательной энергией при столкновениях молекул) и что в рассматриваемом объеме имеется градиент поступательной температуры, абсолютная величина которого достаточно мала

$$|\partial \ln T / \partial \ln x| \ll 1, \quad (1)$$

где ось x совпадает с направлением градиента температуры.

В отличие от традиционного подхода к оценке коэффициента теплопроводности молекулярного газа с учетом внутренних степеней свободы молекулы [7] в рассматриваемых условиях колебательная степень свободы молекулы не находится в локальном термодинамическом равновесии с поступательной и вращательной степенями свободы. Это обусловлено малой интенсивностью обмена энергией между указанными степенями свободы или, иначе, малым значением вероятности VT -релаксации молекулы при газокинетическом столкновении. В этом случае к потоку тепла q_m , отвечающему переносу тепла из горячей области в холодную за счет диффузии молекул, добавляется поток тепла, обусловленный температурной зависи-

мостью константы скорости VT -релаксации молекулы. Именно, колебательно возбужденные молекулы, попавшие из более нагретой области в более холодную, имеют меньшую вероятность VT -релаксации, чем молекулы, которые пришли из более холодной области пространства в более теплую. В результате возникает дополнительный механизм переноса тепла в направлении возрастания температуры, т.е. указанный эффект приводит к отрицательной добавке к коэффициенту теплопроводности молекулярного газа.

2. Для корректного вычисления коэффициента теплопроводности с учетом указанного эффекта необходимо решать систему кинетических уравнений Больцмана для колебательно возбужденных молекул на всех уровнях. Однако такая задача наталкивается на непреодолимые математические трудности [8]. Отметим также, что такой последовательный подход является, по-видимому, неоправданным превышением точности, ибо имеющаяся информация о константах VT -релаксации для высоковозбужденных колебательных состояний молекул крайне неполна и обладает большой относительной погрешностью [4]. В силу этого ограничимся оценкой порядка величины поправки к коэффициенту теплопроводности, обусловленной наличием VT -релаксации в неравновесном молекулярном газе.

Поток тепла q , вызванный наличием малого градиента поступательной температуры в газе двухатомных молекул, дается соотношением

$$q = q_{\text{пост}} + q_{\text{вн}} + q_{\text{VT}}, \quad (2)$$

где $q_{\text{пост}}$ — поток тепла, связанный с переносом поступательной энергии молекулы; $q_{\text{вн}}$ — поток тепла, связанный с переносом внутренней энергии, сосредоточенной во вращательной степени свободы молекулы и находящейся в равновесии с поступательной энергией; q_{VT} — поток тепла, обусловленный температурной зависимостью констант скорости VT -релаксации молекулы. Последний поток и является предметом рассмотрения.

Введем нормированную на полное число частиц функцию распределения молекул по колебательным состояниям f_n . При записи потока тепла, обусловленного разностью энергий, выделяющихся в результате релаксации молекул в «холодной» и «нагретой» областях, воспользуемся подходом Эйнена [7], согласно которому этот поток выражается через коэффициент диффузии молекул D . Выделим в газе плоский слой, толщина которого равна средней длине свободного пробега молекулы, а ориентация такова, что ограничивающие его плоскости перпендикулярны направлению градиента температуры. В этом случае поток тепла, возникающий из-за разности констант VT -релаксации в «холодной» и «горячей» областях, записывается в виде

$$q = \sum_n \left[\frac{v^{(1)}}{3} f_n^{(1)}(T_1) h\omega_n P_{n,n-1}(T_1 + \Delta T) + h\omega_n \frac{v^{(2)}}{3} f_n^{(2)}(T_1 + \Delta T) P_{n,n-1}(T_1) \right]. \quad (3)$$

Здесь $h\omega_n$ — энергия n -го колебательного кванта, индексы (1) и (2) относятся к холодной и горячей плоскостям; $v^{1,2}$ — средняя хаотическая скорость молекул в этих плоскостях; $P_{n,n-1}$ — вероятность VT -релаксации молекулы, находящейся на n -м колебательном уровне, за одно газокинетическое соударение при данной температуре. Первое слагаемое в правой части (3) представляет собой элементарное выражение для потока тепла, возникающего в результате колебательной релаксации молекул, пролетевших выделенный слой газа из «холодной» области с температурой T_1 в «горячую» область с температурой $T_1 + \Delta T$ ($f_n^{(1)}(T_1)v^{(1)}/3$ — поток таких

молекул, имеющих колебательное квантовое число n). Второе слагаемое — соответствующий поток тепла за счет движения молекул в противоположном направлении. Искомый поток равен разности выписанных слагаемых, которая связана, во-первых, с наличием резкой температурной зависимости вероятности $P_{n, n-1}(T)$, а с другой стороны, с температурной зависимостью функции распределения молекул по колебательным состояниям $f_n(T, T)$ [1, 8]. Воспользуемся тем, что относительное изменение температуры газа на длине свободного пробега мало (1), и разложим выражение (3) в ряд по степеням λ . Учитывая только резкие температурные зависимости функций f_n и $P_{n, n-1}$ и ограничиваясь первым членом разложения, получим

$$\frac{\bar{v}\lambda}{3} \sum_n \hbar\omega_n \left[f_n(T) \frac{\partial P_{n, n-1}(T)}{\partial T} + P_{n, n-1}(T) \frac{\partial f_n(T)}{\partial T} \right] \frac{\partial T}{\partial x} = \kappa \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (4)$$

Выражение (4) является исходным при оценке той части коэффициента теплопроводности, которая обусловлена VT -релаксацией молекул. Как обычно, коэффициент теплопроводности κ равен множителю, стоящему перед градиентом температуры.

3. Как видно из (4), искомая поправка к коэффициенту теплопроводности обусловлена резкими температурными зависимостями константы скорости VT -релаксации молекул и функции распределения f_n молекул по колебательным состояниям. Необходимые для оценки рассматриваемого эффекта температурные зависимости величины $P_{n, n-1}$ для $n > 1$ для большинства молекул практически не известны. Однако измерения зависимости $P_{n, n-1}(n)$, выполненные недавно для молекулы CO при комнатных температурах, показывают, что эта зависимость достаточно хорошо описывается формулой Ландау — Теллера [10, 11] с учетом того, что в силу ангармонизма молекулярных колебаний величина колебательного кванта линейно убывает с ростом его номера. Учитывая сказанное, представим выражение для вероятности VT -релаксации n -го колебательного состояния в виде

$$P_{n, n-1} = (n+1) P_{10} \exp[-3\chi(1-nx_e)^{2/3} + 3\chi], \quad (5)$$

$\chi = (\pi^2 \mu \omega^2 / 2\alpha^2 T)^{1/2}$ — параметр Ландау — Теллера; ω — величина первого колебательного кванта молекулы; α — радиус действия межмолекулярных сил, приводящихся к колебательной релаксации; P_{10} — вероятность VT -релаксации молекул в первом возбужденном состоянии; x_e — постоянная ангармонизма молекулярных колебаний. Как видно, в случае отсутствия ангармонизма зависимость $P(n)$ соответствует формуле Ландау — Теллера; в реальном случае эта зависимость значительно резче возрастает с ростом n .

Более сложным является вопрос о функции распределения молекул по колебательным состояниям в случае, когда колебательная энергия газа значительно превышает равновесное значение. Как известно [1, 8, 12] в силу ангармонизма молекулярных колебаний указанная функция распределения падает с ростом n существенно слабее, чем функция Больцмана. Из (5) следует, что вероятность VT -релаксации резко возрастает с ростом n , и поэтому основной вклад в сумму (4) могут давать состояния с большими n . Таким образом, результат оценки (4) будет чувствителен к виду функции распределения молекул по колебательным состояниям при больших значениях n . Поскольку именно в этой области функция распределения известна с наибольшей неопределенностью, наша оценка не может претендовать на точность и служит лишь для иллюстрации обсуждаемого механизма теплопроводности.

В соответствии с результатами теоретических работ последних лет будем использовать следующий вид функции распределения молекул:

$$f_{n < n^*} = f_0 \exp \left\{ -n \left[\frac{\hbar \omega}{T_v} - \frac{\hbar \omega x_e}{T} (n-1) \right] \right\},$$

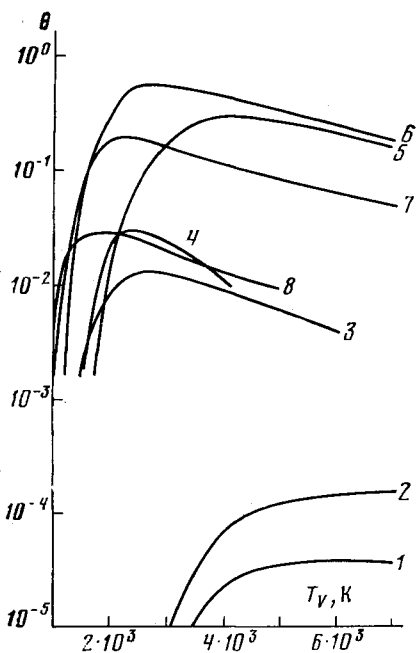
$$f_{n > n^*} = f_0 \exp \left\{ -n^* \left[\frac{\hbar \omega}{T_v} - \frac{\hbar \omega x_e}{T} (n^*-1) \right] - \frac{1}{2} \right\} \frac{n^* (1-nx_e)}{n (1-n^*x_e)}, \quad (6)$$

$$n^* = \frac{T}{T_v 2x_e} + \frac{1}{2},$$

где T_v — колебательная температура газа, определяемая, как обычно, выражением $f_1/f_0 = \exp(-\hbar\omega/T_v)$; n^* — номер колебательного кванта, ниже которого справедливо распределение Тринора [12], а выше которого распределение определяется совместным влиянием процессов VV -обмена и VT -релаксации.

4. Как видно из выражений (5) и (6), в рассматриваемых условиях резкими температурными зависимостями характеризуются функции $P_{n, n-1}$ и f_n . При этом направление теплового потока, обусловленного двумя этими зависимостями, в случае большой величины отношения T_v/T может оказаться различным. В самом деле, поток тепла связанный с растущей температурной зависимостью $P_{n, n-1}(T)$, направлен в сторону возрастания температуры газа, так что соответствующая поправка к коэффициенту молекулярной теплопроводности отрицательна. Направление потока тепла, связанного с температурной зависимостью функции распределения f_n , зависит от величины отношения T_v/T и от номера n . При малых $n < n^*$ $\partial f_n / \partial T > 0$, при $n > n^*$ $\partial f_n / \partial T < 0$. Поэтому в случае, если основной вклад во вторую сумму в (4) дают большие n , то две суммы в этом выражении имеют разные знаки. Однако численные расчеты показывают, что во всех рассматриваемых случаях первая сумма в (4) преобладает над второй.

Результаты численного расчета безразмерной поправки к коэффициенту теплопроводности: 1 — CO, $T = 500$ K; 2 — N₂, 500 K; 3 — O₂, 200 K; 4 — H_{2n}, 300 K; 5 — H_{2n}, 500 K; 6 — H_{2p}, 200 K; 7 — H_{2p}, 300 K; 8 — H_{2p}, 500 K



На рисунке представлены результаты численного расчета безразмерной поправки к коэффициенту теплопроводности, определяемой выражением

$$\theta = \kappa_v / \kappa_0, \quad (7)$$

где κ_v определяется соотношением (4); κ_0 — молекулярная теплопроводность равновесного газа при заданной газовой температуре. В соответствии с выражением (2) коэффициент теплопроводности неравновесного молекулярного газа представлен в виде

$$\kappa = \kappa_0 (1 - \theta). \quad (8)$$

Как видно из рисунка, при достаточно малых значениях колебательной температуры $T_v < 10^3$ K искомая величина добавки к коэффициенту тепло-

проводности становится пренебрежимо малой. Это означает, что в предельном случае равновесного молекулярного газа, колебательная и поступательная температуры которого равны и близки к комнатной, полученный результат переходит в известное выражение (2) для равновесного газа [7, 9].

T, K	H _{2n}		H _{2p}		O ₂		N ₂		CO	
	χ	P ₁₀	χ	P ₁₀	χ	P ₁₀	χ	P ₁₀	χ	P ₁₀
200	5,1	6,4·10 ⁻⁸	5,1	6,35·10 ⁻⁸	6,5	3,3·10 ⁻⁹	4,7	6·10 ⁻¹²	4,7	7,7·10 ⁻¹²
300	5,4	2,1·10 ⁻⁷	5,4	2,1·10 ⁻⁷	4,8	2,5·10 ⁻⁸	5,2	7,7·10 ⁻¹¹	4,8	8,7·10 ⁻¹¹
500	5,0	1,9·10 ⁻⁶	5,1	1,9·10 ⁻⁶	4,6	4,7·10 ⁻⁷	4,6	2,9·10 ⁻⁹	4,1	3,6·10 ⁻⁹

Использованные для расчетов значения P_{10} и χ восстановлены из измерений [13–15] и представлены в таблице. Видно, что наибольшая величина поправки к коэффициенту теплопроводности соответствует молекулярному водороду, имеющему относительно высокое значение константы VT-релаксации.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова

Поступила в редакцию
19 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Ф. Гордиец и др. ЖЭТФ, 65, 844, 1973; ПМТФ, 3, 13, 1974.
2. Н. Г. Басов и др. ЖЭТФ, 65, 1838, 1973.
3. А. В. Елецкий, А. Н. Старостин. Физика плазмы, 1, 684, 1975; 2, 1976.
4. А. В. Елецкий, Л. А. Палкина, Б. М. Смирнов. Явления переноса в слабоионизированной плазме. Атомиздат, 1975.
5. А. В. Елецкий. В сб. Химия плазмы (под ред. Б. М. Смирнова), вып. 1. Атомиздат, 1974.
6. В. К. Конюхов, А. М. Прохоров. Письма в ЖЭТФ, 3, 436, 1966.
7. Е. Мейзон. В сб. Кинетические процессы в газах и плазме (пер. с англ.). Атомиздат, 1972, стр. 52.
8. С. А. Brau. Physica, 58, 533, 1972.
9. Д. Гирифельдер, Ч. Кертис, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. ИЛ, 1960.
10. R. H. Schwartz, Z. I. Slawsky, K. F. Herzfeld. J. Chem. Phys., 20, 1591, 1952.
11. Е. П. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осинов. Релаксационные процессы в ударных волнах. Физматгиз, 1965.
12. С. Е. Treanor, J. W. Rich, R. J. Rehm. J. Chem. Phys., 48, 1798, 1968.
13. J. Lukasik, J. Ducuing. Chem. Phys., Lett., 27, 203, 1974.
14. M. Audibert et al. Chem. Phys. Lett., 31, 232, 1975.
15. Н. К. Shin. J. Chem. Phys., 57, 1363, 1972.