



сообщения
Объединенного
Института
Ядерных
Исследований
Дубна

3256/82

19/7-82

P5-82-293

В.С.Рогов, П.Д.Ширков

КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗОВ

1982

В различных задачах газовой динамики, магнитной газовой динамики, радиационной газовой динамики приходится использовать такие величины, как коэффициенты переноса. Экспериментальное определение коэффициента теплопроводности сложно и часто невозможно, а его теоретический расчет связан со многими трудностями /1,2/.

Рассмотрим газовую смесь, состоящую из s компонент, которые могут реагировать друг с другом. Тогда в отсутствие градиентов давления и внешних сил, пренебрегая термодиффузией, можно записать тепловой поток в виде /1,2/.

$$\bar{q} = -\lambda_f \overline{\text{grad}} T + \sum_{j=1}^s n_j \bar{w}_j \quad (I)$$

где λ_f - коэффициент "замороженной" теплопроводности газовой смеси, которую она имела бы, если бы в ней не происходили химические реакции; n_j - энтальпия на частицу; \bar{w}_j - вектор потока частиц сорта j , который может быть явно выражен через градиенты концентраций компонент и коэффициенты диффузии многокомпонентной смеси /3/:

$$\bar{w}_j = \frac{n^2}{\rho} \sum_{i=1}^s D_{ji} m_i \overline{\text{grad}} x_i, \quad j = 1, \dots, s.$$

Здесь n - число частиц смеси в единице объема, ρ - плотность смеси, D_{ij} - коэффициент диффузии многокомпонентной смеси /4/, m_i - масса частицы сорта i , x_i - ее удельная концентрация ($x_i = n_i/n$, n_i - число частиц сорта i в единице объема). Подставляя это выражение в соотношение (I), получим

$$\bar{q} = - \left[\lambda_f + \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^s \frac{n^2}{\rho} D_{ij} m_j H_i \frac{dx_j}{dT} \right] \overline{\text{grad}} T = -[\lambda_f + \lambda_R] \overline{\text{grad}} T. \quad (2)$$

Величина в скобках может рассматриваться как эффективный коэффициент теплопроводности, состоящий из двух частей: λ_f , учитывающей теплопроводность за счет соударения частиц, и λ_R , учиты-

ващей теплопроводности за счет химических реакций. Большие трудности при вычислении коэффициента теплопроводности связаны с расчетом ее диффузионной составляющей λ_R .

Из соотношения (2) видно, что для вычисления теплопроводности λ_R смеси газов необходимо знать производные $\frac{dx_i}{dT}$, $i=1, \dots, S$. Эти величины должны вычисляться при постоянном давлении в условиях равновесия. Кроме того, градиенты концентраций должны быть такими, чтобы в газе отсутствовали общие потоки для атомных составляющих.

В настоящей работе величины $\frac{dx_i}{dT}$ вычисляются непосредственно из системы балансных уравнений сохранения массовых долей соответствующих элементов и уравнений равновесия химических реакций^{/5/} при условии, что массовые доли каждой атомной составляющей остаются постоянными. Такой подход отличается от метода, использованного в^{/1,6/}, где $\frac{dx_i}{dT}$ выражаются сначала через \bar{w}_i из соответствующей системы уравнений диффузии и полученные выражения подставляются затем в уравнения реакций, которые разрешаются относительно \bar{w}_i . В этом случае объем вычислений достаточно велик^{/7/}, и на практике вместо формул работ^{/1,6/} пытаются использовать упрощенные аддитивные выражения для расчета λ_R (см., например,^{/8/}). Кроме того, учет новых реакций в подходе^{/1,6/} приводит к росту порядка соответствующих детерминантов, через которые выражается ответ.

Выражение для коэффициента теплопроводности, требующее меньшего количества вычислений, удается получить, используя балансные уравнения.

Пусть в смеси, состоящей из S компонент, содержатся атомы нескольких сортов, которые пронумеруем от 1 до r ($r \leq S$); остальные $S-r$ компонент записываются с помощью химических формул через первые r компонент. Тогда состав среды, находящейся в локальном термодинамическом равновесии, определяется из системы уравнений химического равновесия^{/5/}

$$x_j = C_j \prod_{k=1}^r n^{a_{kj}-1} x_k^{a_{kj}}, \quad j=1, \dots, S; \quad (3, a)$$

уравнений сохранения массовой доли каждого элемента

$$\sum_{j=1}^S a_{ij} x_j = \frac{\alpha_i}{\sum_{l=1}^r \alpha_l m_l} \frac{\rho}{n}, \quad i=1, \dots, r, \quad (3, b)$$

$$\sum_{j=1}^S x_j = 1. \quad (3, b)$$

Здесь a_{ij} - число атомов i -того элемента, входящих в молекулу j -того сорта, α_i - массовая доля частиц сорта i в смеси; C_j - константы реакций, являющиеся функциями температуры и зависящие от отношения статистических сумм соответствующих элементов.

Предположим, что газ находится в стационарных условиях без источников или стоков массы. Тогда общий поток частиц, содержащих атом i -того сорта должен равняться нулю:

$$\bar{w}_i + \sum_{j=r+1}^S a_{ij} \bar{w}_j = 0, \quad i=1, \dots, r.$$

Выражая отсюда поток частиц i -того сорта ($i=1, \dots, r$) и подставляя его в (1), получим

$$\lambda_R \text{ grad } T = \sum_{j=r+1}^S \Delta H_j \bar{w}_j,$$

где $\Delta H_j = \sum_{i=1}^r a_{ij} H_i - H_j$ - энергия разрыва химической связи в j -той частице, $j = r+1, \dots, S$.

Теперь, учитывая соотношение (2), получим

$$\lambda_R = \frac{n^2}{\rho} \sum_{j=1}^S \Delta H_j \sum_{i=1}^r D_{ij} m_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial T} \right)_p.$$

Как уже отмечалось выше, нам потребуется вычислять производные $\left(\frac{\partial x_i}{\partial T} \right)_p$. Заметим, кроме того, что в данной работе (в отличие от работ^{/1,6/}) все термодинамические величины рассматриваются как функции параметров температуры T и плотности ρ . Тогда для любой термодинамической функции справедливо выражение

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial f}{\partial T} - \frac{\partial f}{\partial \rho} \frac{\frac{n}{T} + \frac{\partial n}{\partial T}}{\frac{\partial n}{\partial \rho}},$$

являющееся следствием соотношения $p=nkT$, где k - константа Больцмана. В частности, имеем

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_p = -\frac{n}{T}. \quad (4)$$

Перейдем теперь к вычислению величин $(\frac{\partial x_i}{\partial T})_P$. Для этого воспользуемся системой (3, а-в). Учитывая равенство (4), а также, что $n_i = x_i n$, а $\rho = \sum_{j=1}^s m_j n_j$, продифференцируем указанные уравнения. При этом из соотношений (3, а) мы получим выражения $(\frac{\partial x_i}{\partial T})_P$, $i=r+1, \dots, s$ как линейные комбинации $(\frac{\partial x_i}{\partial T})_P$, $i=1, \dots, r$. Теперь, подставив их в продифференцированные уравнения (3, б, в), мы получим систему линейных уравнений $(r+1)$ -го порядка с r неизвестными: $(\frac{\partial x_i}{\partial T})_P$, $i=1, \dots, r$. Учитывая, что первые r из них являются линейно-зависимыми, исключим одно из них (например, последнее).

Таким образом, для нахождения $(\frac{\partial x_i}{\partial T})_P$, $i=1, \dots, r$, нам необходимо решить линейную систему порядка r (по числу атомов, из которых состоят все компоненты смеси):

$$A\bar{z} = \bar{b}, \quad (5)$$

где $\bar{z} = (z_1, \dots, z_r)$, $z_i = (\frac{\partial x_i}{\partial T})_P \frac{n}{n_i} - \frac{1}{T}$, $i=1, \dots, r$;

$$\bar{b} = (b_1, \dots, b_r), \quad b_i = - \sum_{j=r+1}^s (a_{ij} - \frac{\alpha_i m_j}{\sum_{\ell=1}^r \alpha_\ell m_\ell}) n_j \frac{\partial \ln c_j}{\partial T}, \quad i=1, \dots, r-1;$$

$$b_r = - \frac{\sum_{\ell=1}^r \alpha_\ell m_\ell}{\rho T} \left\{ n + \sum_{j=r+1}^s n_j T \frac{\partial \ln c_j}{\partial T} \right\}.$$

Матрица A является квадратной, и ее коэффициенты определяются как

$$A_{i\ell} = \sum_{j=1}^s (a_{ij} - \frac{\alpha_i m_j}{\sum_{\ell=1}^r \alpha_\ell m_\ell}) n_j a_{\ell j}, \quad i=1, \dots, r-1; \quad \ell=1, \dots, r;$$

$$A_{r\ell} = \alpha_\ell, \quad \ell=1, \dots, r.$$

Так, для смеси, состоящей из азота и кислорода, порядок матрицы A будет равен 2, хотя эта смесь может содержать гораздо больше компонент.

С учетом дифференцирования соотношений (3а) окончательно получим:

$$\lambda_R = \frac{n}{\rho T} \sum_{j=r+1}^s \Delta H_j \sum_{i=1}^s D_{ij} m_i n_i \left\{ 1 + T \frac{\partial \ln c_j}{\partial T} + T \sum_{\ell=1}^r a_{\ell j} \left[\left(\frac{\partial x_\ell}{\partial T} \right)_P \frac{n}{n_\ell} - \frac{1}{T} \right] \right\} \quad (6)$$

Основным достоинством данного подхода является то, что для определения реактивного коэффициента теплопроводности приходится ре-

шать линейную систему, порядок которой равен числу атомов, из которых состоят все остальные компоненты смеси (а их меньше, чем независимых реакций^{/I/}). При этом, например, учет реакций однократной ионизации всех компонент среды, сделанный в рамках нашего подхода, потребует добавления к системе лишь одного уравнения, а конечный вид коэффициента при этом не изменится. Для приведенной выше азотно-кислородной смеси матрица A с учетом реакций ионизации будет иметь порядок, равный 3, а в рамках работы^{/I/} порядок соответствующей матрицы будет, по крайней мере, не менее 6^{/7/}.

В заключение приведем несколько примеров.

I. Рассмотрим реакцию $B \rightleftharpoons kA$. Для нее с учетом (5), (6) имеем

$$\lambda_R = \frac{m_A^2 \Delta H}{\rho^2 T} D_{A,B} n_A n_B \left\{ (k-1) - T \frac{\partial \ln c_B}{\partial T} \right\}. \quad (7)$$

Сравнивая (7) с результатом работы^{/I/}, легко видим, что величина

$$\lambda_R^{[1]} / \lambda_R = \frac{\Delta H}{kT \left[(k-1) - T \frac{\partial \ln c_B}{\partial T} \right]}$$

в области температур, существенно меньших энергий диссоциации молекулы B , равна 1.

2. Для реакции диссоциации $AB \rightleftharpoons A+B$ коэффициент реактивной теплопроводности равен

$$\lambda_R = \frac{m_A m_B \Delta H}{\rho^2 T} n_A n_{AB} \left\{ 1 - T \frac{\partial \ln c_{AB}}{\partial T} \right\} \left\{ D_{A,AB} \frac{m_{AB}}{2m_B} + D_{B,AB} \frac{m_{AB}}{2m_A} \right\}.$$

Литература

1. Butler N., Brokaw R., J. Chem. Phys., v.26, N6, 1636-1643 (1957).
2. Devoto R.S., J. Phys. Fl., v.9, N6, 1230-1241 (1960).
3. Hirschfelder J.O., Rep. WIS-ONR-18., Univ. Wisconsin, Feb, 6, 1956.
4. Hirschfelder J.O., Curties C.F., Bird R.B., Molecular theory of gases and liquids, N.Y., 1954.
5. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.А. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. Физматгиз, М., 1963.
6. Brokaw R.S., J. Chem. Phys., v.32, N4, 1005-1006 (1960).
7. Казейкин С.Н. Препринт ИИМ, № 108, 1978.
8. Пэн Цай-Чэн, Пиндрох Д. ВРТ, № 12, 1962.

Рукопись поступила в издательский отдел
19 апреля 1982 года.