

РЕЛАКСАЦИОННОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛ В ГАЗЕ ЗА ФРОНТОМ СИЛЬНОЙ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

Б. В. Куксенко, С. А. Лосев, О. П. Шаталов

(Москва)

Достаточно строгий вывод релаксационного уравнения для колебательной энергии диссоциирующего газа возможен лишь для модели одноквантовых переходов в гармоническом осцилляторе; в этом случае нетрудно получить выражение [1,2]

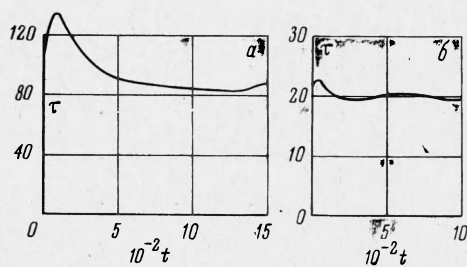
$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\varepsilon^0 - \varepsilon}{\tau} + E^* \frac{dn}{dt} \quad (1)$$

Здесь ε — колебательная энергия единицы объема газа; ε^0 — равновесное значение ε ; τ — время релаксации; E^* — средняя колебательная энергия, теряемая при каждом акте диссоциации молекулы; n — плотность числа молекул. При описании релаксационных процессов в мощных ударных волнах в газе становится существенной ангармоничность, большое значение приобретают многоквантовые переходы и диссоциация. Для решения вопроса о возможности использования (1) в этом случае необходимо рассмотреть систему кинетических уравнений баланса числа молекул x_i на каждом колебательном уровне, полагая возможными переходы между любыми уровнями $i \leftrightarrow j$ и с любого уровня в диссоциационный континуум $i \leftrightarrow d$

$$\frac{dx_i}{dt} = Z \sum_{j \neq i}^{d-1} P_{ji}(T) x_j - Z \sum_{j \neq i}^d P_{ij}(T) x_i + Z P_{di}(T) x_d^2, \quad i = 0, 1, 2, \dots, d-1 \quad (2)$$

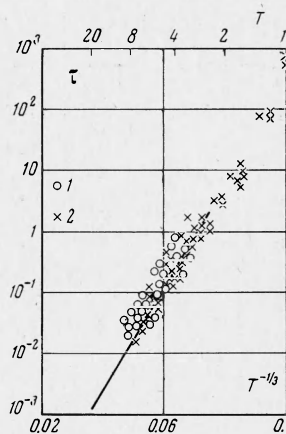
$$\frac{1}{2} \frac{dx_d}{dt} = Z \sum_{j=0}^{d-1} P_{jd}(T) x_j - Z \sum_{j=0}^{d-1} P_{dj}(T) x_d^2 \quad (3)$$

Здесь x_d — концентрация диссоциированных атомов, Z — частота столкновений, $P_j(T)$, $P_{jd}(T)$ — вероятности соответствующих переходов. Решая численно систему (2), (3) и вычисляя $\varepsilon = \sum E_i x_i(t)$ (E_i — энергия i -го уровня) и $n = \sum x_i(t)$, убеждаемся, что (1) может приближенно выполняться и при очень высоких температурах в кислороде до $T = 20\,000^\circ\text{K}$. Используемые в решении величины $P_{ij}(T)$ и $P_{jd}(T)$ определялись в рамках классической механики по методу вариации начальных условий столкновения (различных ориентаций молекул и фаз колебаний) в случае $\text{O}_2 - \text{Ar}$.



Фиг. 1. Изменение времени колебательной релаксации τ после начала возбуждения колебаний в смеси $\text{O}_2 - \text{Ar}$ (масштаб по обеим осям — среднее время свободного пробега) (а — для температуры $T = 10\,000^\circ\text{K}$, б — $T = 20\,000^\circ\text{K}$)

Фиг. 2. Время колебательной релаксации в смеси $\text{O}_2 - \text{Ar}$ 1 — экспериментальные результаты данной работы, 2 — результаты других авторов (ссылки см. в [3]). Сплошная линия — расчетные значения согласно (1) для максимальных величин τ . Масштаб по оси ординат — время в мксек, по верхней оси абсцисс — температура в тысячах градусов



При этом внутримолекулярный потенциал вычислялся по методу Ридберга—Клайна—Риса для реальной молекулы с учетом ангармоничности. Межмолекулярный потенциал был взят в виде суммы экспоненциальных членов, соответствующих силам отталкивания между налетающим атомом и атомами, связанными в молекулу, с параметрами, полученными в исследованиях по упругому рассеянию молекулярного пучка¹.

¹ Некоторые подробности постановки динамической задачи описаны в [3].

Величина E^* , равная

$$E^* = \frac{1}{dn/dt} (\Sigma P_{di} E_i x_d^2(t) - \Sigma P_{id} E_i x_i(t)) \quad (4)$$

в результате решения (2), (3) получается не зависящей от времени и равной $E^* = D - 1.3kT$ (D — энергия диссоциации); таким образом, разность $D - E^*$ близка к средней тепловой энергии системы, независимо от степени отклонения системы от равновесия. Величина τ в (1) при этом меняется совершенно незначительно (фиг. 1), что и дает основания полагать (1) выполняющимся. Этот результат тесно связан с тем фактом, что отклонения от больцмановского распределения молекул по уровням в процессе эволюции системы к равновесию оказались существенны лишь на тех уровнях, где относительно мало число молекул.

Выполненный на ударной трубе эксперимент, в котором исследовалось изменение заселенности группы нижних уровней молекулы кислорода (в спектре поглощения ультрафиолетового излучения в газе за фронтом ударной волны), позволил определить значения τ согласно (1) до температуры 10 000° К (фиг. 2). Согласие результатов расчета и эксперимента подтверждает сделанные выводы относительно возможности использования (1) при решении соответствующих задач динамики газов высокой температуры.

Поступила 19 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., «Наука», 1965.
2. Осипов А. И. Термическая диссоциация двухатомных молекул при высоких температурах. Теор. и эксперим. химия, 1966, № 5, стр. 649.
3. Куксенко Б. В., Лосев С. А. Колебательная релаксация при атом-молекулярных столкновениях. Докл. АН СССР, 1968, т. 178, № 6, стр. 1289.

ОБЪЯСНЕНИЕ ЭФФЕКТА ТОМСА АНИЗОТРОПИЕЙ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРА

Г. Ф. Кобец

(Новосибирск)

Томсом [1] экспериментально было установлено, что при турбулентном течении в трубах раствора полиметилметакрилата в монохлорбензоле в определенном диапазоне концентрации гидравлическое сопротивление меньше, чем в растворителе. В дальнейшем этот эффект был зафиксирован при турбулентном течении разбавленных водных растворов в трубах, между вращающимися коаксиальными цилиндрами, а также при обтекании тел хорошо и плохо обтекаемой формы. В качестве присадок использовались высокомолекулярные соединения как биологического, так и синтетического происхождения [2-7].

Многочисленными исследованиями были выявлены следующие особенности потоков растворов, обнаруживающих эффект Томса. Во-первых, существенный эффект наблюдался при использовании высокомолекулярных полимеров только цепочечного строения, боковые ответвления его ухудшали [4]. Важная роль удлинения частиц была строго доказана экспериментами по течению в трубе воды, содержащей нейлоновые нити с удлинением от 11.69 до 51.14 [8]. Во-вторых, растворенные частицы влияют главным образом на слой жидкости вблизи стенки, не внося изменений в зону развитого турбулентного потока [9-11].

В работе [12] для объяснения эффекта Томса была предложена гипотеза, которая учитывает указанные две особенности течения растворов. Содержание ее таково: вследствие большого градиента скорости в вязком подслое и слое перехода удлиненные частицы ориентируются вдоль потока и тем самым гасят поперечные пульсации скорости v' . Это приводит к уменьшению турбулентного трения $\rho_0 \langle u'v' \rangle$, где u' — пульсация продольной составляющей скорости.

Ниже приводятся качественные расчеты на основе предложенной гипотезы и сравниваются с экспериментальными данными.