

На фиг. 5 представлена зависимость  $\eta$  от  $\gamma$ , которая позволяет судить о степени увеличения относительной концентрации Ar на оси пучка по сравнению с концентрацией в фторкамере.

Поступила 11 X 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Беляев Ю. Н., Леонас В. В.* Получение интенсивных молекулярных пучков.— «Вестн. Моск. ун-та», 1963, т. 34, № 5.
2. *Anderson J. B.* Intermediate energy molecular beams from free jets of mixed gases.— «Entropie», 1967, N 18.
3. *Боровков И. С., Вершинин И. Д., Павлов Э. П., Санкович В. М.* К определению парциальных интенсивностей компонентов молекулярного потока.— ПМТФ, 1968, № 5.
4. *French J. B., Locke J. W.* A time-of-flight velocity analyzer using metastable molecules.— In: Rarefied Gas Dynamics. Vol. 2, N. Y. —L., Acad. press, 1967.
5. *Колосов А. В.* Взаимодействие молекулярного пучка гелия с поверхностью германия при наличии адсорбированного слоя.— «Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук», 1975, № 3, вып. 1.
6. *Stebbins R. F., Fite W. L., Hummer D. G., Brackmann R. T.* Collision of electrons with hydrogen atoms.— «Phys. Rev.», 1960, vol. 19, N 6.
7. *Rundel R. D., Dunning F. B., Stebbins R. F.* Velocity distributions in metastable atom beams produced by coaxial electron impact.— «Rev. Scient. Instrum.», 1974, vol. 45, N 1.
8. *Касабов Г. А., Елисеев В. В.* Спектроскопические таблицы для низкотемпературной плазмы. М., Атомиздат, 1973.
9. *Стриганов А. Р., Свентицкий Н. С.* Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных газов. М., Атомиздат, 1966.
10. *Irvin J. G., Livingston A. E., Kernahan J. A.* Beam-foil lifetimes in the third period elements silicon, sulfur and argon in vacuum ultraviolet.— «Nucl. Instrum. and Meth.», 1973, vol. 110, p. 111—117.
11. *Wiese W. L., Smith M. W., Glennon B. M.* Atomic Transition Probabilities. ol. 1, 1966.

УДК 533.7

### ДИФфуЗИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЯХ ГАЗОВ В МОДЕЛИ ЛОКАЛЬНОГО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Г. А. Павлов, Э. Е. Сон

(Москва)

В модели локального термодинамического равновесия рассмотрена диффузия химических элементов в ионизованной многокомпонентной смеси газов. Получена линейная зависимость массовых потоков химических элементов и теплового потока от градиентов температуры, массовых долей химических элементов и электрического поля. Приведен пример расчета эффективных коэффициентов диффузии для смеси водорода с гелием.

Решение гидродинамических задач для многокомпонентного газа или плазмы при наличии химических реакций, идущих с конечными скоростями, является сложной проблемой. Поэтому большинство из них

рассматривают в предельных случаях («замороженных» или локально-равновесных течений). В первом случае численное интегрирование системы гидродинамических уравнений затруднено из-за большого числа уравнений диффузии отдельных компонент.

Во втором случае (в пределе локального термодинамического равновесия ЛТР) кинематические уравнения компонент имеют чисто формальный вид и отсутствуют методы их решения, тем не менее возможно феноменологическое описание среды [1,2]. При этом целесообразно перейти от уравнений диффузии компонент к уравнениям диффузии химических элементов, т. е. в большинстве случаев существенно уменьшить число переменных.

В данной работе вводятся эффективные коэффициенты диффузии и теплопроводности, связывающие массовые потоки химических элементов и тепловой поток с градиентами температуры, массовых долей химических элементов, электрическим полем.

Пусть имеется смесь  $N$  компонент, между которыми происходят химические реакции. Рассмотрим для каждой компоненты кинематическое уравнение (КУ) с упругим и неупругим интегралом столкновений в правой части. Предположим, что сечения неупругих процессов меньше сечений упругих процессов; интеграл упругих столкновений для заряженных нейтральных частиц имеет больцмановский вид (реакцию перезарядки также включаем в больцмановский интеграл столкновений). Вследствие малости сечений неупругих процессов равновесная функция распределения частиц является максвелловской и для решения КУ можно воспользоваться методом Чепмена — Энскога, т. е. в КУ интеграл неупругих столкновений не учитывается. Наличие последнего отражается в гидродинамических уравнениях, в частности, появляется химический член в уравнении диффузии. На гидродинамическом уровне можно судить о том, является ли течение «замороженным» или локально-равновесным относительно диффузии в зависимости от параметра

$$\varepsilon = \frac{\tau}{\tau_x} = \frac{L^2}{D\tau_x}.$$

Здесь  $\tau, \tau_x$  — характерные времена диффузии и химической реакции;  $L$  — характерная гидродинамическая длина;  $D$  — коэффициент диффузии. При  $\varepsilon \ll 1$  течение является «замороженным», а при  $\varepsilon \gg 1$  — локально-равновесным.

Будем рассматривать систему, находящуюся в механическом равновесии, в каждой точке которой имеет место химическое равновесие при локальной температуре. В этом случае многокомпонентная диффузия сводится к диффузии химических элементов. Определим массовый поток и массовую долю химического элемента

$$(1) \quad \mathbf{I}_a = \sum_{i=1}^N u_{ia} \frac{m_a}{m_i} \mathbf{I}_i; \quad c_a = \sum_{i=1}^N \frac{m_a}{m_i} c_i u_{ia}.$$

Здесь  $u_{ia}$  — количество ядер элемента  $a$  в компоненте  $i$ ;  $m_i, m_a$  — массы компоненты  $i$  и атома  $a$ ;  $c_i$  — массовая доля компоненты  $i$ ;  $\mathbf{I}_i$  — массовый поток компоненты  $i$ .

При получении эффективных коэффициентов диффузии и теплопроводности исходим из выражения для  $\mathbf{I}_i$ , полученного в [3], при этом пре-

небрегаем термодиффузией

$$(2) \quad \mathbf{I}_i = \frac{n^2}{\rho} m_i \sum_{j=1}^N m_j D_{ij} \mathbf{d}_j;$$

$$(3) \quad \mathbf{d}_j = \nabla x_j = \frac{\rho_j}{p} \left( \mathbf{F}_j - \sum_{k=1}^N \frac{\rho_k}{\rho} \mathbf{F}_k \right),$$

где  $x_j = n_j/n$  — относительные концентрации;  $\mathbf{F}_j$  — силы, действующие на компоненту  $j$ ;  $p$  — давление;  $\rho$ ,  $n$  — полные плотность и концентрация;  $\rho_j$ ,  $n_j$  — плотность и концентрация компоненты  $j$ . Предполагаем, что смесь газов является идеальной, так что уравнения химического равновесия для каждой компоненты смеси можно записать в виде

$$(4) \quad x_i = \prod_t x_t^{u_{ti}} K_i(T, p),$$

где  $K_i(T, p)$  — константа равновесия;  $\{x_t\}$  — набор относительных концентраций базисных компонент. Найдем  $\nabla x_j$  в (3), используя (4),

$$(5) \quad \nabla x_j = \sum_t \left( \frac{\partial x_j}{\partial x_t} \right)_{p,T} \nabla x_t + \left( \frac{\partial x_j}{\partial T} \right)_{p, \{x_t\}} \nabla T.$$

Коэффициенты при  $\nabla x_t$  и  $\nabla T$  можно определить аналитически. Кроме того, используем зависимость  $x_j$  от массовых долей химических элементов, температуры и давления

$$x_t = x_t(c_1 \dots c_{N_a-1}, p, T),$$

где  $N_a$  — число химических элементов, образующих смесь. Тогда  $\nabla x_t$  — функция  $\Delta c_a$ ,  $\Delta T$

$$(6) \quad \nabla x_t = \sum_{a=1}^{N_a-1} \left( \frac{\partial x_t}{\partial c_a} \right)_{c_b \neq c_a, p, T} \nabla c_a + \left( \frac{\partial x_t}{\partial T} \right)_{\{c_a\}, \bar{p}} \Delta T.$$

Коэффициенты при градиентах в (6) могут быть вычислены как численно на ЭВМ, так и аналитически. Подставляя (6) в (5), (5) в (2), (2) в (1) и группируя члены при одинаковых градиентах, получим искомые коэффициенты диффузии

$$D_{ab} = \sum_{i,j=1}^N u_{ia} \frac{n}{\rho} m_j D_{ij} x_j \sum_{t=1}^{N_a+1} \frac{u_{jt}}{x_t} \left( \frac{\partial x_t}{\partial c_b} \right)_{c_a \neq c_b, p, T};$$

$$D_a^T = T \sum_{i,j=1}^N u_{ia} \frac{n}{\rho} m_j D_{ij} x_j \left[ \frac{1}{x_j} \left( \frac{\partial x_j}{\partial T} \right)_{p, \{x_t\}} + \sum_{t=1}^{N_a+1} \frac{u_{jt}}{x_t} \left( \frac{\partial x_t}{\partial T} \right)_{p, \{c_a\}} \right];$$

$$D_a^E = \sum_{i,j=1}^N u_{ia} m_j \frac{n_i}{\rho} D_{ij} z_j.$$

При этом массовый поток химического элемента представляется в форме

$$(7) \quad \mathbf{I}_a = n m_a \left( \sum_{b=1}^{N_a-1} D_{ab} \nabla c_b + D_a^T \nabla \ln T + D_a^E \frac{e\mathbf{E}}{kT} \right).$$

Для получения эффективных коэффициентов теплопроводности исходим, как в работе [4], из выражения для теплового потока

$$I_q = -\lambda \nabla T + \sum_{i=1}^N h_i \frac{I_i}{m_i},$$

где  $\lambda$  — теплопроводность в «замороженной смеси» газов;  $h_i$  — энтальпия на одну частицу сорта  $i$ . После преобразований, аналогичных тем, что использовались при получении (7), находим эффективные коэффициенты теплопроводности

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= T\lambda - T \sum_{i,j=1}^N h_i \frac{n^2}{\rho} m_j D_{ij} x_j \left[ \frac{1}{x_j} \left( \frac{\partial x_j}{\partial T} \right)_{p, \{x_t\}} + \sum_{t=1}^{N_a+1} \frac{u_{jt}}{x_t} \times \right. \\ &\quad \left. \times \left( \frac{\partial x_t}{\partial T} \right)_{p, \{c_a\}} \right]; \\ \lambda_a &= - \sum_{i,j=1}^N h_j \frac{n^2}{\rho} m_j D_{ij} x_j \sum_{t=1}^{N_a+1} \frac{u_{jt}}{x_t} \left( \frac{\partial x_t}{\partial c_a} \right)_{c_b \neq c_a, p, T}; \\ \lambda_E &= - \sum_{i,j=1}^N h_i \frac{n}{\rho} m_j D_{ij} n_j z_j. \end{aligned}$$

Тогда тепловой поток запишется в виде

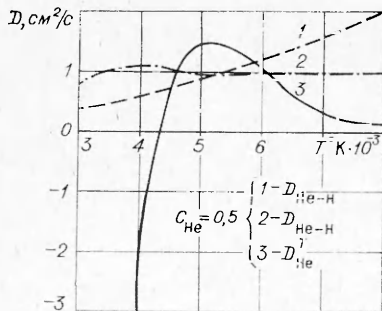
$$(8) \quad I_q = -\lambda_1 \nabla \ln T - \sum_{a=1}^{N_a-1} \lambda_a \nabla c_a - \lambda_E \frac{eE}{kT}.$$

В (7), (8) опущен член  $\sim \sum_{k=1}^N (\rho_k/\rho) F_k$ .

При нахождении теплового потока (8) на массовые потоки в отличие от работ [4] не налагались искусственные ограничения. Определенные выше коэффициенты теплопроводности не совпадают с соответствующими выражениями в полностью ионизованной плазме, полученными в [5], поскольку вычисление многокомпонентных коэффициентов диффузии  $D_{ij}$  проводится с учетом конечного числа полиномов Сонина.

В качестве примера приведем результаты численного расчета эффективных коэффициентов диффузии в смеси водорода с гелием для параметров, характерных для входа космического аппарата в атмосферу Юпитера.

Рассматривается смесь при давлении 10 атм и температурах 3000 — 8000К, предполагается наличие одной реакции диссоциации водорода. Учитывая скорости химических реакций [6], получаем  $\epsilon \gg \gg 1$ , т. е. смесь является химически равновесной относительно диффузии и состоит из компонент  $H_2$ ,  $H$ ,  $He$ . Степень ионизации незначительна (при 8000К  $\sim 10^{-4}$ ). Термодинамический состав рассчитан по методике [7]. На фигуре приведены эффективные  $D_{He-H}$ ,  $D_{He}^T$  и бинарный  $D_{He-H}$  коэффициенты диффузии.



В данном случае  $D_{\text{He-H}} > 0$ ,  $D_{\text{He}}^T$  меняет знак, по величине они одного порядка. Возможно, что знакостоянство  $D_{\text{He-H}}$  случайно, так как оно не следует из положительного производства энтропии. Покажем это, записывая выражение для производства энтропии, удобное для исследования диффузии [1]

$$\sigma = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^N \mathbf{I}_k \nabla_T \mu_k,$$

где  $\mu_k$  — химический потенциал  $k$ -й компоненты.  
По принципу Кюри

$$\mathbf{I}_k = - \sum_{j=1}^N \alpha_{kj} \nabla_T \mu_k.$$

Коэффициенты  $\alpha_{kj}$  симметричны и связаны с  $D_{ij}$  [3]. Поскольку в модели ЛТР

$$\mu_k = \mu_k(\{x_i\}, p, T); x_i = x_i(c_1 \dots c_{N-1}, p, T),$$

при постоянных  $p, T$  получаем аналогично тому, как это делалось выше, производство энтропии для случая двухэлементной смеси

$$(9) \quad \sigma = \frac{1}{T} \sum_{k,j,t,l} \alpha_{kj} \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial x_t} \right)_{p,T} \left( \frac{\partial x_t}{\partial c_a} \right)_{p,T} \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial x_l} \right)_{p,T} \left( \frac{\partial x_l}{\partial c_a} \right)_{p,T} (\Delta c_a)^2,$$

которое должно быть положительным. Выражение для массового потока элемента  $a$  имеет вид (при тех же предположениях, что и в (9))

$$(10) \quad \mathbf{I}_a = \sum_{k,j,t} \frac{u_{kama}}{m_k} \alpha_{kj} \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial x_t} \right)_{p,T} \left( \frac{\partial x_t}{\partial c_a} \right)_{p,T} \nabla c_a.$$

Сравнивая (9) и (10), нельзя сделать определенного вывода о знаке эффективного коэффициента диффузии. В таком же смысле не имеют определенного знака и эффективные коэффициенты теплопроводности. В заключение авторы выражают благодарность В. М. Иевлеву, Е. З. Лейбову, И. Л. Иосилевскому, В. К. Грязнову за обсуждение ряда затронутых вопросов.

Поступила 4 X 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Де Гроот С., Мазур П. Термодинамика необратимых процессов. М., «Мир», 1964.
2. Иевлев В. М. Турбулентное движение высокотемпературных сплошных сред. М., «Наука», 1974.
3. Гиршфельдер Г., Кертисс К., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., «Мир», 1961.
4. Butler J. N., Brokaw R. S. Thermal conductivity of gas mixtures in chemical equilibrium. — *J. Chem. Phys.*, 1957, vol. 26, N 6; Кринберг И. А. Влияние реакций ионизации на теплопроводность плазмы. — ТВТ, 1965, т. 3, № 6.
5. Спитцер Л. Физика полностью ионизованного газа. М., ИЛ, 1966.
6. Кондратьев В. И. Константы скорости газофазных реакций. М., «Наука», 1970.
7. Грязнов В. К., Иосилевский И. Л., Фортнов В. Е. Расчет ударных адиабат аргона и ксенона. — ПМТФ, 1973, № 3.