

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЧАСТИЧНО-ИОНИЗОВАННОГО ВОДОРОДА

Г. Я. ГЕРАСИМОВ

(Москва)

Исследуется влияние ионизационных столкновений на коэффициент теплопроводности λ . Получено формальное выражение для λ с учетом дополнительных членов, связанных с наличием в газе ионизационных столкновений. Расчет, проведенный при $p=1$ атм в диапазоне температур 10 000–25 000° К, показывает, что влияние ионизационных столкновений на поступательную теплопроводность невелико. С другой стороны, наличие этих столкновений в газе приводит к замедлению диффузионных процессов, что в свою очередь приводит к значительному снижению химической составляющей коэффициента λ , причем это снижение сильно зависит от выбора числа возбужденных уровней атома, реализуемых в газе.

1. Рассмотрим частично-ионизованный водород, состоящий из атомов, ионов и электронов. Обозначим их соответственно индексами 1, 2, 3. Предположим, что сечения столкновений, приводящих к ионизации, сравнимы по порядку величины с сечениями упругих и неупругих столкновений. В этом случае квазиравновесное распределение характеризуется локальным ионизационным равновесием, а плотности компонент газа n_p связаны одна с другой уравнением ионизационного равновесия.

Будем считать, что температуры газ одинаковы, газ квазинейтрален, ионизация атомов осуществляется только электронным ударом, взаимодействия между частицами (в том числе и кулоновские) описываются в терминах парных столкновений [1]. Чтобы сделать возможной равновесную ионизацию, будем учитывать также тройные столкновения, приводящие к рекомбинации. Внутреннюю энергию атома в i -м квантовом состоянии E_{i1} отсчитываем от основного состояния, полагая, что после ионизации атома энергию ионизации I уносит ион.

Введем функцию распределения $f_{pi}(\mathbf{v}_p, E_{pi}, \mathbf{r}, t)$ частиц сорта p ($p=1, 2, 3$), находящихся в i -м квантовом состоянии с внутренней энергией E_{pi} ($E_{2i}=E_{3i}=0$). Определим с помощью f_{pi} вектор теплового потока \mathbf{q}

$$(1.1) \quad \mathbf{q} = \sum_{p,i} \int \left(\frac{1}{2} m_p V_p^2 + E_{pi} + w_p \right) \mathbf{V}_p f_{pi} d\mathbf{V}_p$$

$$\mathbf{V}_p = \mathbf{v}_p - \mathbf{v}_0, \quad w_1 = w_3 = 0, \quad w_2 = I$$

где m_p — масса частицы сорта p , v_0 — среднемассовая скорость газа.

Как видно из (1.1), чтобы вычислить величину \mathbf{q} с учетом всех неупругих процессов, протекающих в газе, необходимо знать функцию распределения f_{pi} , являющуюся решением обобщенного уравнения Больцмана, в правую часть которого помимо обычных упругих и неупругих интегралов столкновений входят ионизационные интегралы столкновений.

Такое решение было получено в [1] с помощью общей схемы, предложенной Людвигом и Хейлем [2]. Подстановка этого решения в (1.1) приводит к следующему выражению для \mathbf{q} (считается, что в газе отсутствуют

термодиффузионные эффекты, градиенты давлений и поля внешних сил)

$$(1.2) \quad \mathbf{q} = \sum_p \left(\frac{5}{2} kT + E_p + w_p \right) n_p \langle \mathbf{V}_p \rangle - \lambda_\infty \nabla T$$

$$(1.3) \quad n_p \langle \mathbf{V}_p \rangle = n^2 \rho^{-1} \sum_q m_q D_{pq} \mathbf{d}_q, \quad \rho = \sum_p m_p n_p$$

$$E_i = Q_i^{-1} \sum_t E_{it} \exp(-\varepsilon_{it}), \quad \varepsilon_{it} = E_{it}/kT, \quad \varepsilon_i = E_i/kT, \quad n = \sum_p n_p$$

Здесь k — постоянная Больцмана, T — температура газа, $\langle \mathbf{V}_p \rangle$ и \mathbf{d}_p — диффузионные скорости и силы, λ_∞ и D_{pq} — коэффициенты теплопроводности и диффузии, Q_i — статистическая сумма атома.

Формальное выражение для λ_∞ в рассматриваемом случае остается таким же, как и в нераирирующей газовой смеси [3, 4]

$$(1.4) \quad \lambda_\infty = 4 \begin{vmatrix} L_{pq}^{10,10} & L_{p1}^{10,01} & x_p \\ L_{1q}^{01,10} & L_{11}^{01,01} & x_1 \\ x_q & x_1 & 0 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} L_{pq}^{10,10} & L_{p1}^{10,01} \\ L_{1q}^{01,10} & L_{11}^{01,01} \end{vmatrix}^{-1}, \quad x_p = n_p/n$$

$$L_{pq}^{\alpha 0, \gamma 0} = \frac{32}{75} (m_p m_q)^{1/2} (n^2 k^2 T)^{-1} \left[Q_{pq}^{\alpha 0, \gamma 0} - \frac{n_q}{n_p} \left(\frac{m_q}{m_p} \right)^{1/2} Q_{pp}^{00, 00} \delta_{\alpha 0} \delta_{\gamma 0} \right]$$

$$L_{p1}^{\alpha 0, 01} = L_{1p}^{01, \alpha 0} = \frac{16}{25} (m_p m_q)^{1/2} (n^2 c_{int} k T)^{-1} Q_{p1}^{\alpha 0, 01},$$

$$L_{11}^{01, 01} = \frac{8}{3} m_1 (n^2 c_{int}^2 T)^{-1} Q_{11}^{01, 01}$$

Однако в величинах $Q_{pq}^{\alpha\beta, \gamma\delta}$ появляются дополнительные слагаемые, связанные с наличием в уравнении Больцмана ионизационных членов

$$(1.5) \quad Q_{pq}^{\alpha\beta, \gamma\delta} = Q_{pq}^{\alpha\beta, \gamma\delta} (\text{usual}) + Q_{pq}^{\alpha\beta, \gamma\delta} (\text{ion})$$

$$(1.6) \quad Q_{pq}^{\alpha\beta, \gamma\delta} (\text{ion}) = -n_i n_3 \langle \{ [(\xi_3^{\prime\prime\alpha\beta} + \xi_3^{\prime\alpha\beta} - \xi_3^{\alpha\beta}) \delta_{p3} + \xi_2^{\prime\prime\alpha\beta} \delta_{p2} - \xi_{1i}^{\prime\alpha\beta} \delta_{p1}] [(\xi_3^{\prime\prime\gamma\delta} + \xi_3^{\prime\gamma\delta} - \xi_3^{\gamma\delta}) \delta_{q3} + \xi_2^{\prime\prime\gamma\delta} \delta_{q2} - \xi_{1i}^{\prime\gamma\delta} \delta_{q1}] \} \rangle_{\text{ion}}$$

$$\xi_{pi}^{\prime\prime\alpha\beta} = W_p^{\prime\prime} S_{3/2}^{(\alpha)} (W_p^{\prime\prime 2}) P^{(\beta)}(\varepsilon_{pi}), \quad W_p^{\prime\prime} = (m_p/2kT)^{1/2} \mathbf{V}_p^{\prime\prime}$$

$$(1.7) \quad \langle (\dots) \rangle_{\text{ion}} = (8\pi^{3/2} Q_i)^{-1} \sum_i \int (\dots) \exp(-\gamma^2 - \varepsilon_{ii}) \sigma_{23,3}^{ii,3} d\mathbf{V}_2^{\prime\prime} d\mathbf{V}_3^{\prime\prime} d\mathbf{V}_3^{\prime} d\boldsymbol{\gamma}$$

$$\{ \xi^{\alpha\beta} \times \xi^{\gamma\delta} \} = 8\pi^{-3/2} \int \exp(-W^2) (\xi^{\alpha\beta} \cdot \xi^{\gamma\delta}) dW, \quad \mu = m_1 m_3 / (m_1 + m_3)$$

$$\gamma = (\mu/2kT)^{1/2} (\mathbf{V}_3 - \mathbf{V}_1), \quad M = m_1 + m_3, \quad \mathbf{W} = (2MkT)^{-1/2} (m_1 \mathbf{V}_1 + m_3 \mathbf{V}_3)$$

Здесь $Q_{pq}^{\alpha\beta, \gamma\delta} (\text{usual})$ — обычные интегралы столкновений, определенные в [4]; $Q_{pq}^{\alpha\beta, \gamma\delta} (\text{ion})$ — ионизационные интегралы столкновений; δ_{pq} — символ Кронекера; $S_{3/2}^{(\alpha)}(x)$ и $P^{(\beta)}(x)$ — полиномы Сонина и Валдмана — Трубенбахера; $\boldsymbol{\gamma}$ — приведенная относительная скорость сталкивающихся частиц до столкновения; $\sigma_{23,3}^{1i,3}$ — вероятность превращения в единицу времени для

процесса

$$\mathbf{V}_1, E_{1i} + \mathbf{V}_3 \rightarrow \mathbf{V}_2'' + \mathbf{V}_3'' + \mathbf{V}_3'$$

(штрихи у скоростей означают, что эти величины берутся после столкновения).

Коэффициенты диффузии D_{pq} являются решением системы алгебраических уравнений

$$(1.8) \quad \delta_{pr} - \delta_{ps} = 25/16 n^2 \rho^{-1} k \sum_q x_q^{-1} L_{pq}^{00.00} (m_r D_{qr} - m_s D_{qs})$$

Преобразуем сумму, стоящую в правой части (1.2). Так как в частично-ионизованном газе ионы и электроны не могут диффундировать независимо друг от друга (так называемое явление амбиполярной диффузии), то

$$(1.9) \quad n_2 \langle \mathbf{V}_2 \rangle = n_3 \langle \mathbf{V}_3 \rangle = -n_1 \langle \mathbf{V}_1 \rangle$$

Из (1.3), (1.8) и (1.9) после несложных выкладок имеем

$$(1.10) \quad n_3 \langle \mathbf{V}_3 \rangle = -32/25 x_2 k^{-1} (L_{12}^{00.00} + L_{13}^{00.00})^{-1} \nabla x_3$$

Здесь использован тот факт, что в рассматриваемом случае $\mathbf{d}_1 = \nabla x_1$, $x_2 = x_3$.

Запишем уравнение ионизационного равновесия в форме

$$(1.11) \quad x_3^2 = K_p(T) (1 - 2x_3)$$

где $K_p(T)$ — константа равновесия для реакции ионизации.

Отсюда можно выразить ∇x_3 через ∇T . Если затем преобразовать (1.2) с учетом (1.9) и подставить туда (1.10), то формула для вектора теплового потока \mathbf{q} примет вид

$$(1.12) \quad \mathbf{q} = -\lambda \nabla T, \quad \lambda = \lambda_\infty + \lambda_R$$

$$(1.13) \quad \lambda_R = \frac{16}{25} \frac{x_1 x_3}{x_1 + x_3} (\Delta H/kT)^2 (L_{12}^{00.00} + L_{13}^{00.00})^{-1}$$

где $\Delta H = 5/2 kT - E_1 + 1$ — теплота реакции.

2. Будем считать, что неупругие столкновения, не приводящие к ионизации, слишком редки, чтобы заметно возмущать функцию распределения, но достаточно часты, чтобы сохранять локальное равновесие между различными степенями свободы атома (так называемое приближение «квазиупругих» столкновений [3]). В не очень плотном газе это предположение вполне оправдано, так как атомный электрон при неупругом соударении атома с большей вероятностью отрывается, чем занимает другой энергетический уровень [5].

В приближении «квазиупругих» столкновений величины $L_{p1}^{10.10}$ и $L_{1q}^{01.10}$ малы по сравнению с $L_{11}^{01.01}$ и их можно положить равными нулю [3] (ионизационные интегралы столкновений дают вклад в эти величины в $\xi^2 = m_3/m_1$ раз меньший, чем в $L_{11}^{01.01}$).

Выражение (1.4) для λ_∞ при этом переписывается в виде

$$(2.1) \quad \lambda_\infty = 4 \begin{vmatrix} L_{pq}^{10.10} & x_p \\ x_q & 0 \end{vmatrix} \times |L_{pq}^{10.10}|^{-1} - 4 \frac{x_1^2}{L_{11}^{01.01}}$$

Оценка элементов определителей в (2.1) показывает, что

$$(2.2) \quad L_{13}^{10.10} \sim L_{23}^{10.10} \sim L_{31}^{10.10} \sim L_{32}^{10.10} \ll \xi^2 L_{11}^{10.10}$$

С учетом (2.2) формула (2.1) для коэффициента теплопроводности λ_∞ принимает вид

$$(2.3) \quad \lambda_\infty = 4 \begin{vmatrix} L_{11}^{10.10} & L_{12}^{10.10} & x_1 \\ L_{12}^{10.10} & L_{22}^{10.10} & x_2 \\ x_1 & x_2 & 0 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} L_{11}^{10.10} & L_{12}^{10.10} \\ L_{12}^{10.10} & L_{22}^{10.10} \end{vmatrix}^{-1} - 4 \frac{x_3^2}{L_{33}^{10.10}} - 4 \frac{x_1^2}{L_{11}^{01.01}}$$

В (2.3) первый член определяет поступательную атом-ионную теплопроводность, второй член — поступательную электронную теплопроводность и третий член — внутреннюю теплопроводность. Величины $L_{pq}^{\alpha\beta\gamma\delta}$, входящие в формулы (1.13) и (2.3), после пренебрежения членами порядка ξ^2 можно записать в форме

$$(2.4) \quad L_{12}^{00.00} + L_{13}^{00.00} = \frac{8}{15} \frac{m_1}{k} \frac{x_2(x_1 + x_2)}{\eta_{12}} A_{12}^{*-1} \left(1 + \frac{6}{5} A_{12}^* \frac{\alpha \eta_{12}}{kT} \right)$$

$$(2.5) \quad L_{pp}^{10.10} = -\frac{16}{15} \frac{m_1}{k} \left(\frac{x_p^2}{\eta_{pp}} + \frac{x_1 x_2}{\eta_{12}} \right) - L_{12}^{10.10} - 8 \xi^2 \frac{m_1}{k} A_{p3}^{*-1} \frac{x_p x_3}{\eta_{p3}}, \quad p = 1, 2$$

$$(2.6) \quad L_{12}^{10.10} = \frac{16}{15} \frac{m_1}{k} \frac{x_1 x_2}{\eta_{12}} \left(\frac{55}{32} A_{12}^{*-1} - \frac{3}{8} B_{12}^* A_{12}^{*-1} - \frac{1}{2} + \frac{3}{2} \frac{\alpha \eta_{12}}{kT} \right)$$

$$(2.7) \quad L_{33}^{10.10} = -\frac{16}{15} \frac{m_1}{k} \xi^2 x_3 \left[\frac{x_3}{\eta_{33}} + \sum_{p=1,2} \frac{x_p}{\eta_{p3}} A_{p3}^{*-1} \left(\frac{25}{4} - 3B_{p3}^* \right) + 0.1 \frac{x_3 \beta_1}{kT} \right]$$

$$(2.8) \quad L_{11}^{1.01} = -\frac{10}{3} \frac{m_1}{c_{int}} x_1 \left(\frac{x_1}{\eta_{11}} A_{11}^{*-1} + \frac{x_2}{\eta_{12}} A_{12}^{*-1} + 2 \frac{x_3}{\eta_{13}} A_{13}^{*-1} + \frac{6}{5} \frac{x_3 \beta_2}{c_{int} T} \right)$$

$$(2.9) \quad \alpha = \langle 8 \rangle_{ion}$$

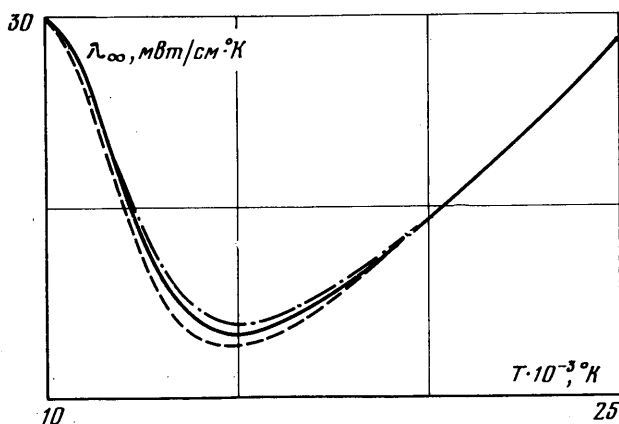
$$(2.10) \quad \beta_1 = \langle 8 [2(\gamma^3 - \gamma'^3 - \gamma_*^3) - 5(\gamma - \gamma' - \gamma_*)]^2 \rangle_{ion}$$

$$(2.11) \quad \beta_2 = \langle 8(\varepsilon_{i1} - \varepsilon_1)^2 \rangle_{ion}$$

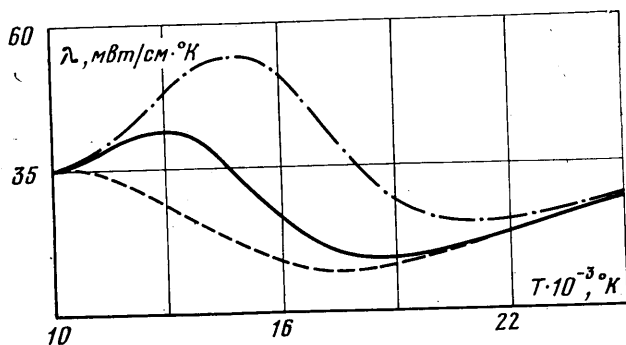
Здесь η_{pq} — вязкость, A_{pq}^* и B_{pq}^* — отношение приведенных интегралов столкновений [4], $c_{int} = x_1 c_{1, int} + c_{2, int}$ — внутренняя теплоемкость атома, γ' — приведенная относительная скорость сталкивающихся частиц после столкновения, γ_* — приведенная относительная скорость иона и электрона, образовавшихся в результате ионизации атома.

3. Расчет коэффициентов теплопроводности λ_∞ и λ проводился по формулам (2.3) — (2.11), (1.13) при давлении $p=1$ атм в диапазоне температур от 10 000 до 25 000° К. Состав смеси был принят в соответствии с [6]. Для расчета поступательной атом-ионной теплопроводности и коэффициента λ_R были использованы данные работы [7]. Величина α , представляющая собой коэффициент ионизации атома электронным ударом со всех энергетических уровней, рассчитывалась по формулам, полученным в [4].

Так как эффекты взаимодействия частиц в газе приводят к срезанию верхних возбужденных уровней в атомах, суммирование по i в (1.7) при вычислении величин α , β_1 и β_2 должно обрываться на тех квантовых состояниях, которые соответствуют максимальному возбужденному уровню атома m , реализуемому в газе. Экспериментальное значение m , полученное



Фиг. 1



Фиг. 2

в [8] для частично-ионизованного водорода при температуре порядка $17\,000^\circ\text{K}$ и давлении $p=1$ атм, равно 7. Теоретический расчет, выполненный в [9], дает $m \approx 9$ при $T=13\,000-25\,000^\circ\text{K}$ и $p=1$ атм.

Для вычисления поступательной электронной теплопроводности были использованы данные работ [10, 11, 12]. Расчет последнего члена в (2.7), содержащего величину β_1 , представляет собой довольно сложную задачу из-за сложности выражения для β_1 . Была проведена оценка по максимуму этого члена с помощью расчета, аналогичного расчету величины α , которая показала, что его вклад в поступательную электронную теплопроводность не превышает нескольких процентов. Поэтому при вычислении коэффициента поступательной электронной теплопроводности этот член не учитывался.

Последнее слагаемое в выражении (2.3) для λ_∞ представляет собой коэффициент внутренней теплопроводности. Как показано в [10], в частично-ионизованном водороде поправка к λ_∞ за счет этого слагаемого мала и ей можно пренебречь. Наличие ионизационного члена в (2.8), в который входит величина β_2 , приводит к уменьшению этой поправки.

Результаты расчета коэффициентов λ_∞ и λ представлены соответственно на фиг. 1 и 2 сплошной линией (величина m при расчете α полагалась равной 7) и пунктирной линией (m определялась в соответствии с [9]). На фиг. 1 и 2 приведены также значения этих коэффициентов, рассчитанные без учета ионизационных членов (штрих-пунктирная линия).

Анализ фиг. 1 показывает, что учет ионизационных членов в (2.5) — (2.8) приводит к снижению λ_∞ , причем максимальное снижение, дости-

гаемое при $T=14\,000-16\,000^\circ\text{K}$, не превышает 10%. Следовательно, ионизационные столкновения не оказывают большого влияния на процесс передачи энергии в газе за счет столкновений в отличие от процесса передачи импульса (снижение вязкости за счет учета ионизационных столкновений может достигать 40% [1]).

С другой стороны, как видно из фиг. 2, наличие ионизационных столкновений в газе приводит к замедлению диффузионных процессов, что в свою очередь приводит к значительному снижению полной теплопроводности λ , причем это снижение сильно зависит от выбора величины m .

Следует отметить, что экспериментальные значения величины λ [13] в 2–3 раза больше расчетных в рассматриваемом диапазоне температур. Это несоответствие происходит скорее всего из-за неточности эксперимента. Возможные причины указанного расхождения подробно рассмотрены в [10].

Отметим также, что при больших степенях ионизации основной вклад в λ дают электроны. Однако, как показано в ряде работ (см., например, [14]), для вычисления электронной теплопроводности необходимо пользоваться не первым, как в настоящей работе, а вторым приближением (в смысле разложения по полиномам Сонина и Валдмана — Трубенбахера). Поэтому значения коэффициентов λ_∞ и λ , приведенные на фиг. 1 и 2, при температурах порядка $18\,000^\circ\text{K}$ и выше несколько занижены.

Поступила 16 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимов Г. Я. Явления переноса в частично ионизованном газе с учетом реакции ионизации. Изв. АН СССР, МЖГ, 1974, № 3.
2. Людвиг Г., Хейль М. Теория пограничного слоя с диссоциацией и ионизацией. В сб. «Проблемы механики», вып. 4. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
3. Monchick L., Yun K. S., Mason E. A. Formal kinetic theory of transport phenomena in polyatomic gas mixtures. J. Chem. Phys., 1963, vol. 39, No. 3.
4. Muckenfuss C., Curtiss C. F. Thermal conductivity of multicomponent gas mixtures. J. Chem. Phys., 1958, vol. 29, No. 6.
5. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., Физматгиз, 1966.
6. Burhorn F., Wienecke R. Plasmazusammenstzung, Plasmadichte, Enthalpie und Spezifische Wärme von Wasserstoff und Wasser bei 1, 3, 10 und 30 atm im Temperaturbereich Zwischen 1000 und 30 000° K. Z. Phys. Chemie, 1960, Bd 215, Nr 5/6.
7. Белов В. А. Вязкость частично ионизованного водорода. Теплофизика высоких температур, 1967, т. 5, № 1.
8. Yamamoto M. Spectroscopic investigation of hydrogen plasma produced by on impulsive discharge. J. Phys. Soc. Japan, 1959, vol. 14, No. 12.
9. Кудрин Л. П. К уравнению состояния частично ионизированного водорода. ЖЭТФ, 1961, т. 40, № 4.
10. Devoto R. S. Transport coefficients of partially ionized hydrogen. J. Plasma Phys., 1968, vol. 2, pt 4.
11. Kihara T. On the coefficients of irreversible processes in a highly ionized gas. J. Phys. Soc. Japan, 1959, vol. 14, No. 4.
12. Дубнер В. М. Интегралы столкновений электрон — атом водорода. Теплофизика высоких температур, 1964, т. 2, № 4.
13. Plantikow U., Steinberger S. Elektrische und thermische Leitfähigkeit von Wasserstoff bis 27 000° K. Z. Physik, Bd 231, H. 2.
14. Devoto R. S. Simplified expressions for the transport properties of ionized monatomic gases. Phys. Fluids, 1967, vol. 10, No. 10.