

Авторефер.  
Б 53

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

---

На правах рукописи

Аспирант БЕСТУЖЕВ А.С.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ  
СВОЙСТВА ВОЗДУХА И ЕГО КОМПОНЕНТОВ  
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

(274 – теоретические основы теплотехники)

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Одесса

1968 г.

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Аспирант БЕСТУЖЕВ А.С.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ  
СВОЙСТВА ВОЗДУХА И ЕГО КОМПОНЕНТОВ  
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

(274 – теоретические основы теплотехники)

Перечислет 19. *С.В.* г.

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

*v 001433*

*с.в. 1433*

ОНАХТ 07.04.11  
Термодинамические и



v001433



Одесса

1968 г.

Работа выполнена на кафедре инженерной теплофизики  
Одесского технологического института им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель —

доктор технических наук, и.о. профессора Кессельман П.М.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук Ривкин С.Л.

кандидат технических наук, доцент Улыбин С.А.

Ведущая организация — Проблемная лаборатория при-  
кладной термодинамики Институ-  
та инженеров морского флота  
г. Одесса.

Автореферат разослан " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 1968 г.

Защита диссертации состоится " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 1968 г.  
на заседании Ученого Совета Одесского Технологического  
института имени М.В. Ломоносова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке инсти-  
тута.

Просим Ваши отзывы в двух экземплярах прислать по  
адресу: г. Одесса-39, ул. Свердлова, 112. Технологический  
институт им. М.В. Ломоносова.

Ученый секретарь Совета

(Л.А. Запорожец)

Развитие современной высокотемпературной техники, ряда специальных установок и аэродинамики больших скоростей требует знания комплекса термодинамических и транспортных свойств воздуха и его основных компонентов в широком интервале температур и давлений. Об актуальности указанной задачи свидетельствует значительное число работ советских и зарубежных ученых, посвященных данному вопросу.

В настоящее время можно считать достаточно изученной область температур до  $1000-1300^{\circ}\text{K}$  при давлениях до 1000 бар. При более высоких температурах существующие работы либо решают частные вопросы, либо устарели и, вследствие ряда принятых допущений, не обеспечивают требуемой точности. Особенно заметную погрешность вносит неучет взаимодействия частиц. С этой точки зрения наибольший интерес представляет интервал температур до  $6000-7000^{\circ}\text{K}$ , где влияние неидеальности оказывается достаточно существенным.

Непосредственное экспериментальное определение свойств газов при высоких температурах в настоящее время крайне затруднено. Поэтому особое значение приобретают расчетно-теоретические методы, основанные на статистической физике и кинетической теории газов.

Целью настоящей работы явилось исследование термодинамических свойств и коэффициентов переноса азота, кислорода и воздуха в интервале температур  $1000 + 6000^{\circ}\text{K}$  при давлениях  $0,1 + 1000$  бар (термодинамические свойства) и  $0,1 + 100$  бар (транспортные).

Для решения поставленной задачи необходимо было определить свойства "чистых" компонентов диссоциированной смеси, найти их молярные концентрации и рассчитать термодинамические функции, вязкость и теплопроводность.

Существующие методы описания свойств газов в области параметров, где отсутствуют непосредственные экспериментальные измерения, основаны на знании потенциальных энергий взаимодействия. Для частиц с заполненными электронными оболочками источником информации о потенциалах взаимодействия могут служить опытные значения сжимаемости, вязкости и т.д. При этом весьма существенным является выбор достаточно реалистичной потенциальной функции.

Значительно сложнее обстоит дело с исследованием свойств химически реагирующих атомов, образующихся в смеси в результате термической диссоциации. Как известно, особенностью взаимодействия атомов с ненасыщенными электронными оболочками является влияние электронных спинов сталкивающихся частиц на потенциальную энергию (спин-орбитальное расщепление). В зависимости от этого два атома могут взаимодействовать по нескольким потенциальным кривым. По существу в настоящее время не существует сколько-либо надежных методов восстановления кривых потенциальной энергии взаимодействия атомов, обеспечивающих необходимую точность, за исключением расчетов по спектроскопическим данным. Однако, указанным образом возможно получить только часть кривых. Поэтому в данной работе были использованы различные приближенные полуэмпирические методы. С целью контроля правильности получаемых результатов расчеты производились несколькими методами одновременно, что позволило оценить возможные погрешности.

Значительное внимание в работе уделено вопросу расчета свойств химически реагирующих газов (воздуха, азота и кислорода). Были вычислены вириальные коэффициенты и коэффициенты переноса для различных электронных состояний и произведено их статистическое усреднение. Необходимо отметить, что для сильных взаимодействий притягательного типа (по кривой с глубоким минимумом) в работе оценивалась роль квантовых эффектов. Как показали расчеты, величины квантовых поправок в рассматриваемой области температур оказались малыми, что дало возможность ими пренебречь без ущерба для точности.

Другим существенным моментом в расчете свойств, определяемых парным взаимодействием атомов по кривым с минимумом, явилась необходимость выделения той части фазового пространства, в которой невозможно образование связи. Указанный вопрос подробно освещен в диссертационной работе. Отметим, что величины второго вириального коэффициента для свободных атомов азота и кислорода получены нами впервые.

Следующим этапом работы явился расчет равновесных составов и определение свойств химически реагирующей смеси. Составы находились итерационным методом с учетом неидеаль-

- ности константы равновесия. При этом был принят следующий исходный состав воздуха (объемный):  $N_2$  - 78,08%;  $O_2$  - 20,95%,  $Ar$  - 0,97%. Проведенные нами оценки показали, что в рассматриваемой области параметров следует учитывать следующие компоненты:  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $NO$ ,  $Ar$ ,  $N$ ,  $O$ .

Для расчета свойств смеси необходимо было учесть взаимодействия разнородных частиц и получить выражения, по которым можно было бы рассчитать термодинамические свойства. Указанные вопросы были решены в реферируемой работе.

Диссертация состоит из пяти глав и приложения.

Практическим результатом работы являются подробные таблицы свойств азота, кислорода и воздуха (равновесный состав, кажущийся молекулярный вес, удельный объем, энтальпия, энтропия, изобарная теплоемкость, показатель адиабаты, скорость звука, коэффициенты вязкости и теплопроводности) при температурах  $1000 + 6000^\circ K$ . Однако, ввиду ограниченности объема, таблицы равновесных свойств азота и кислорода в приложение не включены, но по ним построены  $LS$ -диаграммы, которые совместно с  $LS$ -диаграммой воздуха прилагаются к работе.

#### Обзор и анализ работ по термодинамическим и транспортным свойствам воздуха и его компонентов.

В области низких и умеренных температур (до  $1300^\circ K$ ) наибольший интерес представляет недавно вышедшая монография [1], в которой обобщен богатый экспериментальный и теоретический материал по теплофизическим свойствам воздуха и его компонентов (до давления 1000 бар). Подробный анализ указанной работы, выполненный в диссертации, позволяет сделать ряд выводов. Термодинамические свойства азота, получены в [1] на основе уравнения состояния в элементарных функциях, которое хорошо описывает многочисленные экспериментальные данные по сжимаемости, имеющиеся практически во всем исследуемом интервале температур (до  $800^\circ C$ ). Поэтому приведенные в монографии таблицы термодинамических свойств азота следует считать весьма надежными.

Опытные данные по кислороду значительно беднее и охватывают интервал температур до  $199,5^\circ C$ . По этим данным было составлено уравнение состояния кислорода и по нему

рассчитаны термодинамические свойства до температуры  $1300^{\circ}\text{K}$ . За счет экстраполяции уравнения состояния на значительный температурный интервал возможно появление погрешности в определении свойств. Однако наши оценки показали, что величина этой погрешности не должна быть значительной.

Аналогичным образом обстоит дело с термодинамическими свойствами воздуха, термические данные по которому определены экспериментально до температуры  $200^{\circ}\text{C}$ . Надежность экстраполяции уравнения состояния в этом случае, как отмечается в [1], проверялась путем сравнения "величин второго вириального коэффициента  $B(T)$  уравнения с теоретическими". Однако, авторы [1] указывают, что вследствие неучета старших вириальных коэффициентов, возможна погрешность в определении удельных объемов при высоких температурах до  $1 + 2\%$ .

Коэффициенты вязкости азота, кислорода и воздуха при атмосферном давлении исследовались многими авторами в широком интервале температур, значительно превышающем рассматриваемый в [1]. Поэтому авторы [1] ограничились графическим согласованием экспериментальных значений атмосферной вязкости и точность полученных таблиц соответствует опытной.

Наиболее полно исследован коэффициент теплопроводности азота при атмосферном давлении (до  $T \approx 1400^{\circ}\text{K}$ ). Поэтому точность таблиц, полученных в рассматриваемой монографии графической обработкой опытных значений, высока и оценивается в  $2\%$ . Экспериментальные данные по теплопроводности кислорода при [1] атм доходят до температур порядка  $400^{\circ}\text{K}$ . Чтобы оценить точность рассчитанных значений коэффициента теплопроводности кислорода при высоких температурах, нами было проведено сравнение с расчетами других авторов. Расхождения в среднем составляли  $2\%$ . Эксперимент по коэффициенту теплопроводности воздуха при атмосферном давлении охватывает интервал температур до  $900^{\circ}\text{C}$ . В результате графического анализа в [1] были получены таблицы коэффициента теплопроводности, с точностью  $\pm 2\%$  согласующиеся с большинством опытных данных.

Из сказанного выше можно сделать вывод, что теплофизические свойства воздуха и его компонентов до температур

1000 + 1300° К достаточно хорошо исследованы в [1]. Там же дан подробный обзор работ, относящихся к указанной области параметров. Поэтому в диссертации не рассматриваются свойства при температурах ниже 1000° К, также как и работы, в которых они исследовались.

Термодинамические свойства воздуха при температурах 1000 + 20000° К и давлениях до 1000 атм исследовались в [2]. Однако, термодинамические функции воздуха рассчитывались без учета взаимодействия частиц. Авторы [2] указывают, что вследствие допущения об идеальности газа при давлениях 1000 атм возможны погрешности порядка 10% при  $T=1000^{\circ}\text{К}$  и 1% при  $T=6000^{\circ}\text{К}$ . Как показано в диссертационной работе, приведенные оценки занижены в несколько раз и составляют весьма заметную величину в интервале температур 1000 + 6000° К. Поэтому, будучи достаточно надежными при  $T > 6000^{\circ}\text{К}$ , в рассматриваемой нами области параметров таблицы [2] являются неточными и должны быть исправлены с учетом неидеальности термодинамических свойств.

В настоящее время известны также данные ряда советских и зарубежных авторов и Национального бюро стандартов США по термодинамическим свойствам азота, кислорода и воздуха, многие из которых приведены в [3]. Однако большинство работ выполнено в приближении идеального газа, некоторые охватывают недостаточную область температур (до 2000 + 3000° К) и давлений (до 10 и 100 атм). Отдельные исследования проведены без учета диссоциации, которая весьма существенно влияет на термодинамические функции.

Не лучше обстоит дело с изучением коэффициентов переноса при высоких температурах. В последние годы появились экспериментальные работы по определению коэффициентов вязкости и теплопроводности газов, в том числе воздуха и азота, до температур порядка 10000° К, то-есть в условиях термической диссоциации. Однако выполненные исследования недостаточны и могут быть использованы только для оценки точности расчетных величин. Теоретические расчеты транспортных свойств воздуха и его компонентов при высоких температурах с учетом химических реакций производились многими авторами, на основе приближенных, часто весьма неточных формул. При этом принимался ряд допущений (иногда довольно грубых), заметно снижающих точность получаемых

результатов. Поэтому значения коэффициентов переноса, полученные различными авторами, как правило, плохо согласуются между собой.

Подробный обзор и анализ существующих работ по свойствам исследуемых газов, содержащийся в диссертации, показывает неудовлетворительное состояние рассматриваемого вопроса и позволяет сделать вывод о том, что существующие таблицы термодинамических и транспортных свойств воздуха и его компонентов в рассматриваемой области параметров не являются надежными и не могут удовлетворить запросы современной высокотемпературной техники. Подобное положение объясняется тем, что только в последнее время появились достаточно строгие методы расчета термодинамических и транспортных свойств газов при высоких температурах с учетом неидеальности и химических реакций. Это позволило нам восполнить существующий пробел и получить достаточно точные данные по свойствам указанных веществ.

#### Свойства молекулярных компонентов

Различные термодинамические свойства веществ могут быть определены, если известно уравнение состояния. Для исследования свойств при высоких температурах, когда практически полностью отсутствует эксперимент, оказывается необходимым использование теоретически обоснованного уравнения состояния в вириальной форме. Статистическая механика, как известно, дает выражения для вириальных коэффициентов через потенциальную энергию взаимодействия частиц газа. Для описания парных взаимодействий предложен ряд полуэмпирических потенциалов. Выбор вида потенциальной функции определяется главным образом возможностью наилучшего описания макроскопических свойств, полученных экспериментально. В работе рассмотрены известные в настоящее время потенциалы взаимодействия и выбрана потенциальная функция Леннарда-Джонса (12-6) с переменными потенциальными параметрами, зависящими от температуры [4]. Преимущество этой потенциальной функции заключается в ее простоте, универсальности и возможности описания единым набором потенциальных параметров как равновесных, так и неравновесных свойств.

Для определения потенциальных параметров и вириальных коэффициентов молекулярных компонентов в диссертации был проведен анализ и согласование существующих опытных данных по сжимаемости каждого из компонентов  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $NO$ ,  $Ar$ . В результате была получена сетка опорных значений, которые использовались для получения вириальных коэффициентов в экспериментальном интервале температур. Проведенные оценки показали, что второго и третьего вириальных коэффициентов достаточно для описания термодинамических свойств с требуемой точностью даже при  $T=1000^{\circ}K$  и  $P=1000$  бар.

Второй и третий вириальные коэффициенты определялись по опытным данным графическим методом Кейса. Экспериментальные значения коэффициентов вязкости также взаимно согласовывались и получены опорные таблицы.

Метод определения потенциальных параметров и экстраполяции вириальных коэффициентов и коэффициентов вязкости в область высоких температур рассмотрен в [4] и подробно описан в реферируемой работе. Проведенная экстраполяция является обоснованной, так как используются теоретические формулы расчета  $B$ ,  $C$  и  $\eta$ . Надежность полученных величин при высоких температурах в каждом отдельном случае проверялась косвенными методами, позволяющими оценить точность полученных данных.

Таким образом были получены потенциальные параметры, второй и третий вириальные коэффициенты, а также коэффициенты вязкости  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Ar$  и  $NO$ , таблицы которых приводятся в диссертации. Коэффициенты теплопроводности рассматриваемых компонентов были вычислены в ОТИ им. Ломоносова М.В. по формуле [5], учитывающей обмен энергией между поступательными и внутренними степенями свободы молекул, введением числа столкновений, необходимых для колебательной и вращательной релаксации.

#### Атомарные компоненты

Для расчета свойств атомарных компонентов смеси необходимо знать их потенциальную энергию взаимодействия. Два атома кислорода в основном состоянии  $^3P$  (электронная конфигурация  $1s^2 2s^2 2p^4$ ) могут взаимодействовать по

одной из восемнадцати различных кривых потенциальной энергии, соответствующих спектроскопическим состояниям:

$^3\Sigma_g^-, ^1\Delta_g, ^1\Sigma_g^+(2), ^3\Delta_u, ^3\Sigma_u^+(2), ^1\Sigma_u^-, ^1\Pi_g, ^1\Pi_u, ^3\Pi_g, ^3\Pi_u, ^5\Sigma_g^+(2), ^5\Sigma_g^-, ^5\Pi_g, ^5\Delta_g, ^5\Pi_u.$

Шесть первых состояний являются притягательными, остальные двенадцать — отталкивательными.

Основным состоянием атома азота является  $^4S$ . Электронная конфигурация атома N в этом состоянии  $-1s^2 2s^2 2p^3$ . При взаимодействии двух атомов азота в состоянии  $^4S$  возникает четыре электронных состояния системы  $N_2 - ^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+, ^5\Sigma_g^+, ^7\Sigma_u^+$ , которым соответствуют четыре различных кривых потенциальной энергии взаимодействия. Состояния  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^3\Sigma_u^+$  и  $^5\Sigma_g^+$  имеют потенциальную яму, а состояние  $^7\Sigma_u^+$  является чисто отталкивательным.

Ниже освещены различные методы определения кривых потенциальной энергии взаимодействия атомов азота и кислорода в указанных электронных состояниях.

### 1. Расчет кривых потенциальной энергии по спектроскопическим данным

Наиболее точные сведения о взаимодействии атомов с незаполненными электронными оболочками можно получить на основе экспериментальных данных о колебательно-вращательных спектрах двухатомных молекул. Эти данные позволяют достаточно быстро и с высокой точностью (порядка 1%) получить потенциальную кривую, если воспользоваться методом Ридберга-Клейна-Риса (РКР). В диссертации рассматривается указанный метод и различные его модификации. Показано, что предпочтение следует отдать формулам, полученным Вандерслайсом и сотр. [6-9], обеспечивающим высокую точность расчета. Однако, для пользования формулами [6-9] необходимо попарно аппроксимировать уровни колебательной энергии данного электронного состояния рядом перекрывающихся квадратичных зависимостей от  $V + \frac{1}{2}$  ( $V$  — колебательное квантовое число). Такая процедура является громоздкой, особенно при большом числе экспериментально определенных уровней

колебательной энергии. С целью упрощения расчетов нами [10] было предложено строить зависимости вида

$$G(V + \frac{1}{2}) / (V + \frac{1}{2}) = \omega_i - \omega \chi_i (V + \frac{1}{2}), \quad (1)$$

где  $G(V + \frac{1}{2})$  - энергия колебательного терма .

Выражение (1) позволяет находить линейные участки, соответствующие уровням колебательной энергии, хорошо описываемым квадратичной зависимостью с одинаковыми значениями  $\omega_i$  и  $\omega \chi_i$ , а также находить величины  $\omega_i$  и  $\omega \chi_i$  графически. Использованный нами прием позволяет существенно уменьшить число аппроксимаций, необходимых в методе Вандерслея (с 15 - 25 до 2 - 4), и упростить расчет. При этом точность не снижается, так как не вводится каких-либо принципиально новых допущений. Расчеты по кислороду, азоту и другим веществам [10], выполненные нами, показывают, что расхождения с данными других авторов не превышают 1%.

Однако, следует отметить, что методом РКР определяется не вся кривая, а только ее участок (в районе потенциальной ямы), ограниченный числом спектроскопически исследованных уровней колебательной энергии. Поэтому для расчета потенциальных кривых в более широкой области междудеревных расстояний, играющих существенную роль в определении макроскопических свойств, приходится использовать различные полуэмпирические потенциальные функции. Параметры этих функций выражаются через энергии диссоциации и колебательно-вращательные спектроскопические постоянные.

В работе был проведен анализ существующих потенциальных функций с целью выбора наиболее реалистичных в широкой области изменения межатомных расстояний. В результате анализа установлено, что наиболее пригодными для расчета равновесных и неравновесных свойств являются функции Морзе, Ридберга и Гульберта-Гиршфельдера. Указанная точка зрения согласуется с [11-13]. Окончательно вопрос о выборе одного из указанных потенциалов решался путем непосредственного сравнения кривых, рассчитанных по этим функциям с кривой РКР.

В результате проведенного сравнения, выбраны потенциальные функции, наилучшим образом аппроксимирующие точки РКР, для  ${}^3\Sigma_g^-, {}^1\Delta_g, {}^1\Sigma_g^+, {}^3\Delta_u, {}^3\Sigma_u^+, {}^1\Sigma_u^-$  состояний кислорода и  ${}^1\Sigma_g^+, {}^3\Sigma_u^+$  состояний азота.

## 2. Определение потенциальной энергии отталкивательных состояний

Отталкивательные кривые потенциальной энергии взаимодействия атомов не могут быть найдены методами, описанными в предыдущем разделе. Поэтому приходится пользоваться различными приближенными полуэмпирическими способами, обеспечивающими во многих случаях достаточную точность.

В [6 - 9] был развит метод расчета участков кривых потенциальной энергии в области преимущественного действия обменных сил, в которой вкладом кулоновских интегралов можно пренебречь. В указанной области расстояний хорошо оправдывается метод атомных орбиталей. В рамках этого метода в приближении полного спаривания можно записать.

$$U(R) = \sum Q_{ij} + \sum_{\uparrow\downarrow} J_{ij} - \sum_{\uparrow\uparrow} J_{ij} - \frac{1}{2} \sum_{\uparrow} J_{ij} \quad (2)$$

где  $Q_{ij}$  и  $J_{ij}$  - кулоновские и обменные интегралы соответственно.

Пренебрегая первым слагаемым, получаем  $U(R)$  в виде линейной комбинации обменных интегралов. При этом суммирование ведется по орбиталам со спаренными электронами, электронами с параллельными спинами и неспаренными электронами. В [6-9] дан метод определения коэффициентов для  $s$  и  $p$  - электронов при каждом из слагаемых (2) в случае, когда недиагональными обменными интегралами можно пренебречь. Более подробно указанный метод освещен в диссертационной работе. В [8] этим методом были получены кривые двенадцати отталкивательных состояний кислорода. В [6] описанный выше метод был применен для нахождения "хвостов" связанных  ${}^1\Sigma_g^+$  и  ${}^3\Sigma_u^+$  состояний азота. Оказалось, что они весьма плавно стыкуются с кривыми потенциальной энергии этих состояний, полученными методом РКР.

Данное обстоятельство свидетельствует об эффективности описанного метода для определения кривых потенциальной энергии. Однако, пользуясь им, необходимо всякий раз контролировать полученные результаты какими-либо независимыми способами. Одним из них является метод, основанный на применении модели  $\delta$ -функции для расчета энергии отталкивательных взаимодействий атомов.

Используя  $\delta$ -потенциал, в [15] предложена формула для энергии взаимодействия многоэлектронных атомов, полученная авторами в предположении, что общая энергия взаимодействия есть сумма средних энергий взаимодействия каждой пары электронов:

$$U(R) = ng^2 \exp(-c\rho), \quad (3)$$

где  $n$  — число пар электронов, равное числу электронов в атоме для гомоядерного случая;  $g$  — сила  $\delta$ -функции;  $c$  — определяется из соотношения

$$c = g [1 - \exp(-c\rho)] \quad (4)$$

Зависимость  $\rho$  от  $R$  имеет вид:

$$\rho = R + 2\bar{z} \exp(-R/\bar{z}), \quad (5)$$

где  $\bar{z}$  — радиус наибольшей электронной орбиты изолированного атома.

По Липпинкотту [18]

$$g = \sqrt{2} (J/J_H) \quad (6)$$

т. е. сила  $\delta$ -функции есть мера того, как сильно электроны связаны с атомом; здесь  $J$  — потенциал ионизации рассматриваемого атома,  $J_H$  — потенциал ионизации атома водорода.

В [6] выражения (3-6) с успехом были применены для расчета потенциальной энергии  ${}^7\Sigma_u^+$  состояния азота. Анализ проведенных расчетов позволяет использовать аналогичную схему для определения кривой потенциальной энергии

<sup>5</sup> $\Pi_u$  состояния кислорода. Определенная нами [14] энергия указанного состояния кислорода, как показано в диссертации, находится в хорошем согласии с результатами [8].

### 3. Расчет энергии взаимодействия атомов на основе электростатической теоремы Гельмана-Фейнмана

Сущность электростатической теоремы состоит в том, что силы взаимодействия между ядрами в молекуле могут быть определены по закону Кулона, если известно распределение электронной плотности внутри молекулы (молекулярная волновая функция в данном электронном состоянии).

В случае двухатомной молекулы в наиболее общем виде электростатическую теорему можно записать следующим образом [20]:

$$F_1 = -\frac{\partial U}{\partial R} = -\int \Psi^* \frac{\partial V}{\partial R} \Psi d\tau + \frac{z_1 z_2 e^2}{R^2} \quad (7)$$

где  $V$  — оператор потенциальной энергии,

$\Psi$  — волновая функция молекулы,

$R$  — междуядерное расстояние,

$ze$  — заряд ядра.

Учитывая явный вид оператора  $V$  и проведя несложные преобразования в (7), получим, что силу, действующую на ядро 1 со стороны ядра 2 и всех электронов, стремящуюся переместить ядро 1 так, чтобы сделать конфигурацию рассматриваемых ядер наиболее устойчивой, можно выразить [21] в следующем виде:

$$F_1 = \frac{z_1 z_2 e^2}{R^2} - \int \frac{z_1 e^2 \rho}{z_1^2} \cos \theta, d\tau \quad (8)$$

Здесь  $e\rho d\tau$  — электронный заряд в элементе объема  $d\tau$ . Как показали проведенные на основе теоремы Гельмана-Фейнмана расчеты [21, 22], точность вычислений можно значительно повысить, если определять не силовое взаимодействие ядер в данном электронном состоянии, а силовой сдвиг при переходе системы из одного электронного состояния в другое.

В случае гомоядерных двухатомных молекул разумные результаты по указанной схеме могут быть получены при учете влияния на силовой сдвиг только электронов, непосредственно участвующих в переходе. Другими словами, считается, что плотность заряда орбит, не участвующих в переходе, остается постоянной.

В рамках метода молекулярных орбит, при вышеуказанных упрощениях, силовой сдвиг, связанный с переходом какого-либо из электронов с орбиты  $\psi_i$  на орбиту  $\psi_j$ , будет равен

$$\Delta F_{i-j} = z_1 e^2 \int \frac{|\psi_i|^2 - |\psi_j|^2}{z_1^2} \cos \theta, d\tau \quad (9)$$

Сложение силовых сдвигов, имеющих место при переходе молекулы из некоторого электронного состояния во все остальные возможные состояния, сходящиеся к тому же диссоциационному пределу, дает возможность определить силовые, а следовательно, и энергетические кривые во всех электронных состояниях молекулы. Обычно в качестве исходного выбирается основное состояние молекулы, энергию которого в подавляющем большинстве случаев можно определить по спектроскопическим данным, то-есть с наибольшей точностью.

Описанным выше методом в диссертационной работе были получены необходимые выражения и рассчитаны силовые кривые для  $^3\Sigma_u^+$ ,  $^5\Sigma_g^+$  и  $^7\Sigma_u^+$  состояний азота. При этом использовались волновые функции, заимствованные из [23]. Сравнение с кривыми, полученными по данным работы [6], показывает хорошую сходимость. Даже для  $^7\Sigma_u^+$  состояния азота отклонения составляли не более 20%. Проведенное сопоставление свидетельствует о надежности потенциальных кривых, полученных в [6] из данных по преддиссоциации ( $^5\Sigma_g^+$ ) и с использованием  $\delta$ -функции ( $^7\Sigma_u^+$ ) и пригодности их для расчета макросвойств.

#### 4. Учет дисперсионной энергии

В области больших междуядерных расстояний дисперсионная энергия достаточно точно может быть описана известным выражением Лондона:

$$U(R) = -\frac{C}{R^6} \quad (10)$$

где  $C$  — постоянная, зависящая от природы взаимодействующих частиц.

В реферируемой работе проведен анализ существующих методов расчета постоянной  $C$ , в результате которого было выбрано соотношение Слэтера-Кирвуда [34, 35]:

$$C = \frac{3/2 e^2 d_a d_b \sqrt{a_0}}{\sqrt{d_a/n_a} + \sqrt{d_b/n_b}}, \quad (11)$$

где  $n_a$ ,  $n_b$  и  $d_a$ ,  $d_b$  — числа электронов во внешних оболочках и поляризуемости атомов  $a$  и  $b$  соответственно,  $a_0$  — радиус первой борвской орбиты атома водорода.

Поляризуемость атомов находилась по формуле Кирвуда [18]

$$d = \frac{4}{9a_0} \sum_i (\bar{z}_i^2)^2, \quad (12)$$

где  $\bar{z}_i^2$  — квантово-механическое среднее квадратичное значение расстояния электрона от ядра.

Выражение для расчета  $\bar{z}_i^2$  дано в [19]

$$\bar{z}_i^2 = \frac{(2n^2 + 2)(2n^2 + 1)(n^2)^2}{4(z - \gamma)^2} a_0^2, \quad (13)$$

где  $n^2$  — эффективное главное квантовое число,  $(z - \gamma)$  — эффективный заряд ядра,  $\gamma$  — коэффициент экранировки.

Величины, входящие в (13), вычислялись по правилам Слэтера, приведенным в [19]. Согласно этим правилам, по формулам (11 — 13) нами были вычислены постоянные  $C$  для азота и кислорода. Они составили:  $C_{O-O} = 145,5 \cdot 10^{49}$  эв.см<sup>6</sup>  
 $C_{N-N} = 254,8 \cdot 10^{49}$  эв.см<sup>6</sup>.

После определения постоянных  $C$  и расчета дисперсионной энергии возникает необходимость стыковки отталкивательной кривой с притягательной веткой (дисперсионным членом). Это необходимо для получения значений  $U(R)$  в районе потенциальной ямы, вносящей для рассматриваемых состояний

существенный вклад в равновесные свойства. Нами предлагаются два метода такой стыковки.

Первый способ основан на предположении о возможности описания указанных взаимодействий в общем случае функцией вида

$$U(R) = \varepsilon f\left(\frac{R}{\sigma}\right) \quad (14)$$

где  $\varepsilon$  и  $\sigma$  — потенциальные параметры.

Так как известная кривая Гиршфельдера-Линнета [16] для  $^3\Sigma$  состояния водорода описывает такой же тип взаимодействий, то следовательно, она также может быть описана функцией (14).

Переходя к безразмерным параметрам  $R^*$  и  $U^*$

$$R^* = \frac{R}{\sigma}, \quad (15)$$

$$U^* = \frac{U}{\varepsilon},$$

из (15) получим:

$$\lg U = \lg \varepsilon + \lg U^* \quad (16)$$

$$\lg R = \lg \sigma + \lg R^*$$

Используя соотношения (15), (16) и хорошо исследованную кривую  $^3\Sigma_u^+$  состояния водорода, нетрудно восстановить район потенциальной ямы, зная отталкивательный и притягательный участки кривой  $U(R)$ .

Второй метод основан на использовании потенциала Букингема. В работе получены соотношения, связывающие параметры  $A$  и  $B$  отталкивательной ветки (описываемой выражением вида  $Ae^{-\beta z}$ ) и  $C$  (дисперсионный член), с параметрами  $\alpha$ ,  $\varepsilon$  и  $z_e$  потенциала Букингема.

Результаты, получаемые обоими способами, находятся в удовлетворительном согласии. Выбор одного из предложенных методов стыковки определяется в каждом конкретном случае имеющимися данными по отталкивательным кривым и удобством дальнейших расчетов.

С. В. 1433

В заключение отметим, что полученные описанными выше методами (РКР,  $\delta$  - функция и т.д.) кривые потенциальной энергии взаимодействия атомов азота и кислорода были использованы нами для расчета свойств воздуха и его компонентов. В диссертационной работе содержатся рекомендации по выбору потенциалов для различных электронных состояний рассматриваемых веществ.

### 5. Второй вириальный коэффициент и коэффициенты переноса атомарных компонентов

Как показали оценки, выполненные в настоящей работе, для расчета термодинамических свойств достаточно учесть только второй вириальный коэффициент атомарных компонентов.

Методы расчета второго вириального коэффициента свободных атомов при взаимодействии по кривой с глубоким минимумом рассмотрены в [24-27] и обсуждаются в реферируемой работе. Для указанного типа взаимодействий второй вириальный коэффициент определялся по методике [25]. При этом используется классическая формула второго вириального коэффициента, в которую вместо полной потенциальной энергии взаимодействия атомов  $U(R)$  подставляется эффективная потенциальная энергия  $U_{\text{эфф}}$ , полученная в результате введения условия необразования связи, и имеющая вид:

$$\begin{cases} U_{\text{эфф}} = U(R) & \text{при } U(R) \geq 0 \\ U_{\text{эфф}} = U(R) - kT \ln[1 - F(R)] & \text{при } U(R) < 0, \end{cases} \quad (17)$$

где  $F(R)$  - неполная гамма - функция

$$F(R) = \Gamma\left(\frac{3}{2}, -\frac{U(R)}{kT}\right) / \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \quad (18)$$

Как видно из (17, 18) эффективная функция  $U_{\text{эфф}}$  зависит как от  $R$ , так и от температуры.

Сильные взаимодействия притягательного типа носят квантово-механический характер. Однако в области высоких температур влияние квантовых эффектов не велико и они играют роль поправок к классическим законам. Нами были произведены

оценки величины квантовых поправок, используя для этого разложение  $B(T)$  по степеням  $h^2/mkT$ , где  $m$  — приведенная масса молекулы,  $h$  и  $k$  — постоянная Планка и Больцмана соответственно [11, 16]. Расчеты показали, что величина поправки составляет менее 5% от  $B(T)$  для основного  ${}^3\Sigma_g^-$  состояния кислорода при температуре  $2000^\circ\text{K}$ , убывая до 0,5% при  $T=6000^\circ\text{K}$ . Аналогичным образом обстоит дело с азотом, так как диссоциация его начинается позже, чем у кислорода (при  $T > 4000^\circ\text{K}$ ). Поэтому, несмотря на большую глубину потенциальной ямы основного  ${}^1\Sigma_g^+$  состояния  $N_2$ , величины поправок в интересующей нас области температур оказываются того же порядка, что и у кислорода. Следует отметить, что приведенные значения квантовых поправок вычислены для взаимодействия по кривой  $U(R)$ , то есть для полного второго вириального коэффициента  $B(T)$ . Учитывая, что в районе потенциальной ямы  $|U(R)| \gg |U_{\text{эфф}}|$ , величины поправок для  $B_{\text{несв.}}(T)$  в любом случае окажутся значительно меньше приведенных выше значений. Вследствие малости квантовых поправок ими можно пренебречь, не внося при этом сколь-нибудь заметной погрешности в расчет свойств.

Указанная точка зрения согласуется с [11, 27]. Для остальных состояний, имеющих менее глубокую яму, влияние квантовых эффектов будет еще меньше.

Используя выражения (17, 18) и классическую формулу второго вириального коэффициента, в работе были рассчитаны величины  $B(T)$  шести притягательных состояний кислорода ( ${}^3\Sigma_g^-$ ,  $\Delta_g$ ,  ${}^1\Sigma_g^+$ ,  ${}^3\Delta_u$ ,  ${}^5\Sigma_u^+$ ,  ${}^1\Sigma_u^-$ ) и трех состояний азота ( ${}^1\Sigma_g^+$ ,  ${}^3\Sigma_u^+$ ,  ${}^5\Sigma_g^+$ ).

Второй вириальный коэффициент двенадцати отталкивательных состояний кислорода и  ${}^1\Sigma_u^-$  состояния азота также вычислялись в классическом приближении.

Расчеты вириальных коэффициентов производились на ЭВМ М-20. При этом численное интегрирование велось по формуле Симпсона.

Интегрирование для верхних отталкивательных кривых производилось по программе с заданным шагом в интервале  $0 + 15 \text{ \AA}$ . Для всех остальных случаев расчет выполнялся по

программе с заданной точностью, которая составляла 0,0001. Верхний предел интегрирования для этих случаев выбирался машиной из условия  $\psi(R) = -10^{-6} \text{ см}^{-1}$ .

Полученные значения вириальных коэффициентов для различных электронных состояний азота и кислорода необходимо усреднить. Усреднение производится обычными методами статистической физики. Методика такого усреднения приведена в [11, 28]. Соответствующее выражение имеет вид:

$$V_{\text{уср.}}(T) = \sum_i g_i V_i(T), \quad (19)$$

где  $g_i$  — статистический вес  $i$ -ого электронного состояния ( $\sum_i g_i = 1$ ),  $V_i(T)$  — соответствующий этому состоянию второй вириальный коэффициент. Найденные описанным выше методом значения второго вириального коэффициента для  $N-N$  и  $O-O$  взаимодействий получены впервые, приводятся в таблице 1 и используются нами для определения равновесных свойств.

Коэффициенты вязкости атомарных газов, вследствие отсутствия экспериментальных данных, рассчитывались теоретически различными авторами по известным кривым потенциальной энергии. С этой целью в [17] были вычислены интегралы столкновения для каждой потенциальной кривой. Методика усреднения интегралов столкновения по электронным состояниям аналогична усреднению второго вириального коэффициента. Значения интегралов столкновения для атомарных азота и кислорода, полученные указанным выше образом, заимствованы нами из [17].

Коэффициенты теплопроводности  $N$  и  $O$  были вычислены в ОТИ по формуле Гиршфельдера-Эйкена [26] и совместно с коэффициентами вязкости [17] используются в настоящей работе для расчета транспортных свойств воздуха и его компонентов.

## Термодинамические и транспортные свойства воздуха и его компонентов с учетом термической диссоциации

### 1. Расчет составов

В интервале температур и давлений, рассматриваемых в настоящей работе, воздух представляет собой многокомпо-

нентную химически реагирующую смесь, состоящую из  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $NO$ ,  $A_2$ ,  $N$ ,  $O$ . Для определения составов в работе учитывались реакции диссоциации азота и кислорода и образования  $NO$ . Полученная система уравнений химического равновесия имеет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{K_{p1}}{P} = \frac{X_N^2}{X_{N_2}} , \\ \frac{K_{p2}}{P} = \frac{X_O^2}{X_{O_2}} , \\ \frac{K_{p3}}{P} = \frac{X_N \cdot X_O}{X_{NO}} , \\ 2AX_{N_2} + X_N + (A-1)X_{NO} - 2X_{O_2} - X_O = 0, \\ 2BX_{N_2} + BX_N + BX_{NO} - X_{A_2} = 0 \\ X_{N_2} + X_{O_2} + X_{NO} + X_{A_2} + X_N + X_O = 1 \end{array} \right. \quad (20)$$

где  $A = \frac{X_{O_2}^0}{X_{N_2}^0}$  ;  $B = X_{A_2}^0 / X_{N_2}^0$  ;  $X_i^0$  - молярная доля  $i$ -того компонента в исходном составе воздуха. Константы равновесия  $K_{pi}$  находились с учетом неидеальности

$$K_p = \frac{K_{p0}}{K_f} \quad (21)$$

Коэффициент  $K_f$  учитывает реальность компонентов и определяется через их летучести ( $\gamma_i = f_i / P$ ). Формула (21) получена в предположении справедливости закона Амага, однако в диссертации показано, что данное допущение не оказывает заметного влияния на расчет составов.

Так как система (20) является нелинейной и ее решение в общем виде не представляется возможным, то составы определялись итерационным методом при фиксированных значениях температуры и давления.

Расчет составов диссоциированных азота и кислорода затруднения не представляет и сводится к решению квадратного уравнения относительно  $X_i$ .

## 2. Об одном методе учета взаимодействия разнородных частиц

Для расчета термодинамических свойств смеси в случае невыполнения закона Амага и, в особенности, для вычисления коэффициентов вязкости и теплопроводности необходимо

знать потенциальную энергию взаимодействия частиц разного сорта. Этот вопрос ранее исследовался нами в [29].

Как известно, для описания взаимодействия частиц газа, состоящего из сферически симметричных молекул, хорошо описываемых классическим потенциалом Леннарда-Джонса, обычно используются следующие правила комбинирования потенциальных параметров

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j), \quad \epsilon = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2} \quad (22)$$

Так как в настоящей работе для описания молекулярных компонентов используется потенциальная функция [4], удовлетворительно описывающая любые сложные взаимодействия, то представляется целесообразным использовать ее и для описания взаимодействия разнородных частиц. С этой целью взаимодействия атомов (N-N и O-O) аппроксимированы потенциальной функцией [4]. Для аппроксимации использовались данные по вторым вириальным коэффициентам и интегралам столкновений, усредненным по всем электронным состояниям.

Поскольку потенциальной функции [4] соответствует модель псевдосферического газа, представляется возможным использование правил комбинирования (22). Данная возможность исследуется в диссертации, применительно к взаимодействиям атом-атом и атом-молекула, путем сопоставления значений вириальных коэффициентов и интегралов столкновения, полученных на основе (22), со значениями, рассчитанными по известным потенциалам взаимодействия разнородных частиц (из экспериментов по рассеянию или из расчетов).

Показано удовлетворительное согласие сравниваемых величин, и, следовательно, возможность использования предлагаемой методики для расчета свойств газов при высоких температурах.

### 3. Термодинамические и транспортные свойства реагирующих смесей

Для расчета термодинамических свойств в диссертационной работе используется уравнение состояния смеси [30].

$$U_{см} = \sum_{i=1}^n U_i X_i + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n \sum_{j=1}^n X_i X_j \Delta U_{ij}, \quad (23)$$

где 
$$\Delta V_{ij} = \delta_{ij} + \frac{(V_i - V_j)^2}{RT} \rho, \quad (24)$$

$$\delta_{ij} = 2V_{ij} - V_i - V_j \quad (25)$$

На основе выражений (23-25), используя дифференциальные соотношения термодинамики, в работе были получены формулы, необходимые для расчета термодинамических свойств химически реагирующих смесей, при этом было учтено влияние химических реакций на термодинамические свойства. Соответствующие выражения записаны в диссертации, однако они весьма громоздки, в связи с чем в автореферате не приводятся.

Коэффициент вязкости смеси вычислялся по известной формуле строгой кинетической теории [16].

Общую теплопроводность газовой смеси с учетом протекания химических реакций можно записать как сумму теплопроводности "замороженной" смеси  $\lambda_3$  и части теплопроводности, обусловленной химическими реакциями  $\lambda_p$ ,

$$\lambda_{см} = \lambda_3 + \lambda_p \quad (26)$$

В [31] была получена формула для расчета теплопроводности газовой смеси постоянного состава:

$$\lambda_3 = \lambda_3^0 + \sum_{k=1}^n \frac{\lambda_k - \lambda_k^0}{1 + \sum_{e \neq k} \frac{x_e}{x_k} \frac{D_{kk}}{D_{kl}}}, \quad (27)$$

где  $x_i$  - молярная доля  $i$ -того компонента;  $D_{kk}$  и  $D_{kl}$  - коэффициенты само- и взаимодиффузии соответственно;  $\lambda_{ki}$  - коэффициенты теплопроводности компонентов;  $\lambda_{ki}^0 = \frac{15}{4} \times$

$\times \frac{R}{M_i} \eta_i$  - коэффициент теплопроводности одноатомного газа,  $\lambda_3^0$  - коэффициент теплопроводности смеси одноатомных газов, вычисляемый по формуле [16, стр. 426].

Влияние обмена энергией между трансляционными и внутренними степенями свободы учтено ранее при расчете коэффициентов теплопроводности компонентов смеси  $\lambda_k$ .

Выражение для расчета части теплопроводности химически реагирующей смеси  $\lambda_p$  было получено в [32, 33] и имеет следующий вид:

$$\lambda_p = \frac{\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1v} & \Delta H_1 \\ A_{12} & A_{22} & \dots & A_{2v} & \Delta H_2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ A_{1v} & A_{2v} & \dots & A_{vv} & \Delta H_v \\ \Delta H_1 & \Delta H_2 & \dots & \Delta H_v & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1v} \\ A_{12} & A_{22} & \dots & A_{2v} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ A_{1v} & A_{2v} & \dots & A_{vv} \end{vmatrix}} \cdot RT^2, \quad (28)$$

где 
$$A_{ij} = \sum_{k=1}^{v-1} \sum_{l=k+1}^v \frac{RT}{\Theta_{kl} \rho} x_k x_l \left( \frac{n_{ik}}{x_k} - \frac{n_{il}}{x_l} \right) \left( \frac{n_{jk}}{x_k} - \frac{n_{jl}}{x_l} \right),$$

$n_{ik}$  — стехиометрический коэффициент  $k$ -ой компоненты в  $i$ -той реакции,  $\Delta H_i$  — тепловой эффект  $i$ -той реакции.

По формулам (26 – 28) в диссертационной работе были рассчитаны коэффициенты теплопроводности азота, кислорода и воздуха.

#### 4. Анализ полученных результатов и оценка точности таблиц

Анализ термодинамического поведения диссоциирующего газа, выполненный в реферируемой работе, показывает, что характер изменения термодинамических функций (энтальпия, теплоемкость, показатель адиабаты, скорость звука) в большой степени зависит от тепловых эффектов реакций. В диссертации рассматривается характер изотерм в  $iS$  — диаграммах азота, кислорода и воздуха, а также исследуется влияние химических реакций на изобарную теплоемкость, коэффициент адиабаты и скорость звука в воздухе.

Значительный интерес представляет анализ влияния неидеальности, который выполнен применительно к воздуху. С этой целью были рассчитаны свойства воздуха в идеально-газовом состоянии и проведено сравнение со свойствами реального воздуха. Указанное исследование достаточно полно отражено в диссертационной работе и позволяет сделать следующие выводы.

1) Сжимаемость в значительной степени отличается от идеально-газовой. Вклад неидеальности в удельные объемы составляет более 30% при  $1000^{\circ}\text{K}$  и  $P=1000$  бар, уменьшаясь с повышением температуры до 5% при  $T=6000^{\circ}\text{K}$ .

2) Влияние реальности на энтальпию в интервале температур  $1500-6000^{\circ}\text{K}$  составляет более 50 кдж/кг при  $P=500$  бар и порядка 110 кдж/кг при давлении 1000 бар.

3) Изобарная теплоемкость и энтропия с достаточной точностью (порядка 1%) совпадают с идеально-газовыми значениями  $C_{p0}$  и  $S_0$ .

4) Весьма существенно отличаются от идеальных показатели адиабаты ( $\sim 40\%$ ) и скорость звука в воздухе (27%) при температуре  $1000^{\circ}\text{K}$  и давлении 1000 бар. При более высоких температурах влияние неидеальности уменьшается, составляя на температуре  $6000^{\circ}\text{K}$  для обеих величин немногим более 5% при  $P=1000$  бар.

Сравнение результатов настоящей работы с данными [1] показывает хорошее совпадение с ними при температурах  $1000-1300^{\circ}\text{K}$  во всем интервале давлений. Так энтропия и теплоемкость отличаются в десятых и сотых долях процента. Наибольшее расхождение в энтальпиях составляет 2,7 кдж/кг при  $T=1000^{\circ}\text{K}$  и  $P=1000$  бар. Отклонение в удельных объемах воздуха при давлении 1000 бар доходит до 2%. Однако, как отмечают авторы [1], в области высоких температур погрешность в удельных объемах, вычисленных в [1], может достигать указанной величины за счет неучета в [1] третьего и старших вириальных коэффициентов. Действительно, в случае азота наблюдается хорошее согласие в удельных объемах, рассчитанных нами и в [1]. Это объясняется использованием в [1] экспериментальных данных, имеющих для азота до температур  $\sim 1200^{\circ}\text{K}$ .

Наблюдается также хорошая сходимость результатов настоящей работы с [1] по коэффициентам переноса. Коэффициенты вязкости и теплопроводности азота согласуются с точностью порядка 1% со значениями [1]. Расхождение по коэффициентам переноса кислорода несколько больше, составляя при  $T = 1000^{\circ} \text{K}$  10% (вязкость) и 6% (теплопроводность).

Проведенное сравнение показывает, что наши данные достаточно плавно стыкуются с таблицами [1] и могут рассматриваться как их продолжение.

В области более высоких температур результаты работ других авторов отличаются от наших вследствие неучета ими реальности. Более подробно этот вопрос освещен в диссертации. Следует однако отметить, что при температурах выше  $8000^{\circ} \text{K}$  влияние неидеальности становится незначительным, и приводимые в приложении таблицы термодинамических свойств удовлетворительно стыкуются с [2]. Исключение составляет энтальпия, неидеальность которой еще значительна.

В реферируемой работе проведено также сравнение коэффициентов переноса в области высоких температур с экспериментальными и расчетными данными, опубликованными в литературе.

Выполненное сопоставление позволяет оценить точность таблиц термодинамических свойств приблизительно до 1%. Погрешность рассчитанных величин коэффициентов переноса значительно выше и в среднем составляет порядка 20%.

Второй вириальный коэффициент атомарного  
кислорода и азота / $\text{см}^3$ / моль/

Таблица 1

$T, ^{\circ} \text{K}$	$B_{\text{O}_2}$	$B_{\text{N}_2}$
2000	14,49	-
2500	13,98	-
3000	13,50	-

$T, \text{ }^\circ\text{K}$	$V_{\text{O}_2}$	$V_{\text{N}_2}$
3500	13,08	-
4000	12,69	4,761
4500	12,35	4,850
5000	12,04	4,932
5500	11,76	5,001
6000	11,51	5,053

### ВЫВОДЫ

1. Настоящая работа посвящена исследованию термодинамических и транспортных свойств воздуха и его компонентов в широкой области температур и давлений ( $T=1000 \div 6000^\circ\text{K}$ ,  $P=0,1 \div 1000$  бар) с учетом неидеальности и термической диссоциации.

2. В диссертации выполнен обзор и анализ существующих таблиц термодинамических свойств и коэффициентов переноса воздуха, азота и кислорода. Показана их недостаточность и необходимость дальнейшего исследования с целью получения надежных таблиц и диаграмм состояния в широкой области изменения параметров.

3. Проведен анализ и взаимное согласование опытных данных по сжимаемости и коэффициентам вязкости  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{Ar}$ , в результате которого получены опорные таблицы для каждого из перечисленных компонентов.

4. Сделан обзор эмпирических функций потенциальной энергии, применяемых для описания взаимодействия частиц с заполненными электронными оболочками. Обоснован выбор потенциальной функции (12,6) с переменными параметрами,

зависящими от температуры, на основе которой получены второй, третий вириальные коэффициенты и коэффициенты переноса во всем интервале температур (до  $6000^{\circ}\text{K}$ ).

5. Рассмотрены методы расчета кривых потенциальной энергии взаимодействия атомов с незаполненными электронными оболочками. Предложен способ, значительно упрощающий определение потенциальной кривой методом Ридберга-Клейна-Риса-Вандерслайса (РКРВ).

6. Выполнен анализ потенциальных функций, описывающих притягательные взаимодействия химически реагирующих атомов, в результате которого выбраны наиболее реалистичные в широком интервале междядерных расстояний. Проведено сравнение кривых потенциальной энергии стабильных электронных состояний азота и кислорода, с точными кривыми, полученными методом РКРВ. Даны соответствующие рекомендации.

7. Используя модель  $\delta$ -функции, рассчитана потенциальная энергия  ${}^5\Pi_u$  состояния кислорода, которая оказалась в хорошем согласии со значениями, полученными методом Вандерслайса.

8. На основе электростатической теоремы Гельмана-Фейнмана выполнен теоретический расчет силовых кривых  ${}^3\Sigma_u^+$ ,  ${}^5\Sigma_g^+$  и  ${}^7\Sigma_u^+$  состояний азота. Сравнение с результатами, полученными независимыми методами в [6], показало хорошую сходимость и пригодность потенциальных энергий [6] для расчета макроскопических свойств.

9. В области больших расстояний рассчитана дисперсионная энергия. Предложено два метода стыковки отталкивательных и притягательных участков потенциальных кривых. Результаты, полученные обоими методами, находятся в разумном согласии.

10. Сделан обзор методов вычисления второго вириального коэффициента химически реагирующих атомов. Выполнен теоретический расчет указанного вириального коэффициента для различных электронных состояний азота и кислорода на основе полученных кривых потенциальной энергии взаимодействия атомов. Оценка влияния квантовых эффектов на второй вириальный коэффициент показала, что в рассматриваемой

области температур величина квантовых поправок пренебрежимо мала.

Произведено статистическое усреднение вириальных коэффициентов по электронным состояниям.

11. Предложен метод учета взаимодействия разнородных частиц и на его основе получены потенциальные параметры разнородных взаимодействий.

12. Рассчитаны составы, термодинамические и транспортные свойства азота, кислорода и воздуха. Проведен анализ влияния неидеальности на термодинамические функции и показана необходимость учета поправок на реальность во всем рассматриваемом интервале температур.

13. Составлены подробные таблицы равновесных свойств диссоциированного воздуха (состав, кажущийся молекулярный вес, удельный объем, энтальпия, энтропия, изобарная теплоемкость, показатель адиабаты и скорость звука) в интервале температур  $1000 + 6000^{\circ}\text{K}$  и давлений  $0,1 + 1000$  бар, а также таблицы коэффициентов переноса воздуха и его компонентов при давлениях  $0,1 + 100$  бар и температурах до  $6000^{\circ}\text{K}$ .

Построены  $iS$  - диаграммы азота, кислорода и воздуха.

14. Сравнение с опытными и расчетными данными по термодинамическим и транспортным свойствам подтверждает надежность полученных величин в рассматриваемом интервале температур и дает основание считать, что рекомендуемые таблицы могут быть использованы в инженерных расчетах.

Все расчеты выполнялись на электронно-вычислительной машине М-20.

Материалы диссертации докладывались на Республиканской конференции по термодинамическим свойствам веществ. г. Киев, 1965 г. (два доклада) на XXVII научной конференции Одесского Технологического института им. М.В. Ломоносова, 1965 г.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах [10, 14, 22, 29].

## Литература

1. А.А. Вассерман, Я.З. Казавчинский, В.А. Рабинович. Теплофизические свойства воздуха и его компонентов. "Наука", М., 1966.
2. А.С. Предводителей, Е.В. Ступоченко, А.С. Плешанов, Е.В. Самуилов, И.Б. Рождественский. Таблицы термодинамических функций воздуха (для температур от 12000 до 20000° К и давлений от 0,001 до 1000 атм). АН СССР. 1959; А.С. Предводителей и др.

Таблицы термодинамических функций воздуха в интервале температур от 1000 до 12000° С и интервале давлений от 0,001 до 1000 атм. АН СССР, 1957; А.С. Предводителей и др. Термодинамические функции воздуха для температур от 1000 до 12000° К и давлений 0,001 до 1000 атм (графики функций), АН СССР, 1960.

3. Н.Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. Физматгиз. М. 1963.
4. П.М. Кессельман. Теплофизика высоких температур 2.876.1964.
5. E.A. Mason, L. Monchik *J. Chem. Phys.* 36.1622.1962.
6. J. T. Vanderslice, E. A. Mason, E. R. Lippincott *J. Chem. Phys.* 30.129.1959.
7. J. T. Vanderslice, E. A. Mason, W. G. Maisch, *J. Chem. Phys.* 31.738.1959.
8. J. T. Vanderslice, E. A. Mason, W. G. Maisch, *J. Chem. Phys.* 32.515.1960.
9. J. T. Vanderslice, E. A. Mason, W. G. Maisch, E. R. Lippincott *J. Chem. Phys.* 33.614.1960.
10. П.М. Кессельман, А.С. Бестужев, Ю.И. Бланк, А.К. Воронюк, С.А. Шекатолина. Республиканская конференция по термодинамическим свойствам веществ. Тезисы докладов. Киев. 1965.

11. O. Sinanoglu, K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* 31.960. 1959.
12. G. P. Varshni, *Revs, Modern Phys* 29.664. 1957.
13. D. Steele. E. R. Lippincott, J. T. Vander slice,  
*Revs, Modern Phys.* 34.239. 1962.
14. П.М. Кессельман, А.С. Бестужев, Ю.И. Бланк, С.А. Щекатолина. *Теплофизика высоких температур.* 4.801. 1966.
15. E. A. Mason, J. T. Vander slice *J. Chem. Ph.* 28, № 3, 1958.
16. Дж. Гиршфельдер, И. Кертисс, Р. Берд, *Молекулярная теория газов и жидкостей*, ИЛ. 1961.
17. K. S. Yun. S. Weissman, E. A. Mason.  
*Phys. Fluids.* 5, 380, 1962.
18. E. R. Lippincott, *J. Chem. Phys.* 26.1678. 1957.
19. П. Гомбаш. *Проблема многих частиц в квантовой механике*, ИЛ. 1952.
20. W. L. Clinton, W. C. Hamilton, *Revs.*  
*Mod. Phys.* 32, 422, 1960
21. W. L. Clinton, B. Rice, *J. Chem. Phys.*, 30, 542, 1959.
22. П.М. Кессельман, С.А. Щекатолина, А.С. Бестужев, Ю.И. Бланк. *Республиканская конференция по термодинамическим свойствам веществ. Тезисы докладов*, Киев, 1965.
23. A. Tubis, *Phys. Rev.*, 102, 1049, 1956.
24. Э.Э. Шпильрайн. *Докторская диссертация*, МЭИ. 1963.
25. П.М. Кессельман. *Докторская диссертация*, Одесса, 1966.
26. Stogryn, J. O. Hirschfelder. *J. Chem. Phys.* 31, 1531, 1959.

27. А.М. Семенов. Кандидатская диссертация. Москва, 1967.
28. Е.В. Самуйлов, И.Б. Рождественский. Физическая газодинамика, теплообмен и термодинамика газов высоких температур. АН СССР, 1962.
29. П.М. Кессельман, А.С. Бестужев, Ю.И. Бланк, А.С. Литвинов. Всесоюзная конференция по теплофизическим свойствам веществ при высоких температурах. Тезисы докладов. М. 1966.
30. П.М. Кессельман. Сборник "Теплофизика и теплотехника", Изд. "Наукова думка", Киев, 1964 г.
31. *J. O. Hirschfelder. j. Chem. Phys. 26, 282, 1957.  
Symp. Combust, 6th Yale Univ. 1956, 351, 1957.  
Proc. of the joint Conf. on Thermodynamic and  
Transp. Prop. of Fluids (Inst. of Mech. Eng. L.) (1958) p133.*
32. *J. N. Butter, R. S. Brokaw. j. Chem. Phys. 26, 1696, 1957.*
33. *R. S. Brokaw. j. Chem. Phys. 32.1005.1960.*
34. *J. C. Slater, J. G. Kirkwood, Phys. Rev, 37.682, 1931.*
35. *J. G. Kirkwood, Phys. Zs. 33, 57, 1932.*

БР 05008. Подписано к печати 19.1.68 г. Объем 1,5 печ. л.  
Уч. изд. л. 1,6 Заказ № 4. Тираж 200 экз. 1968.

---

Печатная лаборатория ОТИ имени М.В. Ломоносова  
Одесса, ул. Свердлова, 112.