

P O L S K A A K A D E M I A N A U K  
INSTYTUT MASZYN PRZEPLYWOWYCH

PRACE  
INSTYTUTU MASZYN  
PRZEPLYWOWYCH

TRANSACTIONS  
OF THE INSTITUTE OF FLUID-FLOW MACHINERY

62-63

WARSZAWA—POZNAŃ 1973

---

P A Ń S T W O W E W Y D A W N I C T W O N A U K O W E

---

# PRACE INSTYTUTU MASZYN PRZEPŁYWOWYCH

poświęcone są publikacjom naukowym z zakresu teorii i badań doświadczalnych w dziedzinie mechaniki i termodynamiki przepływów, ze szczególnym uwzględnieniem problematyki maszyn przepływowych

\*

## THE TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF FLUID-FLOW MACHINERY

exist for the publication of theoretical and experimental investigations of all aspects of the mechanics and thermodynamics of fluid-flow with special reference to fluid-flow machinery

---

KOMITET REDAKCYJNY - EXECUTIVE EDITORS  
KAZIMIERZ STELLER - REDAKTOR - EDITOR  
JERZY KOŁODKO · JÓZEF ŚMIGIELSKI  
ANDRZEJ ŻABICKI

REDAKCJA - EDITORIAL OFFICE  
Instytut Maszyn Przepływowych PAN, 80-952 Gdańsk,  
skr. pocztowa 621, Gdańsk-Wrzeszcz, ul. Gen. Józefa Fiszer 14, tel. 41-12-71

Copyright  
by Państwowe Wydawnictwo Naukowe  
Warszawa 1973

Printed in Poland

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE - ODDZIAŁ W POZNANIU

|                                          |                                       |
|------------------------------------------|---------------------------------------|
| Nakład 410+90 egz.                       | Oddano do składania 19 XII 1972 r.    |
| Ark. wyd. 19,5. Ark. druk. 15,375+2 wkl. | Podpisano do druku 29 IX 1973 r.      |
| Pap. druk. sat. kl. V, 70 g              | Druk ukończono w październiku 1973 r. |
| Nr zam. 814/155                          | D-15/787 Cena zł 58,-                 |

DRUKARNIA UNIwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu

Czwarte Seminarium poświęcone zagadnieniom  
MAGNETOHYDRODYNAMIKI STOSOWANEJ  
I GAZODYNAMIKI WYSOKICH TEMPERATUR

Jena, maj 1972

Čtvrtý Seminář o  
APLIKOVANÉ MAGNETOHYDRODYNAMICE  
A DYNAMICE PLYNU ZA VYSOKÝCH TEPLŮT

Jena, květen 1972

Viertes Arbeitsseminar über Fragen  
DER ANGEWANDTEN MAGNETOHYDRODYNAMIK  
UND HOCHTEMPERATUR-GASDYNAMIK

Jena, Mai 1972

Fourth Seminar on  
APPLIED MAGNETOHYDRODYNAMICS  
AND HIGH TEMPERATURE GASDYNAMICS

Jena, May 1972

Четвертый Семинар по  
ПРИКЛАДНОЙ МАГНИТОГИДРОДИНАМИКЕ  
И ГАЗОДИНАМИКЕ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Ена, май 1972 г.

JARMIL PREIS

Praha\*

## Beitrag zum dynamischen Gleichgewicht

### 1. Einführung

Bei einer Temperaturerhöhung erweist sich die Mannigfaltigkeit der Masse; es treten Fragmente der ursprünglichen Stoffe oft im angeregten Zustand auf. Für technische Applikationen ist es interessant zu wissen, wie groß ihre Anzahl ist und wovon sie abhängt. In dieser Hinsicht waren bestimmte Fortschritte bei geladenen Teilchen erzielt; ihr Resultat ist die Saha-Gleichung, die Beschreibung des Koronamodells [1] und der Niederdruckentladung bei Engel und Steenbeck [2]. Dagegen wurde dem Zerfall der Moleküle in Atome die Aufmerksamkeit nur unter den Gibbsschen Annahmen gewidmet. Die vorgelegte Arbeit befaßt sich mit dem Bereich, wo die Gibbsschen Voraussetzungen nicht erfüllt sind. Im Unterschied zu [3], wo ein allgemeiner Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante abgeleitet ist, werden wir einfachere Modelle behandeln und uns mit der Frage beschäftigen, wie solche Modelle die Gleichgewichtskonstante beeinflussen.

### 2. Zustand des Systems

Ein makroskopisches ruhendes System, wenn die Kenntnis der Mittelwerte genügend ist, beschreibt die Boltzmannsche Gleichung [4]

$$\frac{df_j(t, r)}{dt} = \sum_i \{f_i(t, r) k_{i,j}(t, r) - f_j(t, r) k_{j,i}(t, r)\}. \quad (1)$$

Die Indexe  $i, j \dots$  bestimmen die Partikelart, beziehungsweise ihren inneren Zustand.  $f(t, r)$  ist die Verteilungsfunktion, die von der Zeit  $t$  und den Koordinaten  $r$  abhängig ist.  $k_{i,j}$  stellt die Geschwindigkeitskonstante dar.

Wenn bestimmte diskrete Zustände für unsere Betrachtung wichtig sind, so können wir die Verteilungsfunktion durch die Beziehung  $f_i = n_i/n$  ersetzen, wo  $n_i$  die Anzahl der Partikeln im Zustand  $i$  ist und  $n = \sum n_i$ . Anstatt (1) erhalten wir dann

$$\frac{dn_j}{df} = \sum_i \{n_i k_{i,j} - n_j k_{j,i}\}. \quad (2)$$

\* Ústav termomechaniky ČSAV, Praha.

Wir drücken die Geschwindigkeitskonstante gewöhnlich in Form  $ZP \exp(-E/kT)$  für die Anregung aus.  $Z$  ist der Zusammenstoßfaktor,  $P$  der Wahrscheinlichkeitsfaktor und das letzte Glied ist der Arrheniussche Faktor. Der äußere Einfluß erweist sich vor allem durch den Translationsvorgang.

Betrachten wir nur schwere Partikeln, welche die Wand, an einer konstanten Temperatur gehalten, nach dem Abflauen der Relaxationsvorhänge an die Temperatur  $T$  erwärmt. Möge  $n_i$  die Anzahl der Partikeln im Grundzustand,  $n_j$  im angeregten Zustand sein, dann erhalten wir für dieses Modell unter den stationären Bedingungen

$$\frac{n_j}{n_i} = \exp\left(-\frac{E_{j,i}}{k_B T}\right). \quad (3)$$

Das ist die bekannte Boltzmannsche Verteilungsfunktion, welche ein Sonderfall der Gibbs'schen Verteilung für diskrete Zustände ist. Die Gleichung (3) setzt denselben Grad der Degeneration für beide Zustände und die Gültigkeit der mikroskopischen Irreversibilität, das ist  $\vec{P} = \tilde{P}$ , voraus. Der Anteil der effektvollen Teilchen ist durch den Arrheniusschen Faktor ausgedrückt.

Die Gleichung (3) gehorcht den Gibbs'schen Annahmen. Wir sagen, daß solches System im thermodynamischen oder statistischen Gleichgewicht ist.

Wenn unser System in einer Wechselwirkung mit Wänden steht, wo mindestens eine, eine andere Temperatur als die übrigen hat, entsteht ein stationärer Zustand; wir können jedem Punkt eine Temperatur formal zuschreiben. Wir sprechen von einem nichtisothermischen System oder vom lokalen (thermodynamischen) Gleichgewicht.

In den vorhergehenden Beispielen übte die Energiequelle, das ist die Wand, dieselbe Wirkung auf jeden Freiheitsgrad aus. Eine andere Situation entsteht in einem elektromagnetischen Feld. Dieses beeinflußt Ladungsträger und Photonen. Wenn die Zusammenstöße zwischen denselben Partikeln häufig und effektvoll sind, können wir jeder Gruppe eine andere Gruppentemperatur zuschreiben. In der Wirklichkeit tritt die Maxwell'sche Verteilung nicht ein; in den kinetischen Beziehungen wird der Wahrscheinlichkeitsfaktor die Abweichung ausdrücken.

Es ist dann selbstverständlich günstig jedem Freiheitsgrad eine eigene Temperatur zuzuschreiben. Bezeichnen wir die Zusammenstöße mit schweren Partikeln mit dem Index  $s$  und diejenigen mit freien Elektronen mit  $e$ , so können wir anstatt (3) schreiben

$$\frac{n_j}{n_i} = \frac{k_{i,j}^e + k_{i,j}^s}{k_{j,i}^e + k_{j,i}^s}. \quad (4)$$

Im Fall  $k_{i,j}^e \ll k_{i,j}^s$  und  $k_{j,i}^e \ll k_{j,i}^s$  oder umgekehrt geht (4) in einen Ausdruck, welcher der Gleichung (3) ähnlich ist, über. Wenn  $k_{i,j}^e \gg k_{i,j}^s$  und  $k_{j,i}^e \ll k_{j,i}^s$ , erhalten wir

$$\frac{n_j}{n_i} = \frac{Z^e \vec{P}^e}{Z^s \vec{P}^s} \exp\left(-\frac{E_{j,i}}{k_B T_e}\right). \quad (5)$$

Anstatt der rechten Seite der Gleichung (5) können wir schreiben

$$\frac{Z^e \vec{P}^e}{Z^s \vec{P}^s} \exp\left(-\frac{E_{j,i}}{k_B T_e}\right) = \exp\left(-\frac{E_{j,i}}{k_B T_j}\right), \quad (6)$$

wo  $T_j$  die formal eingeführte Temperatur ist, die durch die Beziehung (6) definiert wird.

Auch solche Zustände, wo die Temperatur eine Funktion der Freiheitsgrade ist, nennen wir nichtisothermische Zustände oder im dynamischen Gleichgewicht oder aber Zustände mit mehreren Temperaturen. Im allgemeinen Fall befindet sich unser System im Kontakt mit Wänden und äußeren Feldern. Dann, falls es günstig ist, führen wir die Temperatur als eine Funktion der Koordinaten und der Freiheitsgrade ein.

## 2. Dissoziation der Moleküle mit schweren Partikeln

In den Stoßwellen sind die schweren Teilchen für die Dissoziation wichtig. Sie regen die Schwingungszustände nach und nach an, bis diejenigen, welche im höchsten Zustand sind, ins kontinuierliche Spektrum übergehen. Ähnlich wie in [5], wenn wir noch die Emission durch die Geschwindigkeitskonstante  $k^z$  (Einstein-Koeffizient) in Betracht ziehen, ist die Zeitänderung der Partikelanzahl im  $n$ -ten Zustand

$$\dot{x}_n = -(ZP_{n,n+1} + ZP_{n,n-1} + k_{n,n-1}^z) x_n + ZP_{n-1,n} x_{n-1} + (ZP_{n+1,n} + k_{n+1,n}^z) x_{n+1}. \quad (7)$$

Setzen wir  $P_{0,1}/P_{1,0} = \dots P_{n,n+1}/P_{n+1,n} = \exp(-h\nu/k_B T_t)$  in (7) ein, wo  $T_t$  die Temperatur des Translationsvorganges ist, und führen wir die Bezeichnung  $b = k_{1,0}^z/ZP_{1,0}$  ein, ist

$$\frac{x_1}{x_0} = \dots \frac{x_{n+1}}{x_n} = \frac{\exp(-h\nu/k_B T_s)}{1+b}. \quad (8)$$

Im Fall  $b \neq 0$  können wir wieder, ähnlich wie in der Gleichung (6), eine Schwingungstemperatur  $T_v$  einführen. Nach einer Umformung liefern die Gleichungen (8) die Partikelanzahl im höchsten Zustand

$$\frac{x_m}{A_2^\alpha} = \frac{\exp(-m\theta_v)}{\sum \exp(-n\theta_v)}, \quad (9)$$

wo  $A_2^\alpha = \sum x_n$ ,  $\theta = h\nu/k_B T$  und  $\sum \exp(-n\theta)$  die Zustandssumme ist.

Weil der höchste Vibrationszustand und das kontinuierliche Spektrum demselben Energieniveau entsprechen, können wir in Betracht auf die Gleichungen (2) und (9) die Beziehung der Gleichgewichtskonstante schreiben.

$$K = \frac{[Q_A]^2}{Q_{A_2}} \exp(-m\theta_v). \quad (10)$$

$Q_A$  und  $Q_{A_2}$  sind die Zustandssummen des Translations-, Rotations- und Schwingungsvorganges für das Atom A und das Molekül  $A_2$  mit den Gruppentemperaturen  $T_t$ ,  $T_r$  und  $T_v$ .

Ähnlich können wir ein System mit mehreren Elektronenzuständen behandeln. Wenn wir diese Zustände mit griechischen Buchstaben bezeichnen, gilt es mit Hilfe (2)

$$\sum_{\nu=\alpha}^{\Omega} \{x_m^\nu [Q_A]^2 - [A]^2 Q^\nu\} = 0. \quad (11)$$

Schreiben wir  $\sum_y \sum_n x_n^y = A_2$  und führen wir die Temperatur der Elektronenzustände mit der Beziehung

$$\frac{A_2^y}{A_2} = \frac{\exp(-E_y/k_B T_y)}{G} \quad (12)$$

ein, wo  $G = \sum_{y=\alpha}^{\Omega} \exp(-E_y/k_B T_y)$ , erhalten wir nach einer Umformung

$$K = [Q_A]^2 \left\{ \sum_y \exp \left( -\frac{D^y}{k_B T_v} - \frac{D^z - D^y}{k_B T_y} \right) \right\} \{Y Q_{A_2} G\}^{-1}. \quad (13)$$

$D(=mh\nu)$  ist die Dissoziationsenergie und  $Y$  die Anzahl der Elektronenzustände. Unter den isothermischen Bedingungen geht (13) in die bekannte Beziehung für die Gleichgewichtskonstante über.

Im Fall der Anregung der Elektronenzustände mit schweren Partikeln erscheint der Term  $\exp(-D_y/k_B T)$  im Wahrscheinlichkeitsfaktor  $P$  als Folge der Energie- und Impulserhaltungssätze. Auch die Emission unterdrückt die Anregung. So können wir in den Stoßwellen die niedrigen Temperaturen für die angeregten Zustände erwarten. Setzen wir voraus, daß nur eine Temperatur erniedrigt wird. Hinsichtlich der Gleichung (13) ist das Verhältnis der nichtisothermischen  $K^n$  und isothermischen Gleichgewichtskonstante  $K^i$

$$\frac{K^n}{K^i} = \frac{(Y-1) + \exp \left\{ -\frac{D^z - D^y}{k_B} \left( \frac{1}{T_y} - \frac{1}{T} \right) \right\}}{Y} \quad (14)$$

Die mit Hilfe (14) berechneten Werte  $K^n/K^i$  für  $T_s = T_v = T = 3 \cdot 10^3$  K mit  $D = 5 \cdot 10^4$  und  $10^5$  kcal/Mol im Modell mit 2 und 5 Zuständen sind in der Tabelle 1 angeführt. Wenn nur die Vibrationstemperatur erniedrigt wird ( $T_v = 3 \cdot 10^3$  K und  $D = 5 \cdot 10^4$  kcal/Mol), so erhalten wir die in der Tabelle 2 angeführten Werte.

Tabelle 1

$K^n/K^i$ , wenn die Temperatur eines Elektronenzustandes  $T_e$  erniedrigt ist ( $T = T_v = T_s = 3 \cdot 10^3$  K). Dissoziationsenergie  $D$  ist  $5 \cdot 10^4$  und  $1 \cdot 10^5$  kcal/Mol

| $T_e - 10^3$ °K |                       |     | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5  | 2,8  | 2,9  | 3,0 |
|-----------------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|-----|
| $K^n/K^i$       | $D$<br>$5 \cdot 10^4$ | $Y$ |     |     |     |      |      |      |     |
|                 |                       | 2   | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,59 | 0,77 | 0,88 | 1,0 |
|                 |                       | 5   | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,83 | 0,91 | 0,95 | 1,0 |
|                 | $1 \cdot 10^5$        | 2   | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,51 | 0,64 | 0,77 | 1,0 |
|                 |                       | 5   | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,81 | 0,86 | 0,91 | 1,0 |

Tabelle 2

$K^n/K^i$ , wenn die Temperatur des Vibrationszustandes niedriger ist ( $T_v = 3 \cdot 10^3$  K,  $D = 5 \cdot 10^4$  kcal/Mol)

| $T_e - 10^3$ °K | 3   | 3,1  | 3,2  | 3,3  | 3,5  | 4,0  |
|-----------------|-----|------|------|------|------|------|
| $K^n/K^i$       | 1,0 | 0,76 | 0,64 | 0,46 | 0,30 | 0,12 |

Aus den beiden Tafeln geht der große Einfluß der Schwingungstemperatur hervor. Das ist begreiflich, weil dieser Fall der Temperaturabnahme aller Elektronenzustände äquivalent ist. In Betracht auf die Werte des Einstein-Koeffizienten erwarten wir gewöhnlich die Temperaturabnahme einiger Elektronenzustände. Dann ist der Wert der nicht-isothermischen Gleichgewichtskonstante um 10 - 40 % niedriger.

### 3. Dissoziation der Moleküle durch Elektronen

Die Elektronen regen leicht sowohl die Vibrations- als auch die Elektronenzustände an. Sehr interessant sind die nichtstabilen Elektronenzustände mit der unmittelbaren Dissoziation. In diesem Fall erhalten wir die kinetische Gleichung

$$\frac{1}{2} \frac{dA}{dt} = (\vec{k}^s + \vec{k}^e) A_2 - (\vec{k}^s + \vec{k}^e) [A]^2. \quad (15)$$

Setzen wir  $\vec{k}^s < \vec{k}^e$  und  $\vec{k}^s > \vec{k}^e$  voraus, was gewöhnlich bei  $T_s < T_e$  und niedriger Elektronenkonzentration der Fall ist. Wenn wir auf ähnliche Weise vorgehen, können wir schreiben

$$K = \frac{[Q_A]^2}{Q(T_r^\alpha)} \sum_{y^*} \exp\left(-\frac{D^{y^*}}{k_B T_{y^*}}\right) [Y Q_{A_2} G]^{-1}. \quad (16)$$

Die nichtstabilen Zustände sind mit Sternen bezeichnet. Man soll sie im Gliede  $G$  berücksichtigen.

Der Vorgang ins Kontinuum ist relativ schnell. Ziehen wir in Betracht nur die Anregung des nichtstabilen Zustandes und die Rekombination, können wir schreiben

$$\frac{n_j^*}{n_i} = \frac{Z^e \vec{P}^{e*}}{Z^s \vec{P}^s} \exp\left(-\frac{D^*}{k T_e}\right). \quad (17)$$

Die Beziehung (17) ermöglicht die Temperatur der nichtstabilen Zustände zu berechnen. Wenn  $T_e$  genügend groß ist, können wir in der ersten Annäherung  $\exp(-D^*/k_B T_e) \approx 1$  setzen. Dann erhalten wir

$$T_{y^*} \approx \frac{D^*}{k_B \lg \frac{Z_s \vec{P}^s}{Z^e \vec{P}_e}}. \quad (18)$$

Aus (17) folgt, daß je höher die Dissoziationsenergie ist, desto größer die Temperatur  $T_{y^*}$  ist.

Dieses Modell entspricht dem Modell des Kapitels 2, wenn  $\vec{k}^s = \vec{k}^e$ . In der Entladung mit Elektronenkonzentration  $10^{-9} \text{ cm}^{-3}$  unter dem Druck 1 Torr ist es bei  $T_s = 3 \cdot 10^3 \text{ K}$  ( $2,4 \cdot 10^3 \text{ K}$  und  $800 \text{ K}$ ), wenn  $T_e = 10^4 \text{ K}$  ( $5 \cdot 10^3 \text{ K}$ ,  $10^3 \text{ K}$ ).

Mit dem Anwachsen des Stromes steigt die Größe  $\vec{k}_e$ . Im Fall  $\vec{k}_e > \vec{k}_s$  erhalten wir anstatt (17) einen Ausdruck, der förmlich gleich dem isothermischen Zustand gleicht. Die Temperatur der freien Elektronen bestimmt dann die Dissoziation. Im Fall der Glimmentladung

ist sie  $10^4$ °K. Dieser Temperatur entspricht volle Dissoziation der meisten Stoffe. Weil solche Erscheinung nicht beobachtet wurde, ist die Rekombination mit Hilfe der freien Elektronen für Niederdruckentladungen nicht charakteristisch.

#### 4. Dissoziation der Moleküle durch Photonen und Einfluß der Diffusion

Die Photonen können ebenso wie die freien Elektronen die Dissoziation der Moleküle von den höchsten Vibrationszuständen und von den nichtstabilen Elektronenzuständen verwirklichen. Wichtig sind die kurzwelligigen Quellen, die nichtstabile Zustände anregen. Da gilt dasselbe, was bereits über die Elektronen gesagt wurde.

Wir nahmen bisher an, daß die Prozesse im gleichartigen System abliefen. Solche Bedingung erfüllen die Stoßwellen, weniger aber verschiedene Niederdruckentladungen. Im Bogen werden die Partikeln dagegen dauernd von der Arbeitszone abgetragen und es tritt kein stationärer Zustand ein.

Einen Sonderfall stellt eine Entladung dar, wo die Wände eine katalytische Einwirkung haben. Die Wand kann mehr die Rekombination beschleunigen, weil sie nicht „weiß“, wie hoch die Temperatur der Elektronen ist.

#### 5. Schlußfolgerungen

Bei der Beschreibung eines Gassystems gehen wir gewöhnlich von den Boltzmannschen Gleichungen aus. Wenn ihnen eine konstante Verteilungsfunktion entspricht, sprechen wir von den stationären Bedingungen. Erfüllt die Verteilungsfunktion die Gibbsschen Voraussetzungen, so erhalten wir das thermodynamische Gleichgewicht. Wenn es nicht der Fall ist, entsteht ein nichtisothermisches System mit dem lokalen oder dynamischen Gleichgewicht.

Das dynamische Gleichgewicht finden wir in den Stoßwellen. Weil da die Temperatur der angeregten Zustände erniedrigt ist, erhalten wir einen kleineren Wert der Gleichgewichtskonstante.

In den Niederdruckentladungen kann eine andere Partickel einen anderen Vorgang verwirklichen. Die Gleichgewichtskonstante wird dann auch durch die Dissoziationsenergie bestimmt.

Zu ähnlichen Schlüssen kommt man bei Photonen. Ein weiterer Faktor ist die Diffusion und der katalytische Einfluß der Wände.

#### Literatur

- [1] I. S. Šklovskij, *Fizika solnečnoj korony*. Moskva 1964.
- [2] A. Engel, *Ionized Gases*. Oxford 1955.
- [3] J. Preis, *The equilibrium constant in the state of dynamical equilibrium*. Czech. J. Phys., 1972, 5.
- [4] O. A. Malkin, *Relaksacionnyje procesy v gazach*. Moskva 1971.
- [5] E. V. Stupočenko, S. A. Losev, A. I. Osipov, *Relaksacionnyje procesy v udarnych volnach*. Moskva 1965.

**Przyczynek do równowagi dynamicznej****Streszczenie**

W pracy określono liczby wzbudzonych cząstek i „stałej równowagi” dysocjacji w systemie gazowym, w którym elektrony swobodne i fotony odgrywają dużą rolę.

**A Contribution to the Dynamic Equilibrium Problem****Summary**

The work presented determines the number of excited molecules as well as the "equilibrium constant" of dissociation in a gaseous system where free electrons and photons play an important part.

**К вопросу о динамическом равновесии****Резюме**

В работе определяется число возбужденных частиц и „константа равновесия” диссоциации в газовой системе, где свободные электроны и фотоны играют большую роль.