

L212

ANDRZEJ SZANIAWSKI

UWZGLĘDNIENIE ZJAWISK
RELAKSACYJNYCH
W RÓWNANIACH PRZEPŁYWU
I
ICH WPŁYW NA STRUKTURĘ
SŁABEJ FALI UDERZENIOWEJ



~~8703~~

część I

ZJAWISKA RELAKSACYJNE
W PRZEPŁYWACH

Praca habilitacyjna

39/D



Warszawa 1957

Zjawiska relaksacyjne w przepływach

1. W s t ę p

Jeśli dowolny układ termodynamiczny wytrącimy ze stanu równowagi i odizolujemy od wpływu czynników zewnętrznych, to ponowne osiągnięcie równowagi nastąpi dopiero po pewnym czasie nazywanym czasem relaksacji¹⁾. Wielkość czasu relaksacji jest zależna od własności fizycznych rozpatrywanego układu termodynamicznego oraz od rodzaju wywołanego w nim zakłócenia. W "klasycznej" mechanice ośrodków ciągłych zakładamy milcząco, że chwilowy stan małego elementu ośrodka jest stanem jego równowagi termodynamicznej, czyli przyjmujemy, że zjawiska relaksacyjne przebiegają nieskończenie szybko (czas relaksacji jest nieskończenie krótki). Założenie to jest naogół wystarczającym przybliżeniem istniejącego stanu rzeczy, lecz w niektórych przypadkach jak np. w dynamice gazów silnie zdysocjonowanych lub mieszanin z przemieszczającymi w nich reakcjami chemicznymi zjawiska relaksacyjne mogą odgrywać znaczną rolę (patrz [3] str 646).

Istnienie zjawisk relaksacyjnych jest związane z zakłóceniem tzw. wewnętrznych stopni swobody w czasie trwania nieodwracalnych przemian termodynamicznych. Uwzględnieniem tych zjawisk przy układaniu ogólnych równości ruchu płynów zajmiemy się poniżej. Posłużymy się przy tym wprowadzonymi przez Onsagera metodami termodynamiki procesów nieodwracalnych (patrz [3] do [6]).

1/ Właściwie osiągnięcie równowagi jest procesem asymptotycznym a czas relaksacji bywa określony w ten sposób, by początkowe zakłócenie zostało zmniejszone w określonym umownie stosunku.

Plynem będziemy tu nazywać taki ośrodek ciągły, dla którego stan termodynamicznej równowagi jest określony przy pomocy dwóch parametrów objętości właściwej v i entropii właściwej s . Oczywiście za te dwa podstawowe parametry stanu moglibyśmy równie dobrze obrać temperaturę T i ciśnienie p lub p i v itp. byleby określały one jednoznacznie stan równowagi termodynamicznej.

Wprowadzony przy pomocy takiej definicji termin "płyn" obejmuje swoim zakresem większość lecz nie wszystkie ciecze i gazy. Np. do określenia stanu termodynamicznej równowagi naelektryzowanego gazu zjonizowanego poza parametrami s i v należałoby jeszcze podać gęstość ładunków elektrycznych a do określenia stanu roztworu należałoby poza s, v podać stosunek mas substancji rozpuszczonych do masy rozpuszczalnika. Zato w ujęciu naszym płynami nie mogą być żadne ciała stałe. Ich stan termodynamiczny określony jest bowiem poza entropią s nie tylko objętością v lecz całym polem tensora odkształceń, którego częścią jedynie jest zmiana objętości v , lecz który zawiera w sobie również odkształcenia postaciowe.

Mając podane parametry stanu, pozostałe wielkości termodynamiczne możemy obliczyć na podstawie równania stanu ~~badanej~~ badanej substancji. Równanie stanu ^{1/} płynu może mieć postać

$$(1.1) \quad U = U(s, v),$$

1/ Równaniem stanu jest naogół nazywana zależność $F(p, v, T) = 0$

Zależność tę można otrzymać z ogólniejszego równania (1.1)

opierając się na dwóch pierwszych zasadach termodynamiki przez

rugowanie S z układu (1.2). Natomiast z równania $F(p, v, T) = 0$ nie można bez dodatkowych założeń ułożyć równania (1.1). ^{Niestety} ułożenie ściśle zależności (1.1) jest bardzo trudne gdyż zwykły znany jedynie przyrosty entropii i przyrosty energii wewnętrznej a nie ich wielkości absolutne. Zamiast równania (1.1.) mamy właściwie równanie $\Delta U = \Delta U(\Delta s, v)$. W rozpatrywanych poniżej zagadnieniach różnica między wartościami ^{relatywnymi} względnymi i ~~absolutnymi~~ nie odgrywa roli.

ich przyrostami

gdzie U jest energią wewnętrzną właściwą. Wykażemy bez trudu, że możemy dla danych S, V wyliczyć z niego pozostałe wielkości termodynamiczne. Wykorzystując podstawowy wzór termodynamiczny

$$dU = T ds - p dv$$

znajdujemy od razu

$$(1.2) \quad T(s, v) = \frac{\partial U(s, v)}{\partial s}, \quad p = - \frac{\partial U(s, v)}{\partial v}.$$

Ciepłota (enthalpię) $H = U + p v$, energię swobodną $F = U - T s$, potencjał termodynamiczny $G = U - T s + p v$ otrzymamy teraz ze wzorów

$$(1.3) \quad \begin{cases} H(s, v) = U(s, v) + \frac{\partial U(s, v)}{\partial v} v \\ F(s, v) = U(s, v) - \frac{\partial U(s, v)}{\partial s} s \\ G(s, v) = U(s, v) - \frac{\partial U(s, v)}{\partial s} s + \frac{\partial U(s, v)}{\partial v} v \end{cases}$$

Jeśli wygodniejszym jest dla nas obranie za zmienne niezależne dwóch innych spośród czterech parametrów s, v, p, T , to możemy na podstawie wzorów (1.2) przeprowadzić wymaganą zamianę zmiennych.

Weźmy dla przykładu gaz doskonały o stałym cieple właściwym przy stałej objętości $c_v = \text{const}$. Jego równanie stanu (1.1) ma postać

$$(1.4) \quad U(s, v) = c_v T_0 \left(\frac{v}{v_0} \right)^{-\mathcal{L}+1} \cdot e^{\frac{s}{c_v}},$$

gdzie T_0, v_0 są stałymi będącymi wartościami temperatury T i objętości v w pewnym umownie określonym stanie odniesienia, zaś $\mathcal{L} = c_p / c_v$ jest stosunkiem ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu c_p i przy stałej objętości c_v . Wykorzystajmy

(1.2).

$$T(s, v) = T_0 \left(\frac{v}{v_0} \right)^{-\gamma+1} e^{\frac{s}{c_v}} \quad , \quad p(s, v) = \frac{c_v (\gamma-1) T_0}{v_0} \left(\frac{v}{v_0} \right)^{-\gamma} e^{\frac{s}{c_v}}$$

i wyrugujmy stąd entropię

$$S(v, T) = c_v (\gamma-1) \ln \frac{v}{v_0} + c_v \ln \frac{T}{T_0} = R \ln \frac{v}{v_0} + c_v \ln \frac{T}{T_0}$$

obierając za zmienne niezależne T i v a otrzymamy znane równanie Clapeyrona

$$p(T, v) = \frac{RT}{v} .$$

Rugując S z równania (1.4) sprawdzamy, że

$$U(T, v) = c_v T ,$$

czyli ciepło właściwe c_v jest stałe

$$c_v = \frac{\partial U(T, v)}{\partial T} = \text{const.}$$

analogicznie mogliśmy się przekonać, że gaz spełniający równanie van der Waalsa

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

o stałym cieple właściwym c_v jest opisany równaniem stanu

$$(1.5) \quad U(s, v) = c_v T_0 \left(\frac{v-b}{v_0} \right)^{-\gamma+1} e^{\frac{s}{c_v}} - \frac{a}{v} .$$

Z tego, że do określenia stanu termodynamicznej równowagi płynu wystarczają dwa parametry nie wynika bynajmniej, że przy ich pomocy możemy również określić dowolny stan ruchu.

Raczej przeciwnie stan ruchu będzie naogół określony większą, dla każdego płynu inną liczbą parametrów. Weźmy dla przykładu gaz składający się z cząsteczek wieloatomowych. Energia każdej

1) Na podstawie znanych zależności termodynamicznych jest

$$c_v (\gamma-1) = c_v \gamma - c_p = c_p - c_v = R , \quad \text{gdzie przez } R \text{ oznaczyliśmy stałą gazową,}$$

z tych cząsteczek składa się z energii kinetycznej ruchu postępowego i obrotowego oraz z energii drgań (pomijając inne rodzaje energii, jak np. energia jądrowa, których wielkości nie ulegają zmianie w czasie ruchu). W warunkach termodynamicznej równowagi dla każdego stanu s , U średnie wartości tych energii pozostają względem siebie w określonym stosunku. Jeśli teraz nagle zmienimy adiabatycznie ~~objętość~~ objętość U zmieni się nagle przede wszystkim energia kinetyczna ruchu postępowego cząsteczek i dopiero na skutek licznych zderzeń ustali się po pewnej chwili nowy stan równowagi, któremu będzie odpowiadał nowy podział energii na poszczególne stopnie swobody. Aby określić jednoznacznie stan przejściowy możnaby np. poza objętością U podać jako nowe zmienne średnie energie kinetyczne: E_1 - ruchu postępowego cząsteczki E_2 - jej ruchu obrotowego i E_3 - średnią energię jej drgań. Ponieważ czas osiągnięcia równowagi termodynamicznej (czas relaksacji) jest w gazach bardzo mały, więc we większości zagadnień dopuszczalne jest założenie, że stan ruchu opisywany jest ^{(tym samym parametrem co (stan równowagi))} w bardziej złożonych mieszaninach czas ten może być dużo większy (patrz [3] str 692)

Drugą cechą odróżniającą zachodzące w ruchu rzeczywiste przemiany od przemian wyidealizowanych "kwasistatycznych", tzn takich że w każdej chwili ruchu badany układ jest w równowadze termodynamicznej, jest nieodwracalność przemian rzeczywistych.

Wiemy, że przemiany odwracalne są jedynie abstrakcyjną idealizacją rzeczywistych przemian nieodwracalnych, gdy te ostatnie przebiegają dostatecznie powoli, aby ich stany pośrednie mogły być uważane za wystarczająco bliskie stanów równowagi termodynamicznej oraz gdy znikają wszystkie opory dysypacyjne.

Wreszcie zwróćmy uwagę na to, że w czasie rozpatrywania zachodzących w ruchu przemian nieodwracalnych należy również zbadać sens fizyczny samych parametrów stanu. Jeśli bowiem objętość właściwa v będąca stosunkiem objętości do wypełniającej ją masy posiada jednakowy sens dla wszystkich przemian, to już ciśnienie p będące wynikiem oddziaływania sił powierzchniowych sąsiadujących ze sobą elementów należy w przypadku przemian nieodwracalnych uogólnić wprowadzając tensor naprężeń σ^{ik} 1/ Ten symetryczny tensor posiada sześć różnych składowych, które jedynie w granicznym przypadku przemian odwracalnych dają się wyrazić przy pomocy jednej wielkości p i tensora metrycznego g^{ik} w postaci

$$\sigma^{ik} = -g^{ik} p.$$

Niestety w ogólnym przypadku ruchu powyższa równość nie jest spełniona. Jeszcze gorzej jest z temperaturą i entropią właściwą. Istnieje kilka definicji tych wielkości, definicje te są równoważne jedynie przy rozpatrywaniu powolnych przemian odwracalnych. A więc po pierwsze możemy temperaturę określić w sposób doświadczalny mierząc ją bezpośrednio odpowiednio wyskalowanym termometrem. Lecz wszystkie termometry dopiero po pewnym okresie czasu

1/ Posługiwać się tu będziemy oznaczeniami tensorowymi (patrz [7]

i [9]). Wskaźniki umieszczone po prawej stronie oznaczają odpowiednie współrzędne wektora (tenzora) kontrawariantne, jeśli są u góry (np v^i) ~~kontra~~ kowariantne jeśli są u dołu (np v_i).

Wskaźnik oznaczający numer porządkowy danej wielkości będziemy umieszczać pod symbolem (np. g_1, g_2, \dots, g_n) Tensor metryczny

g_{ik} (oraz g^{ik}) jest znany w obranym układzie współrzędnych. W układzie kartezjańskim ortonormalnym jest $g_{ik} = g^{ik} = \begin{cases} 0 & i \neq k \\ 1 & i = k \end{cases}$

przebywania w otoczeniu o stałej temperaturze są zdolne wskazać tę temperaturę. Wskazania termometru w warunkach szybko zachodzących zmian termodynamicznych mogą nawet nie podawać jego własnej temperatury. Drugi sposób określenia temperatury a pierwszy dla określenia entropii jest związany z ^{wymaganiem} ~~w warunkach~~ wpływającymi ze sformułowaniem drugiej zasady termodynamiki przez Caratheodory'ego (patrz [4]). Jeżeli pierwszą zasadę termodynamiki wyrazimy w postaci różniczkowej

$$dQ = dU + dL$$

gdzie dQ jest doprowadzonym do układu z zewnątrz ciepłem a dL jest wykonaną przez układ pracą, przy czym oba te wyrażenia różniczkowe nie są różniczkami zupełnymi (dlatego też oznaczyliśmy je przez d) oraz jeżeli układ podlega przemianom odwracalnym, to $1/T$ jest dla dQ czynnikiem całkującym.

To ostatnie zdanie może służyć jako sformułowanie drugiej zasady termodynamiki dla przemian odwracalnych, lecz możemy je również uważać za definicję temperatury T oraz nowej funkcji -entropii S , której różniczką zupełną jest wyrażenie

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

W przypadku przemian nieodwracalnych dQ nie posiada czynnika całkującego i powyższa definicja temperatury i entropii nie ma sensu. Wreszcie ostatnie definicje temperatury i entropii oparte są na metodach statystycznej termodynamiki. Jeśli przez $\frac{mc^2}{2}$ oznaczymy średnią energię kinetyczną ruchu postępowego cząstki gazu, a przez k stałą Boltzmanna, to temperaturę można zdefiniować wzorem

$$T = \frac{2}{3k} \frac{mc^2}{2}$$

Definicja ta nie jest ogólna i nie posiada większego znaczenia. Natomiast wielkość entropii jest związana z prawdopodobieństwem termodynamicznym rozpatrywanego stanu układu termodynamicznego, niezależnie czy jest to stan równowagi czy też stan ruchu. Jeśli przez W oznaczymy prawdopodobieństwo termodynamiczne danego stanu to entropia jednego mola S jest określona wzorem.

$$(1.6) \quad S = k \ln W + \text{const.}$$

Tę ostatnią definicję entropii przyjmować będziemy głównie do opisu przemian nieodwracalnych, gdyż dla przemian odwracalnych możemy również korzystać z równoważnej jej definicji poprzedniej.

Rozpatrzmy teraz dowolną nieodwracalną przemianę płynu.

Dowolny stan przejściowy takiej przemiany możemy określić, jak to stwierdziliśmy uprzednio, przy pomocy pewnej liczby parametrów. Jako pierwsze dwa parametry obierzemy objętość właściwą v i entropię właściwą określoną wzorem (1.6), którą dla odróżnienia jej od entropii S stanu równowagi oznaczymy przez S^x . Następnie "wewnętrzne" parametry określające przemiany nieodwracalne oznaczymy przez q_1, q_2, \dots, q_n . Dowolną przemianę nieodwracalną można teraz jednoznacznie określić podając jej równania

$$(1.7) \quad v = v(t), \quad S^x = S^x(t), \quad q_1 = q_1(t), \quad \dots, \quad q_n = q_n(t),$$

gdzie t jest miarą czasu.

Wyobraźmy sobie teraz przestrzeń "parametrową" $(n+2)$ - wymiarową v, S^x, q_1, \dots, q_n (przestrzeń taka w przypadku $n=1$, gdy posiada ona trzy wymiary przedstawiona została na rys. 1).

Dowolny stan może być wyobrażony w tej przestrzeni przy pomocy punktu P^x , dowolna przemiana przy pomocy linii L^x . Zbiór stanów równowagi termodynamicznej odpowiadających różnym wartościom parametrów S, v będzie w naszej przestrzeni przedstawiony w postaci pewnej powierzchni, którą oznaczymy Σ (patrz rys. 1).

Jej równania będą miały postać

$$(1.8) \quad U = U, \quad S^* = S, \quad q_1 = q_1(s, U), \dots, \quad q_n = q_n(s, U).$$

Wydzielmy zbior nieodwracalnych przemian termodynamicznych, w czasie których plyn jest odizolowany od otoczenia nie wymieniając z nim energii ani poprzez przewodzenie ciepła ani przez wykonanie pracy. Energia wewnętrzna oraz objętość właściwa są wówczas wielkościami stałymi

$$(1.9) \quad U(s^*, U, q_1, \dots, q_n) = \text{const.}, \quad U = \text{const.}$$

Ponieważ z drugiej zasady termodynamiki wynika, że każdy odosobniony układ dąży do osiągnięcia równowagi termodynamicznej charakteryzującej się maksymalną wartością entropii S , więc możemy stąd wysnuć wniosek, że linia λ odpowiadająca naszej przemianie winna mieć punkt wspólny z powierzchnią Σ . Przy pomocy rodziny linii λ możemy przyporządkować punktem całej przestrzeni parametrowej punkty na powierzchni Σ (np. prowadząc przez punkt P^* linię λ do przebicia powierzchni Σ w punkcie P na rys. 1 otrzymujemy przyporządkowanie dowolnemu punktowi P^* punktu P na powierzchni Σ).

Rys. 2 Przeprowadźmy teraz zamianę zmiennych obierając za zmienne niezależne parametry stanu równowagi U, S oraz parametry q_1, \dots, q_n , przy czym stan równowagi odpowiada punktowi P połączonego linią λ z danym punktem P^* . Nowe parametry q_1, q_2, \dots, q_n obierzemy w ten sposób, aby stawały się one równe zero na powierzchni Σ (patrz rys. 2), czyli (patrz (1.8))

$$(1.10) \quad q_1(s, U) = q_2(s, U) = \dots = q_n(s, U) = 0.$$

W tak obranym układzie parametrów będziemy w dalszym ciągu przeprowadzać wszystkie obliczenia.

Entropię S^x możemy teraz przedstawić jako funkcję od nowych zmiennych

$$S^x = S^x(s, v, q_1, q_2, \dots, q_n),$$

która na podstawie drugiej zasady termodynamiki osiąga maksimum S w stanie równowagi

$$S^x(s, v, 0, 0, \dots, 0) = S.$$

Stąd wynika, że w rozwinięciu S^x w szereg potęgowy parametrów

q_1, q_2, \dots, q_n nie mogą występować wyrazy liniowe a wyrazy kwadratowe winny tworzyć formę kwadratową określoną ujemnie, czyli

$$(1.11) \quad S^x(s, v, q_1, \dots, q_n) = S - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n A_{ij}(s, v) q_i q_j + \dots,$$

gdzie symetryczna macierz $A_{ij}(s, v)$ jest dodatnio określona.

Energia wewnętrzna będzie teraz równa odpowiedniej energii stanu równowagi

$$(1.12) \quad U [S^x(s, v, q_1, \dots, q_n), v, q_1, \dots, q_n] = U(s, v)$$

W nowej przestrzeni parametrowej v, s, q_1, \dots, q_n linie przemiany spełniają równania

$$(1.13) \quad s = \text{const.}, \quad v = \text{const.}$$

W przypadku przestrzeni trójwymiarowej v, s, q (rys. 2) są one prostymi prostopadłymi do Σ .

Równania dowolnej przemiany (1.7) możemy teraz zapisać w postaci

$$(1.13) \quad v = v(t), \quad s = s(t), \quad q_1 = q_1(t), \dots, \quad q_n = q_n(t)$$

a odpowiadającą tej przemianie w przestrzeni parametrów linię nazwiemy L^x (rysunki 1 i 2). Tak jak każdemu stanowi $P^x(s, v, q_1, \dots, q_n)$ przyporządkowaliśmy przy pomocy przemiany λ stan równowagi termodynamicznej $P(s, v)$, tak samo przemianie nieodwracalnej L^x możemy przyporządkować przemianę L (rysunki 1 i 2) o równaniach

$$(1.14) \quad v = v(t), \quad s = s(t), \quad q_1 = q_2 = \dots = q_n = 0.$$

Stany przejściowe P przemiany L są więc "rzutami" przy pomocy przemiany λ odpowiednich stanów P^x przemiany L^x . W ten sposób dowolny proces nieodwracalny możemy rozpatrywać jako złożony z pewnej części opisanego równaniem (1.14) i z drugiej części zawsze nieodwracalnej opisanego równaniami

$$(1.15) \quad q_1 = q_1(t), \quad q_2 = q_2(t) \dots \quad q_n = q_n(t).$$

Jeśli przemiana zachodzi bardzo powoli wpływ tej drugiej części (1.15) można zaniedbać, co też zawsze się robi przyjmując, że stan ^{ruchu} określony jest parametrami s, v . W niniejszej pracy postaramy się choć w pierwszym przybliżeniu ten wpływ uwzględnić. Przed ułożeniem ogólnych równań ruchu płynu omówimy szczegółowo wykorzystane do tego postulaty i założenia.

2. Przyjęte założenia

Rzeczywiste ciecze i gazy mają, jak wiemy budowę molekularną. Składają się one z wielkiej liczby cząstek poruszających się chaotycznie z różnymi prędkościami we wszystkich kierunkach. Dwie cząsteczki sąsiadujące ze sobą w pewnej chwili mogą po pewnym czasie rozdzielić się na znaczną odległość. Podstawową własnością rozpatrywanych przez nas płynów, które są jedynie abstrakcją płynów rzeczywistych, jest to, że traktujemy je jak ośrodek ciągły. Oznacza to, że dwa bardzo bliskie sobie punkty płynu nie powinny

się wiele różnić prędkościami i winny stale ze sobą sąsiadować. Wektor przesunięcia $\Delta \vec{r}$ łączący początkowe położenie rozpatrywanego punktu płynu z jego położeniem chwilowym oraz pochodna tego wektora względem czasu $\vec{u} = \dot{\Delta \vec{r}}$ (prędkość punktu płynu) winny w każdej chwili być ciągłymi funkcjami punktów przestrzeni. Wydzielony w naszym płynie element objętości ograniczony myślowo pewną powierzchnią podlega w czasie ruchu deformacji lecz nie zmienia swojej zawartości. Nie wynika stąd bynajmniej, że chaotyczne ruchy molekularne zostały przez nas całkowicie pominięte. Są one uwzględnione w inny sposób w takich makroskopowych efektach jak przewodnictwo cieplne czy lepkość.

Znacznie bardziej zbliżone do rzeczywistości jest założenie izotropowości płynu, tzn. przyjęcie, że jego własności fizyczne nie są zależne od kierunku w przestrzeni. Oznacza to, że wszystkie stałe fizyczne płynu mogą być tylko wielkościami skalarowymi.

Jako trzecie podamy wymienione we wstępie założenie, że stan termodynamicznej równowagi określają dwa parametry, za które obraliśmy objętość właściwą v i entropię właściwą s . Pozostałe parametry i funkcje stanu możemy określić z danego dla naszego płynu równania $U = U(s, v)$.

W dowolnym stanie ruchu, który nie musi być stanem równowagi termodynamicznej, stan płynu jest określony dwoma poprzednimi parametrami s, v oraz n dodatkowymi parametrami wewnętrznymi q_1, q_2, \dots, q_n . Określony parametrami s, v stan równowagi został określony na str g . Parametry q_1, q_2, \dots, q_n obieramy w ten sposób, by z chwilą osiągnięcia równowagi stawały się one równe zero. Entropia $S^*(s, v, q_1, q_2, \dots, q_n)$ w stanie ruchu jest określona prawdopodobieństwem termodynamicznym ze wzoru (1.6)

Wreszcie zakładamy, że termodynamiczny stan ruchu jest bardzo zbliżony do stanu termodynamicznej równowagi. Oznacza to, że parametry q_1, q_2, \dots, q_n , wszystkie pochodne względem czasu oraz wszystkie inne wielkości znikające wraz z osiągnięciem równowagi możemy uważać za nieskończenie małe odrzucając ich wyższe potęgi występujące w rozwinięciach w szeregi potęgowe.

Do ułożenia równań ruchu płynu przyjmować będziemy dowolny układ współrzędnych krzywoliniowych x^1, x^2, x^3 , przy czym będą to współrzędne Eulera. Metrykę naszego układu współrzędnych oznaczymy przez $g_{ik}(x^1, x^2, x^3)$. Do zapisywania wzorów stosować będziemy notację tensorową [7] niezmienniczą względem zamiany współrzędnych.

Rys. 3

Wydzielmy w naszym poruszającym się płynie dowolną objętość V ograniczoną zamkniętą powierzchnią Σ (rys. 3). Objętość ta zawierając wewnątrz ograniczającej ją powierzchni ciągle te same cząstki płynu może sama ulegać odkształceniu zmieniając się od wartości $V(0)$ w chwili początkowej ($t=0$) do $V(t)$ w chwili dowolnej.

Każdy z punktów P płynu zajmie w przestrzeni nowe położenie, które możemy określić jednoznacznie przy pomocy wektora przemieszczenia $\Delta \vec{r}$ łączącego początkowe i chwilowe położenia naszego punktu. Oznaczmy przez x^1, x^2, x^3 chwilowe współrzędne punktu P , które są jednocześnie współrzędnymi Eulera, a przez u^i współrzędne jego prędkości \vec{u} .

Wydzielmy w otoczeniu dowolnego punktu P nieskończenie mały element objętościowy dV o masie $dm = \rho dV$, gdzie przez $\rho(x^1, x^2, x^3, t)$ oznaczyliśmy chwilową gęstość płynu w danym miejscu. Przyjmujemy, że na każdy taki element działa siła masowa o współrzędnych $f^i \rho dV$.

Wydzielmy na powierzchni \sum dowolny nieskończenie mały jej element $d\sum$. Przyjmujemy, że przez każdy taki element wskutek przewodnictwa doprowadzone jest z zewnątrz w czasie dt ciepło $-Q^i n_i d\sum dt$. Przez Q^i oznaczyliśmy współrzędne wektora strumienia ciepła a przez n_i , współrzędne (kowariantne) wektora jednostkowego \vec{n} prostopadłego do rozpatrywanego elementu powierzchni i skierowanego na zewnątrz objętości V . Poza tym przyjmujemy jeszcze, że na każdy element $d\sum$ działają siły powierzchniowe wyrażone w obranym układzie współrzędnych przy pomocy tensora naprężeń σ^{ik} .

Podaliśmy założenia określające własności rozpatrywanych płynów i zakres rozważanych przez nas ruchów oraz wprowadziliśmy podstawowe oznaczenia. Obecnie podamy podstawowe postulaty fizyczne, z których wyprowadzimy równania ruchu.

3. Postulaty fizyczne i wyprowadzone z nich zależności matematyczne

Przed przystąpieniem do omawiania podstawowych postulatów fizycznych podamy wzór pozwalający obliczyć pochodną względem czasu z całki dowolnej funkcji A (skalarowej, wektorowej lub tensorowej) po objętości V przemieszczającej się wraz z cieczą (patrz [8])

$$(3.1) \quad \frac{d}{dt} \int_V A dV = \int_V \left[\frac{\partial A}{\partial t} + \nabla_i (A u^i) \right] dV.$$

Przez ∇_i oznaczyliśmy operację pochodnej kowariantnej (patrz [7], [8] i [9]) stającą się pochodną cząstkową $\partial/\partial x^i$, jeśli układ współrzędnych x^1, x^2, x^3 jest prostokątnym kartezjańskim.

Pierwszym postulatem, jaki tu wykorzystamy, jest zasada zachowania masy. Masa wydzielonej objętości V poruszającej się wraz z płynem nie zmienia się z czasem, czyli

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV = 0$$

stąd po wykorzystaniu (3.1) znajdujemy

$$\int_V \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_i (\rho u^i) \right] dV = 0.$$

Ponieważ całka ta jest równa zero dla każdej objętości V , więc równa, zero musi być wyrażenie podcałkowe

$$(3.2) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_i (\rho u^i) = 0.$$

W ten sposób otrzymaliśmy tzw. równanie ciągłości.

Jako drugi postulat wykorzystajmy teraz prawo przyrostu pędu. Pochodna pędu wydzielonej objętości płynu V względem czasu jest na podstawie tego prawa równa sumie wszystkich sił zewnętrznych działających na wydzielony element płynu. Suma sił zewnętrznych jest równa całce z sił objętościowych $\int_V f^k \rho dV$ oraz całce z sił powierzchniowych $\int_{\Sigma} \sigma^{ik} n_i d\Sigma$ (siła działająca na element $d\Sigma$ jest na zasadzie definicji naprężenia σ^{ik} równa $\sigma^{ik} n_i$). Tę ostatnią można na podstawie twierdzenia Gaussa-Ostrogradskiego przedstawić w postaci całki objętościowej i w rezultacie suma wszystkich sił jest równa całce

$$\int_V (f^k \rho + \nabla_i \sigma^{ik}) dV.$$

Pęd naszej objętości V jest równy sumie pędów wszystkich jej cząstek, czyli całce $\int_V \rho u^k dV$. Pochodną tego pędu obliczymy na podstawie (3.1)

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho u^k dV = \int_V \left[\frac{\partial (\rho u^k)}{\partial t} + \nabla_i (\rho u^k u^i) \right] dV.$$

Prawo przyrostu pędu możemy więc napisać w postaci równania

$$\int_V \left[\frac{\partial(\rho u^k)}{\partial t} + \nabla_i(\rho u^k u^i) \right] dV = \int_V (f^k \rho + \nabla_i \sigma^{ik}) dV,$$

które jest słuszne dla każdego V . Stąd wynika równość wyrażeń podcałkowych

$$(3.3) \quad \frac{\partial(\rho u^k)}{\partial t} + \nabla_i(\rho u^k u^i) = f^k \rho + \nabla_i \sigma^{ik}.$$

Lewą stronę otrzymanego równania możemy jeszcze przekształcić do postaci

$$\left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_i(\rho u^i) \right] u^k + \rho \left(\frac{\partial u^k}{\partial t} + u^i \nabla_i u^k \right),$$

której pierwsza część (w nawiasie kwadratowym) jest na zasadzie (3.2) równa zeru, zaś część druga zawiera w nawiasie pochodną substancjalną ^{1/} prędkości u^k czyli przyspieszenie $\dot{u}^k = D u^k / D t$.

Równanie (3.3) możemy więc teraz przedstawić w postaci

$$(3.4) \quad \frac{D u^k}{D t} = f^k + \frac{1}{\rho} \nabla_i \sigma^{ik}.$$

 1/Pochodną substancjalną $\dot{A} = DA/Dt$ pewnej wielkości A względem czasu nazywamy taką pochodną, która powstaje przez różniczkowanie względem czasu wielkości A związanej z poruszającą się cząstką płynu. Ponieważ położenie każdej cząstki płynu jest funkcją czasu ($x^i = x^i(t)$), więc dla obranej cząstki jest

$$A(t) = A[x^1(t), x^2(t), x^3(t), t]$$

oraz

$$\frac{DA}{Dt} = \frac{\partial A}{\partial x^1} \frac{dx^1}{dt} + \frac{\partial A}{\partial x^2} \frac{dx^2}{dt} + \frac{\partial A}{\partial x^3} \frac{dx^3}{dt} + \frac{\partial A}{\partial t}$$

Lecz pochodne dx^i/dt są równe współrzędnym prędkości cząstki u^i a pochodne cząstkowe $\partial/\partial x^i$ należy w przypadku gdy A nie jest skalarom lub gdy x^1, x^2, x^3 jest układem krzywoliniowym zastąpić przez niezmiennicze operatory ∇_i czyli

$$\frac{DA}{Dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + u^i \nabla_i A.$$

Pochodna krętu (sumy momentów pędu względem środka masy) względem czasu wydzielonej objętości płynu jest równa momentowi wypadkowemu sił zewnętrznych względem środka masy. Z tego, sformułowanego w ten sposób prawa przyrostu krętu wynika, czego tu nie będziemy wyprowadzać (patrz [2]), że tensor naprężeń jest symetryczny.

$$(3.5) \quad \sigma^{ik} = \sigma^{ki}$$

Następnym postulatem, który tu wymienimy jest zasada zachowania energii, wyrazimy ją następująco. Suma wykonanej w czasie dt na wydzielonej objętości płynu V pracy sił zewnętrznych oraz doprowadzonego w tymże czasie ciepła jest równa przyrostowi sumy energii wewnętrznej (termodynamicznej) i kinetycznej. Praca sił zewnętrznych jest równa sumie pracy sił objętościowych

$$\int_V f^k s u_k dt dV \text{ i pracy sił powierzchniowych } \int_{\Sigma} \sigma^{ik} n_i u_k dt d\Sigma.$$

Tę ostatnią na podstawie tw. Gaussa-Ostrogródzkiego możemy przed-

stawić w postaci całki objętościowej $\int_V \nabla_i (\sigma^{ik} u_k) dV dt$. Doprowadzone przez powierzchnię Σ ciepło wynosi $\int_{\Sigma} Q^i n_i dt d\Sigma$

a po przekształceniu $\int_V \nabla_i Q^i dV dt$. Suma wykonanej pracy

i doprowadzonego ciepła jest więc równa całce objętościowej

$$\int_V [f^k s u_k + \nabla_i (\sigma^{ik} u_k) - \nabla_i Q^i] dV dt.$$

Przyrost sumy energii wydzielonej objętości wynosi

$$d \int_V \left(s u + s \frac{u_k u^k}{2} \right) dV.$$

Prawu zachowania energii możemy więc (po podzieleniu przez dt) nadać postać matematyczną

$$\frac{d}{dt} \int_V \left[s \left(u + \frac{u_k u^k}{2} \right) \right] dV = \int_V [f^k s u_k + \nabla_i (\sigma^{ik} u_k) - \nabla_i Q^i] dV.$$

Postępując jak poprzednio tzn. wykorzystując wzór (3.1) i przyrównując wyrażenia podcałkowe otrzymamy stąd równanie

$$(3.6) \quad \frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(u + \frac{u_k u^k}{2} \right) \right] + \nabla_i \left[\rho \left(u + \frac{u_k u^k}{2} \right) u^i \right] = f^k \rho u_k + \nabla_i (\sigma^{ik} u_k) - \nabla_i Q^i,$$

które możemy przekształcić do postaci

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_i (\rho u^i) \right] \left(u + \frac{u_k u^k}{2} \right) + \rho u_k \left(\frac{D u^k}{D t} - f^k - \frac{1}{\rho} \nabla_i \sigma^{ik} \right) + \rho \frac{D u}{D t} = \\ = \sigma^{ik} \nabla_i u_k - \nabla_i Q^i. \end{aligned}$$

Lecz pierwsze dwa wyrażenia w tym równaniu są równe zero na zasadzie poprzednich postulatów (patrz równania (3.2) i (3.4), zaś iloczyn symetrycznego tensora σ^{ik} przez tensor niesymetryczny $\nabla_i u_k$ możemy przekształcić rozkładając ten ostatni na sumę jego części symetrycznej i antysymetrycznej

$$\nabla_i u_k = \frac{1}{2} (\nabla_i u_k + \nabla_k u_i) + \frac{1}{2} (\nabla_i u_k - \nabla_k u_i).$$

Jeśli oznaczymy

$$(3.7) \quad \varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} (\nabla_i u_k + \nabla_k u_i),$$

to iloczyn $\sigma^{ik} \nabla_i u_k$ możemy przedstawić w postaci iloczynu dwóch tensorów symetrycznych

$$\sigma^{ik} \nabla_i u_k = \sigma^{ik} \varepsilon_{ik}.$$

Stosując powyższe przekształcenia możemy nasze równanie (3.6) sprowadzić do postaci

$$(3.8) \quad \rho \frac{D u}{D t} = \sigma^{ik} \varepsilon_{ik} - \nabla_i Q^i.$$

1/Latwo wykazać, że iloczyn tensora symetrycznego σ^{ik} przez dowolny tensor antysymetryczny ω_{ik} jest równy zero. Gdyby bowiem było $\sigma^{ik} \varepsilon_{ik} = J \neq 0$, to $J = \sigma^{ik} \omega_{ik} = \sigma^{ki} \omega_{ik}$ oraz $-J = \sigma^{ik} \omega_{ki}$, lecz zmieniając oznaczenia wskaźników $J = \sigma^{ki} \omega_{ik} = \sigma^{ik} \omega_{ki} = -J$, co jest możliwe tylko dla $J = 0$.

Otrzymane równanie możemy interpretować jako jedną z postaci zapisu I zasady termodynamiki: doprowadzone do jednostki objętości w jednostce czasu ciepło $-V_i Q^i$ dodane do mocy sił powierzchniowych $\sigma^i \xi_{i,k}$ równa się pochodnej względem czasu energii wewnętrznej jednostki objętości $\rho D\mathcal{U}/Dt$. Należy zwrócić uwagę, że otrzymane równanie jest niezależne ani od parametrów ruchu mechanicznego (prędkości, przyspieszenia cząstki), ani od sił objętościowych (masowych).

Drugą zasadę termodynamiki można podzielić na dwie części. Pierwszą jej część - dla przemian odwracalnych sformułowaliśmy na str. 7, możemy ją w połączeniu z pierwszą zasadą zapisać w postaci

$$(3.9) \quad d\mathcal{U} = T ds - p dV$$

(w naszym przypadku $oL = p dV$), z której wynikają wzory

$$(1.2) \quad T = \frac{\partial \mathcal{U}(s, v)}{\partial s}, \quad p = - \frac{\partial \mathcal{U}(s, v)}{\partial v}.$$

Oczywiście rozpatrywana przez nas przemiana jest nieodwracalną. Mimo to możemy jej przyporządkować taką przemianę odwracalną, dla której zachodzi (1.12), zaś wzory (1.2) możemy uważać za definicję wielkości T i p . Drugą część drugiej zasady termodynamiki dla przemian nieodwracalnych omówimy nieco szerzej.

Przyjmijmy na początku, że dowolny stan chwilowy w czasie trwania przemiany nieodwracalnej jest określony tymi samymi parametrami co stan równowagi termodynamicznej np. parametrami v, s ($T = \partial \mathcal{U} / \partial s$). Wówczas przyrost entropii \mathcal{S} układu w czasie $\Delta t = t_2 - t_1$ spełnia nierówność

$$(3.10) \quad \mathcal{S}(t_2) - \mathcal{S}(t_1) \geq \int_{t_1}^{t_2} \frac{dQ}{T},$$

gdzie przez dQ oznaczyliśmy ciepło doprowadzone z zewnątrz do układu w czasie dt . Przyjmując bardziej ogólne założenie, że stany przemian nieodwracalnych są określone większą liczbą parametrów v, s, q_1, \dots, q_n niż liczba parametrów stanu równowagi napotykamy odrazu na trudność w stosowaniu nierówności (3.10) polegającą na tym, że "statyczne" definicje entropii i temperatury tracą wówczas sens (patrz str. 6). Nasuwa się więc pytanie jaką interpretację nadać występującym we wzorze wielkościom S i T (przez dQ rozumiemy zawsze tę ilość energii, która jest doprowadzona z zewnątrz na skutek różnicy temperatury istniejącej między rozpatrywanym układem a jego otoczeniem zewnętrznym). Jeśli chodzi o entropię, to w rozważanym przez nas przypadku definiować ją będziemy przy pomocy wzoru (1.6). Natomiast do definicji temperatury wykorzystamy wprowadzone we wstępie przyporządkowanie - każdemu stanowi P^x odpowiedniego stanu równowagi termodynamicznej P (str. 9). Pod temperaturą T stanu P^x określonego parametrami v, s, q_1, \dots, q_n będziemy więc rozumieli temperaturę $T = \partial U(s, v) / \partial s$. W ten sposób dla rozważanych zagadnień nadałiśmy jednoznaczny sens sformułowania drugiej części drugiej zasady termodynamiki (3.10)

Z zasady tej wynika wprowadzone uprzednio rozwinięcie

$$(1.11) \quad S^x(s, v, q_1, q_2, \dots, q_n) = S - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n A_{ij}(s, v) q_i q_j + \dots$$

Rozpatrując bowiem przemiany adiabatyczne ($dQ=0$) możemy z nierówności (3.10) wysnuć wniosek że końcowa entropia stanu równowagi S musi być większa od entropii S^x stanu początkowego, czyli w rozwinięciu w szereg wokół stanu równowagi s, v entropia S^x musi osiągać maksimum równe S .

Zastosujmy teraz tę zasadę do wydzielonej objętości płynu. Entropia tego płynu wynosi $\int_V s^* \rho dV$. W czasie dt entropia ta dozna przyrostu

$$d \int_V s^* \rho dV.$$

Ciepło jest doprowadzone w tym czasie w niejednakowej temperaturze, gdyż temperatury elementów powierzchni $d\Sigma$ mogą się różnić między sobą. Obliczmy całkę $-\int_{\Sigma} \frac{Q' n_i d\Sigma dt}{T}$. Stosując wzór Gaussa - Ostrogradskiego otrzymujemy

$$-\int_{\Sigma} \frac{Q' n_i d\Sigma dt}{T} = -\int_V \nabla_i \left(\frac{Q'}{T} \right) dV dt.$$

Nierówność (3.10) możemy teraz zapisać w postaci

$$d \int_V s^* \rho dV > -\int_V \nabla_i \left(\frac{Q'}{T} \right) dV dt$$

lub inaczej

$$(3.11) \quad \frac{d}{dt} \int_V s^* \rho dV + \int_V \nabla_i \left(\frac{Q'}{T} \right) dV > 0.$$

Nierówność tę możemy przekształcić stosując wzór (3.1), wtedy otrzymamy

$$\int_V \left[\frac{\partial(\rho s^*)}{\partial t} + \nabla_i (\rho s^* u^i) + \nabla_i \left(\frac{Q'}{T} \right) \right] dV > 0$$

a stąd wynika

$$(3.12) \quad \frac{\partial(\rho s^*)}{\partial t} + \nabla_i (\rho s^* u^i) + \nabla_i \left(\frac{Q'}{T} \right) \geq 0.$$

Wprowadźmy "szybkość powstawania entropii" w jednostce objętości (rate of entropy production)

$$(3.13) \quad \theta = \frac{\partial(\rho s^*)}{\partial t} + \nabla_i (\rho s^* u^i) + \nabla_i \left(\frac{Q'}{T} \right),$$

wówczas drugą zasadę termodynamiki możemy zapisać w postaci

$$(3.14) \quad \theta \geq 0$$

przy czym znak równości może mieć miejsce jedynie w stanach równowagi termodynamicznej.

Przekształćmy θ do postaci

$$\theta = s^* \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_i (\rho u^i) \right] + \rho \left(\frac{Ds^*}{Dd} - \frac{Ds}{Dt} \right) + \rho \frac{Ds}{Dt} + \frac{\nabla_i Q^i}{T} - \frac{\nabla_i T Q^i}{T^2},$$

pomnóżmy przez T i wykorzystajmy wzory (3.2), (3.9) i (3.8) a otrzymamy

$$(3.15) \quad T\theta = T\rho \left(\frac{Ds^*}{Dt} - \frac{Ds}{Dt} \right) + (\sigma^{ik} + \rho g^{ik}) \varepsilon_{ik} - \frac{\nabla_i T Q^i}{T}$$

Ponieważ $T > 0$, więc z (3.14) wynika nierówność

$$(3.16) \quad T\theta \geq 0$$

Przy podanych założeniach z ogólnych postulatów fizycznych wyprowadziliśmy równania

$$(3.17) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_i (\rho u^i) = 0 \\ \frac{Du^k}{Dt} = f^k + \frac{1}{\rho} \nabla_i \sigma^{ik}, \quad \sigma^{ik} = \sigma^{ki}, \\ \rho \frac{D\mathcal{U}(s, \nu)}{Dt} = \sigma^{ik} \varepsilon_{ik} - \nabla_i Q^i; \quad \nu = \frac{1}{\rho}, \quad \varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} (\nabla_i u_k + \nabla_k u_i), \\ T(s, \nu) = \frac{\partial \mathcal{U}(s, \nu)}{\partial s}, \quad p(s, \nu) = - \frac{\partial \mathcal{U}(s, \nu)}{\partial \nu} \end{array} \right.$$

oraz nierówność

$$(3.18) \quad T\theta \geq 0, \quad \text{gdzie } T\theta = T\rho \left(\frac{Ds^*}{Dt} - \frac{Ds}{Dt} \right) + (\sigma^{ik} + \rho g^{ik}) \varepsilon_{ik} - \frac{\nabla_i T Q^i}{T}.$$

Funkcje $\mathcal{U}[s(x^1, x^2, x^3, t), v(x^1, x^2, x^3, t)]$,
 $s^x[s(x^1, x^2, x^3, t), v(x^1, x^2, x^3, t), q_1(x^1, x^2, x^3, t), \dots, q_n(x^1, x^2, x^3, t)]$,
 $T[s(x^1, x^2, x^3, t), v(x^1, x^2, x^3, t)]$, $p[s(x^1, x^2, x^3, t), v(x^1, x^2, x^3, t)]$

zależą przy tym od miejsca i czasu pośrednio poprzez znane funkcje $\mathcal{U}(s, v)$, $s^x(s, v, q_1, q_2, \dots, q_n)$, $T(s, v)$, $p(s, v)$.
 Same równania (3.17) nie wystarczają do wyznaczenia ruchu płynu, gdyż liczba ich jest mniejsza od liczby występujących w nich niewiadomych. Brakujące równania wyprowadzimy z nierówności (3.18) metodą Onsagera. W tych dodatkowych równaniach występować będą jednak pewne stałe materiałowe, których wyznaczenie jest możliwe bądź to przy pomocy doświadczenia bądź też w oparciu o mechanikę statyczną.

4. Zależność Onsagera

Ogólną metodę wyprowadzania dodatkowych równań termodynamiki procesów nieodwracalnych podał Onsager w 1932 roku. Metoda ta bierze za podstawę II zasadę termodynamiki w postaci nierówności

$$T\theta \geq 0,$$

przy czym funkcja $T\theta$ przedstawiona jest w postaci sumy iloczynów "uogólnionych sił termodynamicznych" X_i przez "uogólnione strumienie" J_i , czyli

$$(4.1) \quad T\theta = X_1 J_1 + X_2 J_2 + \dots + X_n J_n.$$

Liczba występujących wyrazów n zależy od liczby wewnętrznych stopni swobody przemiany nieodwracalnej, zaś ich sens fizyczny zależy od konkretnego zagadnienia fizycznego. Np. gdy rozpatrujemy przepływ prądu i przepływ ciepła, to siłami będą wielkości proporcjonalne do natężenia pola elektrycznego i gradientu temperatury a odpowiednimi strumieniami - strumień ładunku elek-

trycznych i strumień ciepła. Z chwilą osiągnięcia równowagi termodynamicznej znikają zarówno strumienie J_i jak i siły X_i a szybkość powstawania entropii staje się równa zero $T\theta = 0$.

Stan chwilowy przemiany nieodwracalnej jest określony parametrami stanu równowagi termodynamicznej, którą osiągnęlibyśmy, gdybyśmy przerwali proces izolując układ od otoczenia, oraz n wielkościami (np. siłami X_1, X_2, \dots, X_n), które charakteryzują "nieodwracalność" naszej przemiany. Pozostałe wielkości (np. strumienie J_1, J_2, \dots, J_n) możemy przedstawić jako funkcje parametrów stanu równowagi oraz n parametrów stanu zakłóconego. Rozwińmy funkcje

$$J_i = J_i(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad i = 1, 2, \dots, n$$

(pominięcie w zapisie parametrów stanu równowagi nie zmienia toku rozumowania) w szereg potęgowy parametrów stanu zakłócenia

$$J_i = J_i(0) + \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j + \dots$$

i podstawmy do (4.1). Aby spełniony był warunek $T\theta \geq 0$ dla każdego układu sił X_1, X_2, \dots, X_n , rozwinięcie funkcji $T\theta$ w szereg potęgowy winno się rozpoczynać od formy kwadratowej określonej dodatnio. Musi więc być $J_i(0) = 0$ i rozwinięcie J_i może się rozpoczynać dopiero od wyrazów liniowych. Rozpatrując jedynie przemiany bardzo zbliżone do przemian odwracalnych, na tych wyrazach liniowych możemy się zatrzymać. Założenie takich liniowych zależności między siłami a strumieniami

$$(4.2) \quad J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j$$

stanowi istotę metody Onsagera. Współczynniki L_{ij} mogą być wyznaczone bądź to metodami doświadczalnymi, bądź też teoretycznymi metodami mechaniki statystycznej, są one funkcjami parametrów stanu równowagi. Związki (4.2) podawane są często w literaturze jako pierwszy postulat Onsagera. Jak wykazaliśmy powyżej, nie stanowią

one jednak nowego postulatu fizycznego a wynikają z drugiej zasady termodynamiki przy założeniu, że stan zakłócony różni się bardzo mało od stanu równowagi termodynamicznej, i przy przyjęciu metody matematycznej rozwijania w szereg potęgomy.

Jako drugi postulat Onsagera podawany jest związek

$$(4.3) \quad L_{ij} = L_{ji}$$

określający symetrię współczynników Onsagera .

Ten dodatkowy postulat można wyprowadzić w oparciu o odwracalność procesów na gruncie termodynamiki statystycznej.

Posiadająca sens fizyczny macierz L_{ij} powinna być nieosobliwa i dodatnio określona ($T\theta \geq 0$), można dla niej znaleźć macierz odwrotną M_{ij} , przy pomocy której możemy wyrażać związki odwrotne do (4.2)

$$(4.4) \quad X_i = \sum_{j=1}^n M_{ij} J_j$$

Podstawiając (4.2) lub (4.4) do (4.1) znajdujemy dodatnio określone formy kwadratowe

$$(4.5) \quad T\theta = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n L_{ij} X_i X_j = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n M_{ij} J_i J_j$$

Analizując matematycznie te formy możemy wyznaczyć w jakich granicach winny być zawarte współczynniki Onsagera, by posiadały one sens fizyczny ($T\theta \geq 0$)

Przed zastosowaniem metody Onsagera do rozpatrywanego przez nas przypadku przekształćmy nieco wyrażenie $T\theta$ (3.15) wykorzystując przy tym założenie, że stan jest bardzo zbliżony do stanu równowagi termodynamicznej. Zróżniczkujemy w tym celu rozwinięcie S^x (1.11)

$$\frac{Ds^x}{Dt} = \frac{Ds}{Dt} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[2A_{ij} q_i \frac{Dq_j}{Dt} + \frac{\partial A_{ij}}{\partial S} q_i q_j \frac{Ds}{Dt} + \frac{\partial A_{ij}}{\partial v} q_i q_j \frac{Dv}{Dt} \right] + \dots$$

i podstawmy do (3.15) odrzucając nieskończenie małe trzeciego rzędu a otrzymamy

$$(4.6) \quad T\theta = (\sigma^{ik} + p g^{ik}) \varepsilon_{ik} - \frac{\nabla_i T}{T} Q^i - T_S \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n A_{ij} q_j \frac{Dq_j}{Dt}$$

Porównując to wyrażenie z (4.1) widzimy, że siłami termodynamicznymi mogą być w naszym przypadku

$$(4.7) \quad \sigma^{ik} + p g^{ik}, \quad -\frac{\nabla_i T}{T}, \quad -T_S \sum_{i=1}^n A_{ij} q_j,$$

zaś odpowiadającymi im strumieniami

$$(4.8) \quad \varepsilon_{ik}, \quad Q^i, \quad \frac{Dq_j}{Dt}.$$

Należy przy tym zwrócić uwagę, że mamy tu do czynienia z wielkościami trojakiemu rodzaju: tensorami, wektorami i skalarami.

Przy układaniu związków Onsagera (4.4) należy pamiętać o założeniu, że rozpatrywany płyn posiada własności izotropowe, tzn. że wszelkie stałe materiałowe winny być skalarami, bądź też winny dać się wyrazić przy pomocy skalarów i tensora metrycznego g_{ik} . Tworząc związki liniowe między siłami (4.7) a strumieniami (4.8) (podobnie jak w (4.4)) możemy się przekonać, że nie zawsze występują w nich wszystkie wielkości. Np. tworząc zależność między siłą $-\frac{\nabla_i T}{T}$ (wektorem) a strumieniami $\varepsilon_{ik}, Q^i, \frac{Dq_j}{Dt}$ widzimy, że $-\frac{\nabla_i T}{T}$ może zależeć liniowo od tensora lub skalaru jedynie wtedy, gdy współczynnik proporcjonalności będzie tensorem nieparzystej walencji, co w założeniu izotropowości płynu odrzucamy. Związki Onsagera (4.4) możemy więc w naszym przypadku zapisać w postaci

$$\sigma^{ik} + g^{ik} p = 2\mu \varepsilon^{ik} + \lambda g^{ik} \varepsilon_l^l + g^{ik} \sum_{j=1}^n L_j \frac{Dq_j}{Dt} ,$$

$$-\frac{\nabla_i T}{T} = \frac{1}{kT} Q_i ,$$

(4.9)

$$-T \sum_{i=1}^n A_{ij} q_i = M_j \varepsilon_l^l + \sum_{i=1}^n N_{ji} \frac{Dq_i}{Dt} .$$

Współczynniki μ, λ i k dobraliśmy w ten sposób, aby pokrywały się one ze wprowadzonymi w hydromechanice współczynnikami lepkości i przewodnictwa cieplnego.

Związki wyrażające drugi postulat Onsagera (4.3) miałyby w naszym przypadku postać równości

$$(4.10) \quad L_j = M_j , \quad N_{ij} = N_{ji} \quad (i, j = 1, 2, \dots, n).$$

Aby się przekonać, jakim jeszcze warunkom czyniłyby ^{winny} wprowadzone współczynniki $\mu, \lambda, L_j, k, M_j, N_{ij}$ podstawmy wyrażenia (4.9) do (4.6)

$$\begin{aligned} T\theta &= (2\mu \varepsilon^{ik} + \lambda g^{ik} \varepsilon_l^l + g^{ik} \sum_{j=1}^n L_j \frac{Dq_j}{Dt}) \varepsilon_{ik} + \frac{Q_i Q^i}{kT} + \\ &+ \sum_{j=1}^n (M_j \varepsilon_l^l + \sum_{i=1}^n N_{ji} \frac{Dq_i}{Dt}) \frac{Dq_j}{Dt} = \\ &= 2\mu \varepsilon^{ik} \varepsilon_{ik} + \lambda (\varepsilon_l^l)^2 + \frac{Q_i Q^i}{kT} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n N_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j + \\ &+ \varepsilon_l^l \sum_{i=1}^n (L_j + M_j) \dot{q}_j . \end{aligned}$$

Otrzymana forma kwadratowa nie zmieni swej wartości, jeśli zmienimy układ współrzędnych. Nowy ortonormalny kartezjański układ współrzędnych obierzemy w ten sposób, aby współrzędne tensora ε_{ik} miały

wartości podane przez macierz

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_I & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{II} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{III} \end{pmatrix}$$

W układzie tym $\varepsilon_i^l = \varepsilon_I + \varepsilon_{II} + \varepsilon_{III}$, $\varepsilon^{ik} \varepsilon_{ik} = (\varepsilon_I)^2 + (\varepsilon_{II})^2 + (\varepsilon_{III})^2$
 a naszą formę kwadratową możemy przedstawić w postaci

$$(4.11) \quad T\theta = (2\mu + \lambda)(\varepsilon_I^2 + \varepsilon_{II}^2 + \varepsilon_{III}^2) + 2\lambda(\varepsilon_I \varepsilon_{II} + \varepsilon_{II} \varepsilon_{III} + \varepsilon_{III} \varepsilon_I) + \\ + \frac{Q_i Q_i}{kT} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n N_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j + (\varepsilon_I + \varepsilon_{II} + \varepsilon_{III}) \sum_{i=1}^n (L_i + M_i) \dot{q}_i.$$

Aby forma ta była dodatnio określona winny być spełnione następujące warunki

$$a) \quad 2\mu + \lambda > 0 \quad ; \quad (2\mu + \lambda)^2 - \lambda^2 > 0$$

po przekształceniu nierówności

$$-\lambda < 2\mu \quad i \quad -\lambda\mu < \mu^2$$

są spełnione jednocześnie, gdy

$$(4.12) \quad \mu > 0 \quad , \quad \lambda > -\mu ;$$

$$b) \quad 1/kT > 0 \quad , \quad \text{czyli}$$

$$(4.13) \quad k > 0$$

c) symetryczna macierz

$$\begin{pmatrix} N_{11} & N_{12} & \dots & N_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ N_{n1} & \dots & \dots & N_{nn} \end{pmatrix}$$

jest dodatnio określona, co pociąga za sobą

$$(4.14) \quad \sum_{jj} N > 0 \quad ;$$

$$e) \quad (2\mu + \lambda) \sum_{jj} N - \frac{1}{4} \left(\sum_j L_j + \sum_j M_j \right)^2 > 0, \quad \text{czyli}$$

$$(4.15) \quad \left| \sum_j L_j + \sum_j M_j \right| < 2 \sqrt{(2\mu + \lambda) \sum_{jj} N} \quad (j' = 1, 2, \dots, n)$$

Gdyby istniał jakiś płyn, dla którego współczynniki Onsagera nie spełniały nierówności (4.12) do (4.15), to płyn taki możnaby użyć jako czynnik napędzający perpetuum mobile II rodzaju, co jest niemożliwe.

Zwracamy jeszcze uwagę, że współczynniki te nie muszą być stałymi lecz mogą zależeć od parametrów stanu równowagi S, U .

5. Równania ogólne

Równanie (3.17) wraz z zależnościami Onsagera (4.9) tworzą razem szukany układ równań ruchu płynów. Przekształćmy te równania do postaci wygodniejszej dla obliczeń.

Równanie ciągłości (3.2) przekształćmy obliczając pochodną iloczynu

$$\nabla_i (\rho u^i) = u^i \nabla_i \rho + \rho \nabla_i u^i$$

i wprowadzając pochodną substencjalną gęstości

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla_i u^i = 0$$

Do równań naszych zamiast gęstości ρ wprowadzimy jej odwrotność objętość właściwą $v = 1/\rho$. Równanie ciągłości będziemy wówczas mogli zapisać w postaci

$$(5.1) \quad \frac{1}{v} \frac{Dv}{Dt} = \nabla_i u^i \quad ,$$

~~gdzie, zgodnie z przyjętą umową, kropkami oznaczyliśmy pochodne substancjalne względem czasu.~~

Wprowadźmy teraz objętość właściwą do równania (3.4) i podstawmy do niego $\sigma^{ik} = (4.9)$

$$(5.2) \quad \frac{D u^k}{Dt} = f^k + v \nabla_i (-g^{ik} p + 2\mu \varepsilon^{ik} + \lambda g^{ik} \varepsilon_i^i + g^{ik} \sum_{j=1}^n L_j \frac{D Q_j}{Dt}).$$

Równanie to możemy jeszcze przekształcić wprowadzając $\nabla^k = g^{ki} \nabla_i$ (na zasadzie tw. Ricci $\nabla_i g^{ki} = 0$) oraz $\varepsilon_i^i = \nabla_i u^i$

i $\varepsilon^{ik} = (\nabla^i u^k + \nabla^k u^i) / 2$, wtedy

$$(5.3) \quad \frac{1}{v} \left(\frac{D u^k}{Dt} - f^k \right) = -\nabla^k p + \nabla_i [\mu (\nabla^i u^k + \nabla^k u^i)] + \nabla^k (\lambda \nabla_i u^i) + \nabla^k \sum_{j=1}^n L_j \frac{D Q_j}{Dt}.$$

Obliczmy teraz pochodną

$$\frac{D u}{Dt} = \frac{\partial u}{\partial s} \frac{D s}{Dt} + \frac{\partial u}{\partial v} \frac{D v}{Dt} = T \frac{D s}{Dt} - p v g^{ik} \varepsilon_{ik}$$

wykorzystując (5.1) $D v / Dt = v \nabla_i u^i = v g^{ik} \varepsilon_{ik}$ i (1.2) i podstawmy ją do trzeciego równania (3.8). Do równania tego podstawmy również Q^i z drugiego ze związków Onsagera (4.9) a otrzymamy po przekształceniu

$$(5.4) \quad T v \frac{D s}{Dt} = \nabla_i (k \nabla^i T) + (\sigma^{ik} + p g^{ik}) \varepsilon_{ik}.$$

Lecz iloczyn "siły termodynamicznej" $\sigma^{ik} + p g^{ik}$ przez odpowiadający jej "strumień" ε_{ik} jest wielkością nieskończenie małą drugiego rzędu i w porównaniu z pozostałymi, występującymi w równaniu (5.4) wielkościami nieskończenie małymi pierwszego rzędu można ją zaniedbać. Wtedy przybliżenie równania (5.4) po wprowadzeniu objętości właściwej przybierze postać

$$(5.5) \quad \frac{T}{v} \frac{D s}{Dt} = \nabla_i (k \nabla^i T).$$

Wreszcie wykorzystując (5.1) przekształcimy ostatnią z zależności (5.6) do postaci

$$(5.6) \quad \sum_{i=1}^n \left(\frac{T}{v} A_{ij} q_i + N_{ij} \frac{Dq_j}{Dt} \right) = -M_j \frac{1}{v} \frac{Dv}{Dt}.$$

Przekształcone równania zestawimy w dwie grupy

$$(5.7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{v} \frac{Dv}{Dt} = \nabla_i u^i, \\ \frac{1}{v} \left(\frac{D u^k}{Dt} - f^k \right) = -\nabla^k p + \nabla_i [\mu (\nabla^i u^k + \nabla^k u^i)] + \nabla^k (\lambda \nabla_i u^i) + \nabla^k \sum_{j=1}^n L_j \frac{Dq_j}{Dt}, \\ \frac{T}{v} \frac{Ds}{Dt} = \nabla_i (k \nabla^i T), \\ \sum_{i=1}^n \left(\frac{T}{v} A_{ij} q_i + N_{ij} \frac{Dq_j}{Dt} \right) = -M_j \frac{1}{v} \frac{Dv}{Dt} \quad (j=1, 2, \dots, n); \end{array} \right.$$

$$(5.8) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sigma^{ik} = -p g^{ik} + \mu (\nabla^i u^k + \nabla^k u^i) + \lambda g^{ik} \nabla_l u^l + g^{ik} \sum_{j=1}^n L_j \frac{Dq_j}{Dt}, \\ Q^i = k \nabla^i T. \end{array} \right.$$

W pierwszej grupie $n+5$ równań niewiadomymi funkcjami miejsca i czasu są dwa parametry stanu termodynamicznej równowagi s, v , n parametrów stanu zakłóconego q_1, q_2, \dots, q_n oraz trzy składowe wektora ~~prędkości~~ u^1, u^2, u^3 . Ciśnienie p i temperatura T są znanymi funkcjami parametrów stanu s, v wyznaczonymi z ~~danego~~ równania stanu

$$(1.1) \quad \mathcal{U} = \mathcal{U}(s, v)$$

przy pomocy wzorów

$$(1.2) \quad T(s, v) = \frac{\partial \mathcal{U}(s, v)}{\partial s}, \quad p = - \frac{\partial \mathcal{U}(s, v)}{\partial v}.$$

Danymi są też funkcje $A_{ij}(s, v)$ ($i, j = 1, 2, \dots, n$), które wyznaczamy z rozwinięcia w szereg (1.11) entropii $S^*(s, v, a_1, \dots, a_n)$ określonej wzorem (1.6), oraz współczynniki Onsagera, które winny być wyznaczone uprzednio bądź to doświadczalnie bądź też drogą rozważań teoretycznych. Jeśli chodzi o siłę masową f^i , to przyjmuje się naogół, że zależy ona tylko od miejsca $f^i = f^i(x^1, x^2, x^3)$, choć do układania równań to założenie nie było konieczne i może ona mieć dużo ogólniejszą postać. A więc liczba równań (5.7) jest równa liczbie występujących w nich niewiadomych.

Jeśli przy zadanych warunkach początkowych i brzegowych rozwiążemy układ równań (5.7), to równania (5.8) pozwalają nam wyznaczyć pola tensora naprężeń σ^{ik} i wektora strumienia ciepła q^i . Równania (5.8) mogą być też przydatne do określania warunków brzegowych.

Jeśli to jest wygodne, to można przy pomocy (1.2) wyrugować z równań (5.7) entropię S zastępując ją ciśnieniem p lub temperaturą T .

6. Przypadki szczególne

Ogólne równania (5.7) dla $n=0$ (lub $\frac{L}{j} = \frac{M}{j} = 0$) oraz $\lambda = -2\mu/3$ przybierają znaną postać równań płynów lepkich przewodzących ciepło

$$(6.1) \quad \frac{1}{v} \frac{Dv}{Dt} = \nabla_i u^i$$

$$\frac{Du^k}{Dt} = f^k - v \nabla^k p + v \nabla_i [\mu (\nabla^i u^k + \nabla^k u^i - \frac{2}{3} g^{ik} \nabla_l u^l)] ,$$

$$\frac{T}{v} \frac{Ds}{Dt} = \nabla_i (k \nabla^i T) ,$$

zaś równania (5.8) wyrażają wó wczas tzw. "prawo lepkości Newtona" i "prawo przewodnictwa Fouriera"

$$(6.2) \begin{cases} \sigma^{ik} = -p g^{ik} + \mu (\nabla^i u^k + \nabla^k u^i - \frac{2}{3} g^{ik} \nabla_l u^l), \\ Q^i = k \nabla^i T, \end{cases}$$

"prawa" te są, jak widzimy jedynie wnioskami wypływającymi z zastosowania metody Onsagera do naszego przypadku przemiany nieodwracalnej.

W ogólnym przypadku wszystkie współczynniki μ, λ, k, L, M, N oraz $T A_{ij} / v$ zależą od parametrów stanu równowagi S, v . Równania (5.7) można znacznie uprościć, jeśli założymy, że współczynniki te są stałymi. Założenie to jest dopuszczalne, bądź to wtedy, gdy pozwalają na to własności płynu (co bardzo trudno jest sprawdzić), bądź też wtedy, gdy same parametry S, v zmieniają nieznacznie w czasie rozpatrywanego ruchu (np w czasie rozchodzenia się niewielkich zaburzeń).

Przyjmijmy jeszcze, że w chwili początkowej $t=0$ rozpatrywana cząsteczka płynu znajdowała się w równowadze termodynamicznej ($q_1(0) = q_2(0) = \dots = q_n(0)$) i wyznaczmy z ostatniego równania (5.7) funkcje $q_j(t)$. W tym celu zastosujemy metody rachunku operatorowego (patrz [10])

$$\sum_{j=1}^n \left(\frac{I}{v} A_{ij} + M_{ij} p \right) q_j = -M_{ij} \varepsilon_l^l,$$

gdzie p jest operatorem różniczkowym (nie należy mylić z ciśnieniem) a q_j i ε_l^l są zoperowanymi funkcjami $q_j(t)$ i $\varepsilon_l^l(t) = Dv/v Dt$. Z otrzymanego układu równań liniowych możemy wyznaczyć

$$(6.3) \quad q_j = \frac{P_j(n-1)}{P(n)} \varepsilon_l^l,$$



gdzie

$$(6.4) \quad P(n) = \begin{vmatrix} \frac{T}{\sigma} A + N p, & \dots & \frac{T}{\sigma} A + N p \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{T}{\sigma} A + N p, & \dots & \frac{T}{\sigma} A + N p \end{vmatrix}$$

jest wielomianem n -tego stopnia ze względu na p , zaś

$$P(n-1) = \begin{vmatrix} \frac{T}{\sigma} A + N p, \dots, -M_1, \dots, \frac{T}{\sigma} A + N p \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{T}{\sigma} A + N p, \dots, -M_n, \dots, \frac{T}{\sigma} A + N p \end{vmatrix}$$

jest wielomianem stopnia $n-1$. Można udowodnić, że gdy macierze

A i N są symetryczne i dodatnio określone (patrz (1.11), (4.10) i (4.14)), to równanie algebraiczne n -tego stopnia

$$(6.5) \quad P(n) = 0$$

posiada pierwiastki rzeczywiste i ujemne^{1/}, które oznaczmy przez

$$-\frac{1}{\tau_1}, -\frac{1}{\tau_2}, \dots, -\frac{1}{\tau_n}.$$

1/ Dla dowodu można przy pomocy macierzy unitarnej U przekształcić macierz $\frac{T}{\sigma} A + N p$ do postaci $T U A U^{-1} / \sigma + E p$, gdzie $E = U N U^{-1}$ jest diagonalną macierzą jednostkową. Przekształcona macierz $T U A U^{-1} / \sigma$ nie przestanie być symetryczną i dodatnio określoną. Wiemy zaś z teorii macierzy [11], że równanie

$$\left| \frac{T}{\sigma} U A U^{-1} - E(-p) \right| = 0$$

posiada wówczas dla $-p$ rozwiązania rzeczywiste i dodatnie.

Zoperujemy jeszcze sumę

$$\sum_{i=1}^n L \frac{Dq}{Dt}$$

a otrzymamy po podstawieniu (6.3)

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n L p_i q &= \sum_{i=1}^n L p \frac{P_i(n-1)}{P(n)} \xi_i^l = \frac{p}{P(n)} \xi_i^l \sum_{i=1}^n L P_i(n-1) = \\ &= \frac{\Pi(n)}{P(n)} \xi_i^l \end{aligned}$$

gdzie $\Pi(n)$ jest również wielomianem stopnia n ze względu na p .

Przyjmijmy na początku, że równanie (6.5) nie posiada wielokrotnych pierwiastków. Wówczas iloraz $\Pi(n)/P(n)$ możemy przedstawić w postaci

$$\frac{\Pi(n)}{P(n)} = a_0 + \frac{a_1}{p + \frac{1}{\tau_1}} + \dots + \frac{a_n}{p + \frac{1}{\tau_n}}$$

gdzie a_0, a_1, \dots, a_n są stałymi.

Stąd znajdujemy

$$(6.5) \quad \sum_{i=1}^n L p_i q = a_0 \xi_i^l + \left(\frac{a_1}{p + \frac{1}{\tau_1}} + \dots + \frac{a_n}{p + \frac{1}{\tau_n}} \right) \xi_i^l$$

a po zastosowaniu operacji odwrotnej otrzymujemy

$$(6.6) \quad \sum_{i=1}^n L \frac{Dq}{Dt} = a_0 \xi_i^l(t) + \int_0^t \left(a_1 e^{-\frac{t-\tau}{\tau_1}} + \dots + a_n e^{-\frac{t-\tau}{\tau_n}} \right) \xi_i^l(\tau) d\tau.$$

Wprowadzając oznaczenia

$$(6.7) \quad \lambda' = \lambda + a_0 \quad ; \quad R(t-\tau) = a_1 e^{-\frac{t-\tau}{\tau_1}} + \dots + a_n e^{-\frac{t-\tau}{\tau_n}}$$

i pamiętając, że wszystkie współczynniki μ, λ przyjęliśmy jako stałe, możemy równania (5.7) i (5.8) po wyrugowaniu

q_1, \dots, q_n przedstawić w postaci

$$(6.8) \quad \begin{cases} \frac{1}{\nu} \frac{Dv}{Dt} = \nabla_i u^i, \\ \frac{1}{\nu} \left(\frac{Du^k}{Dt} - f^k \right) = -\nabla^k p + \mu \nabla_i \nabla^i u^k + (\mu + \lambda') \nabla^k \nabla_i u^i + \\ + \nabla^k \int_0^t R(t-\tau) \nabla_i u^i(\tau) d\tau, \\ \frac{T}{k\nu} \frac{Ds}{Dt} = \nabla_i \nabla^i T, \end{cases}$$

$$(6.9) \quad \begin{cases} \sigma^{ik} = -pg^{ik} + \mu (\nabla^i u^k + \nabla^k u^i) + \lambda' g^{ik} \nabla_i u^k + g^{ik} \int_0^t R(t-\tau) \nabla_i u^i(\tau) d\tau, \\ Q^i = k \nabla^i T. \end{cases}$$

Przez $\nabla_i u^i(\tau)$ rozumiemy tu dywergencję prędkości u^i w chwili τ takiej cząsteczki, która w rozpatrywanej chwili t zajmuje położenie x^1, x^2, x^3 .

Jeśli wśród pierwiastków równania (6.5) znajdują się pierwiastki wielokrotne, to włącznie to jedynie na postać funkcji $R(t-\tau)$, która będzie wtedy sumą zawierającą nie tylko wyrazy $a e^{-\frac{t-\tau}{\tau_k}}$ lecz również wyrazy $a (t-\tau)^l e^{-\frac{t-\tau}{\tau_k}}$.

Jak widzimy nawet w uproszczonym przypadku stałości współczynników Onsagera równania (5.7) przybierają dosyć skomplikowaną postać równań całkowo-różniczkowych (6.8) bardzo trudnych do rozwiązywania. Wielkości $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ występujące jako parametry funkcji $R(t-\tau)$ są nazywane czasami relaksacji.

Gdy czas relaksacji jest bardzo mały ($\tau_k \ll t$), wówczas wpływ odpowiadającego mu wyrazu $a e^{-\frac{t-\tau}{\tau_k}}$ na wartość całki $\int_0^t R(t-\tau) \nabla_i u^i(\tau) d\tau$ jest nieznaczny i można go zaniedbać. Gdy czas relaksacji jest bardzo duży ($\tau_k \gg t$) wówczas można przyjąć $a e^{-\frac{t-\tau}{\tau_k}} \approx a = \text{const.}$ a odpowiednią wartość całki

$$\int_0^t a e^{-\frac{t-\tau}{\tau_k}} \cdot \frac{1}{\nu(\tau)} \frac{Dv(\tau)}{D\tau} d\tau \approx \frac{a}{\nu(t)} \ln \frac{v(t)}{v(0)}$$

można uwzględnić dodając ją do $-p$ i dobierając w inny sposób funkcję stanu (1.1). Układ wewnętrznych stopni swobody q_1, \dots, q_n należy więc dobierać w ten sposób, aby odpowiadające temu układowi czasy relaksacji $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ były porównywalne z czasem trwania zmian rozpatrywanego ruchu.

Jak więc widzimy, uwzględnienie wewnętrznych parametrów prowadzi poza zmianą współczynnika lepkości objętościowej λ do konieczności uwzględnienia w przepływie historii zmian objętościowych każdej cząsteczki płynu.

Równania (6.8) i (6.9) a zatem i funkcja relaksacji $R(t)$ zostały ułożone przy założeniu stałości współczynników Onsagera, stałości współczynników AT/v , oraz przy przyjęciu, że początkowy stan jest stanem równowagi termodynamicznej. W ogólniejszym przypadku winniśmy korzystać z równań wyjściowych (5.7) i (5.8), lecz praktyczne ich stosowanie następuje z dużymi trudnościami nie tylko matematycznymi. Przede wszystkim winniśmy doświadczalnie wyznaczyć współczynniki Onsagera dla obranego układu parametrów ~~wewnętrznych~~ wewnętrznych. Wielkość tych współczynników zależy jeszcze od obrania q_1, q_2, \dots, q_n , co możemy robić różnymi sposobami. Funkcję relaksacji $R(t)$ jest dużo łatwiej wyznaczyć z doświadczeń akustycznych i dlatego też równania (6.8) i (6.9) możemy stosować jako przybliżenia równań (3.7) i (5.8) dużo trudniejszych do zastosowania ich w praktyce.

Spis literatury

- [1] Landau L.D. , Lifszic E.M., Mechanika spłozsnych sred, Moskwa 1954
- [2] Lojcjanskij L.G., Mechanika židkosti i gaza , Moskwa 1950
- [3] Rossini E.D., Thermodynamics and Physics of Matter, Princeton 195
- [4] Werle J. Termodynamika fenomenologiczna , Warszawa 1957
- [5] de Groot S.R., Thermodynamics of Irreversible Processes , Amsterdam 1952 , tłumaczenie : Termodynamika nieobratimych processow , Moskwa 1956
- [6] Denbigh K.G., The Thermodynamics of the Steady State , London-New York 1951 , tłumaczenie : Termodynamika Stacjonarnych nieobratimych processow , Moskwa 1954
- [7] Schouten J.A., Rocci-Calculus , Springer-Verlag 1954
- [8] Koczin N.E., Wektornyje isczislenije i naczala tenzornowo isczislenija , Moskwa 1951
- [9] Goldenbłat I.I., Niekotoryje woprosy mechaniki deformirujemych sred , Moskwa 1955
- [10] Ditkin W.A., Kuzniecowa P.I., Sprawocznik po operacjonnomu isczisleniju , Moskwa Leningrad 1951
- [11] Gantmacher F.R. Teorija matric , Moskwa 1953

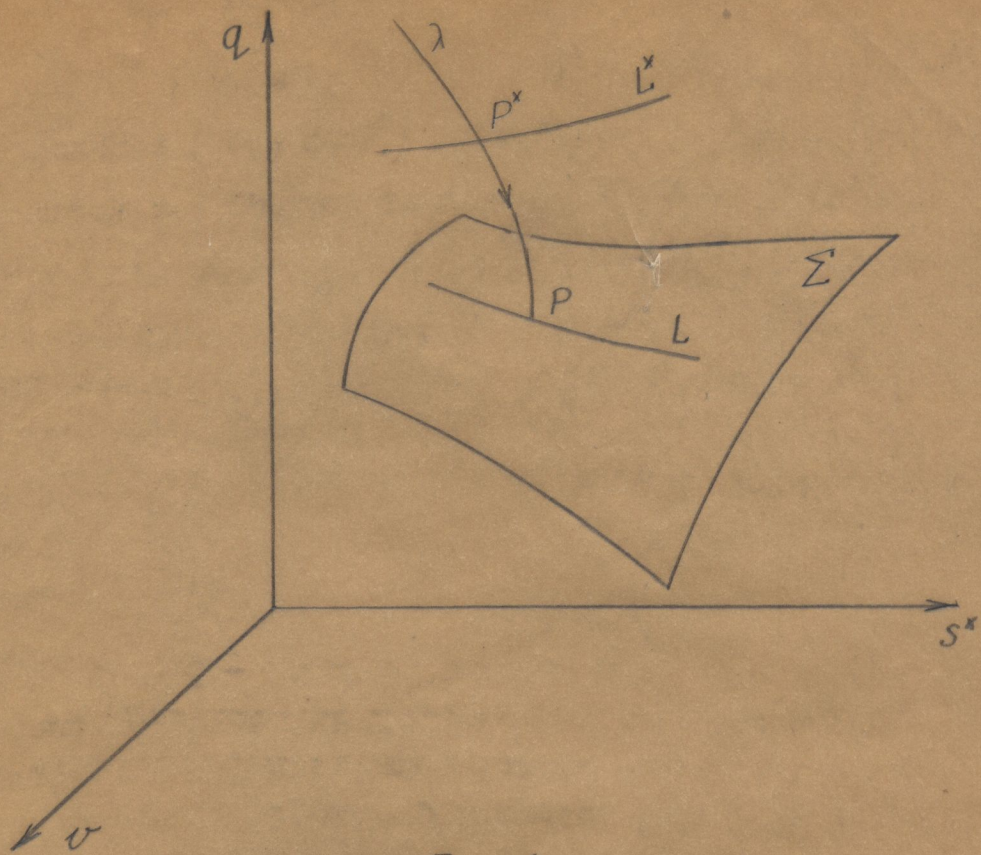
Streszczenie

Badania zjawisk relaksacyjnych sprowadzić można do badania nieodwracalnych przemian termodynamicznych z uwzględnieniem wewnętrznych stopni swobody. Podstawowym z przyjętych założeń jest to, że liczba parametrów stanu równowagi / dla płynów s, v / jest inna niż liczba parametrów stanu zakłóconego $/s^x, v, q_1, q_2, \dots, q_n$ /. W stanie zakłóconym nie określona jest temperatura, zaś entropię s^x wyliczamy w oparciu o metody termodynamiki statystycznej ze wzoru /1.6/.

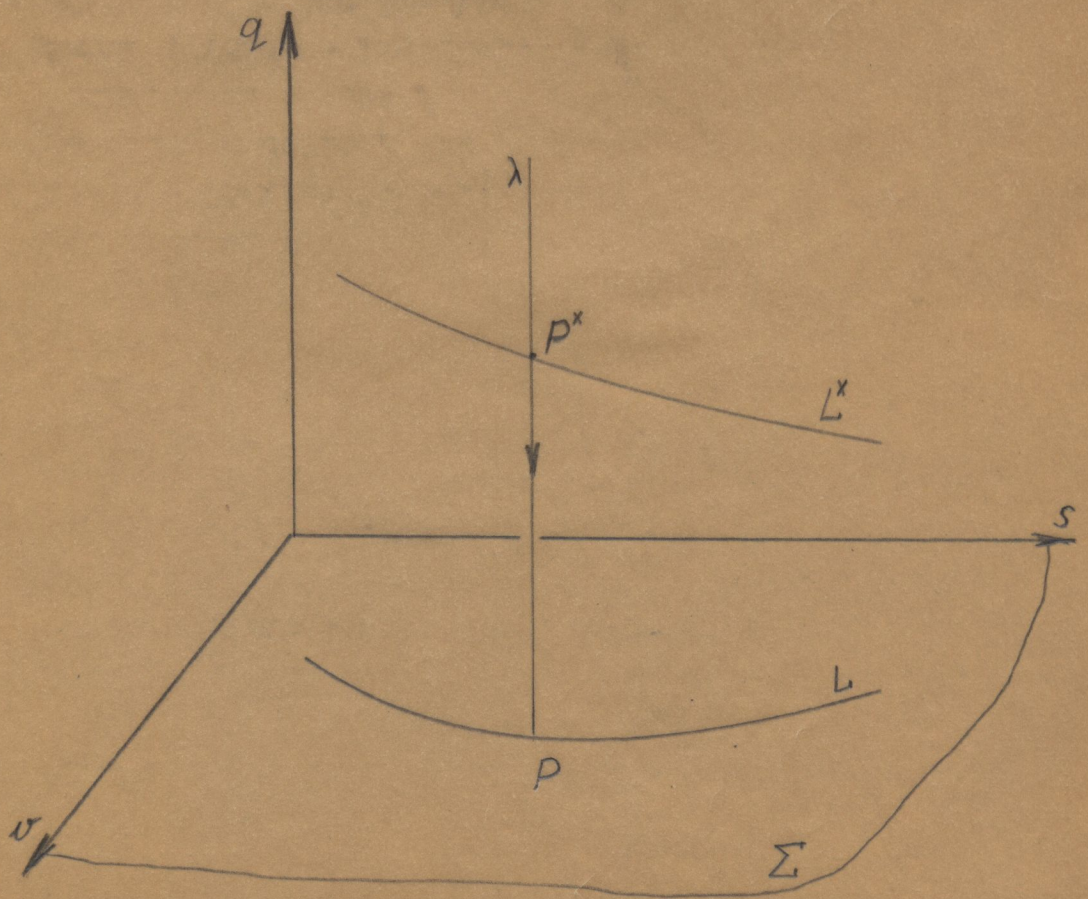
Poza rzeczywistym stanem zakłóconym $/s^x, v, q_1, q_2, \dots, q_n$ / wprowadzamy pojęcie przyporządkowanego stanu równowagi termodynamicznej $/s, v$ / o tej samej energii wewnętrznej i objętości jednostki masy płynu /1.12/. Dla tego nowego stanu odniesienia możemy wprowadzić pojęcia entropii s i temperatury T i ciśnienia p /1.2/.

Na podstawie praw Newtona i zasad zachowania masy i energii układamy równania /3.17/ a na podstawie II zasady termodynamiki /3.11/ - nierówność /3.18/. Przy założeniu, że stan zakłócony niewiele się różni od stanu równowagi, otrzymujemy z zależności Onsagera /4.9/ i /4.10/ resztę równań pozwalających na wyznaczenie niewiadomych funkcji. Po przekształceniu równania te sprowadzamy do postaci /5.7/ i /5.8/. Własności termodynamiczne płynu są określone przy pomocy równania /1.1/.

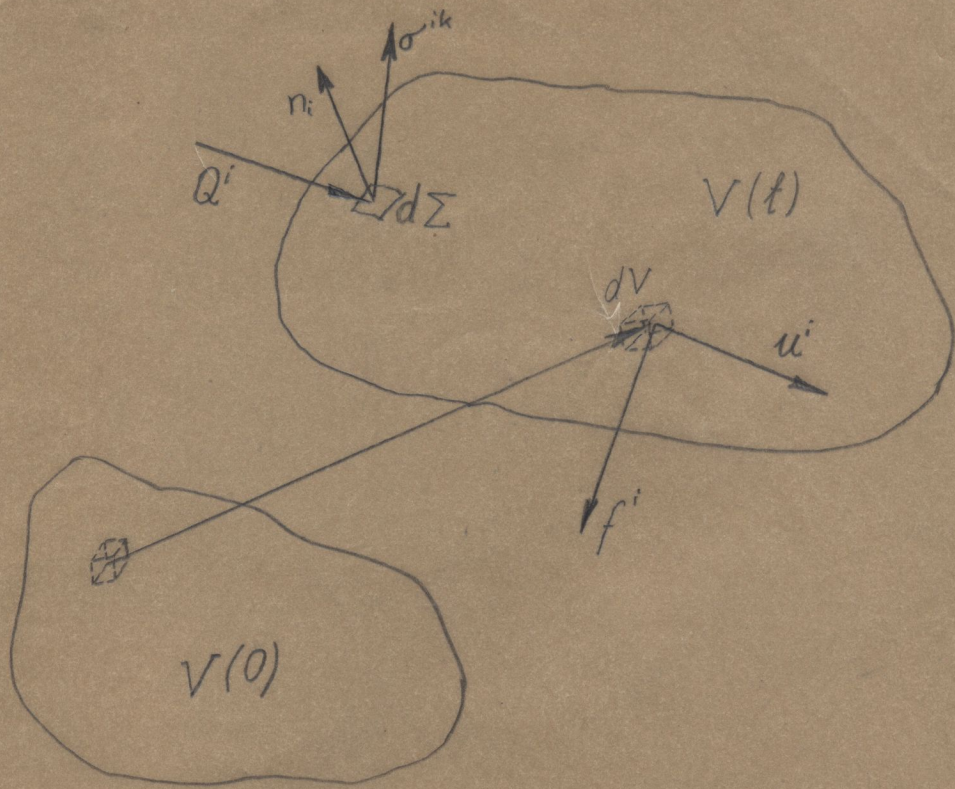
Te ogólne równania można sprowadzić do prostszej postaci w przypadku, gdy współczynniki ostatniego z równań /5.7/ są stałe. Wówczas po wyrugowaniu q_1, q_2, \dots, q_n otrzymujemy /6.8/ i /6.9/, gdzie lepkość objętościową λ i funkcja relaksacji $R(f, \tau)$ są określone wzorem /6.7/, q_1, q_2, \dots, q_n są stałymi współczynnikami a $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ - czasami relaksacji.



Rys. 1



Rys. 2



Rys. 3

ANDRZEJ SZANIAWSKI

część II

STRUKTURA SŁABYCH FAL
UDERZENIOWYCH
W GAZACH NIEDOSKONAŁYCH

1. Wstęp

Po stwierdzeniu możliwości istnienia powierzchni nieciągłości w przepływach gazu ściśliwego, ~~bez~~ nielepkiego i nie przewodzącego ciepła rozpoczęto badania tych nieciągłości, które nazwano falami uderzeniowymi. Hugoniot wyprowadził warunki, jakie winny spełniać parametry przepływu przed i za falą uderzeniową. Następnie ukazało się szereg prac, w których uwzględniano wpływ lepkości i przewodnictwa cieplnego a jako wynik otrzymano nie skokowe lecz ciągłe zmiany parametrów przepływu przy przejściu przez falę uderzeniową. Jednakże długość odcinka linii prądu, na którym zachodziła znaczna zmiana parametrów (grubość fali uderzeniowej) wyliczona w powyższych pracach okazała się tego samego rzędu co długość drogi swobodnej dla zderzeń między cząsteczkami gazu. Stwierdzenie to poddawało w wątpliwość słuszność stosowania równań Navier-Stokes'a do badania struktury fali uderzeniowej i sugerowało konieczność stosowania metod teorii kinetycznej materii. W związku z tym ukazuje się szereg prac, w których te metody znajdują praktyczne zastosowanie. Wykorzystane są przy tym bądź to równania Burnetta (up. [1] i [2]), bądź to równania Grada [3], bądź też przyjęta jest pewna przybliżona postać gęstości prawdopodobieństwa, dla której ułożone są równania przenoszenia [4]. Jednakże przy bardzo intensywnych falach uderzeniowych kwestionowana bywa również i poprawność stosowania równań Boltzmana z teorii kinetycznej gazów (patrz [1]).

Wprowadzona przez Horniga optyczna metoda pomiaru grubości fali uderzeniowej stworzyła możliwość konfrontacji wyników obliczeń teoretycznych z doświadczeniem. Okazało się (patrz [5], [6], [7]), że grubość fali uderzeniowej dla większości gazów jest dużo

większa od przewidywanej teoretycznie. Rozbieżność ta jest szczególnie wyraźna dla gazów o wieloatomowych cząsteczkach i znajduje uzasadnienie w istnieniu w takich gazach zjawisk relaksacyjnych. Czas osiągania równowagi termodynamicznej (czas relaksacji) nie jest jednakowy dla wszystkich stopni swobody cząsteczki gazu: najszybciej zmienia się energia kinetyczna ruchu postępowego cząsteczki a dopiero po pewnym czasie następuje wymiana energii jej ruchu obrotowego i energii drgań. Zjawisko to dodatkowo komplikuje badanie struktury fali uderzeniowej oraz jest przyczyną zwiększenia jej grubości.

Teoretycznie uwzględniono wpływ zjawisk relaksacyjnych na strukturę fali uderzeniowej jeszcze przed dokonaniem powyższych doświadczeń (patrz [8]). W silnych falach uderzeniowych wprowadzono przy tym podział fali na pewne warstwy (patrz [9], [10], [11]) na granicach których zakłada się osiągnięcie równowagi jednych stopni swobody a brak pobudzenia (tzw. zamrożenie) drugich.

Wyróżnimy tu jeszcze teoretyczną pracę Theodoridesa [12], który zaniedbuje co prawda wpływ relaksacji, zato uwzględnia lepkość objętościową i zmienność ciepła właściwego.

☞ Dalsze prace doświadczalne ([13] i [14]) są już nastawione głównie na zbadanie wpływu zjawisk relaksacyjnych na strukturę fali uderzeniowej. Zastosowanie metod interferencyjnych pozwoliło na dokładniejsze wyznaczenie czasów relaksacji. Szczególnie duże czasy relaksacji posiadają wibracyjne stopnie swobody w dwutlenku węgla. Badaniu struktury słabych fal uderzeniowych ($1 < M < 1.04$) w dwutlenku węgla poświęcona jest praca W. Griffitha i A. Kenny. W pracy tej uwydatniony jest dominujący wpływ zjawisk relaksacyjnych.

Jak widzimy historia rozwoju badań nad strukturą fali uderzeniowej dowodzi nam konieczności uwzględniania wpływu takich czynników fizycznych, które w "normalnych" przepływach gazów są zaniedbywane. Z drugiej strony uwzględnianie wszystkich czynników

następuje znaczne trudności matematyczne. Stwarza to konieczność szukania rozwiązań przybliżonych nie zawsze dających wystarczającą dokładność

Celem niniejszej pracy jest zbadanie wpływu czynników fizycznych na słabą falę uderzeniową. Tematycznie jest więc ona zbliżona do pracy Wang-Chang. niedostępnej w Polsce i nieznannej autorowi, w której autorka również zajmuje się słabą falą uderzeniową. Rozwiązań poszukiwać tu będziemy w postaci potęgowych szeregów małego parametru.

$$(1) \quad \varepsilon = M^{-1} ,$$

gdzie M jest liczbą Macha przed falą uderzeniową. Zajmując się jedynie falami słabymi odrzucąc będziemy wyrazy zawierające wyższe potęgi. ε .

Odnosnie poruszającego się ośrodka to przyjmować będziemy, że jest to gaz "kwasidoskonały" lepki, przewodzący ciepło i posiadający n wewnętrznych stopni swobody powodujących powstawanie zjawisk relaksacyjnych. Przez gaz "kwasidoskonały" rozumiemy tu będziemy gaz, który spełnia jedynie w przybliżeniu równanie Clapeyrona, oraz dla którego ciepło właściwe przy stałej objętości C_v jest zmienne. Uwzględniać też będziemy wpływ lepkości objętościowej.

Przy powyższych założeniach równanie stanu zapiszemy w postaci & patrz [17] i [18])

$$(2) \quad p v_m = RT + p B(T) ,$$

gdzie

p - ciśnienie gazu

v - objętość właściwa

m - masa cząsteczkowa (mv - obj. molowa)

T - temperatura

R - uniwersalna stała gazowa

$B(T)$ - drugi współczynnik wirialny

Założenie "kwasidoskonałości" będzie tu równoważne stwierdzeniu, że wyrażenia

$$(3) \quad \frac{B(T)}{mv}, \quad \frac{T}{mv} \frac{dB(T)}{dT}, \quad \frac{T^2}{mv} \frac{d^2B(T)}{dT^2}$$

są dużo mniejszymi od jedności i że zaniechywać będziemy iloczyny tych wielkości.

Ponieważ zakładamy, że ciepło właściwe jest zmienne, więc przyrost energii wewnętrznej właściwej gazu przy stałej objętości ($v = \text{const.}$) wynosi

$$(4) \quad U(T_2, v) - U(T_1, v) = \int_{T_1}^{T_2} c_v(T, v) dT$$

gdzie $c_v(T, v)$ jest dla ustalonego v znaną funkcją od temperatury.

Związki (2) i (4) opisują własności gazu w stanach równowagi termodynamicznej. Do określenia własności gazu wystarczy wtedy podać dwa parametry stanu, za które w niniejszej pracy będziemy przyjmować objętość właściwą v i entropię właściwą s . Temperaturę i ciśnienie będziemy uważali za funkcje tych parametrów określone wzorami

$$(5) \quad T(s, v) = \frac{\partial U(s, v)}{\partial s}, \quad p(s, v) = - \frac{\partial U(s, v)}{\partial v}$$

(wzory te wynikają bezpośrednio ze znanej zależności termodynamicznej $dU = Tds - pdv$).

Uwzględnienie wewnętrznych stopni swobody i związanych z tym zjawisk releksacyjnych zostanie tu dokonane poprzez przyjęcie wyżej prowadzonych dla tego przypadku przez autora [16] równań ruchu. Ponieważ będziemy się zajmować jedynie słabymi falami uderzeniowymi, dla których możemy przyjąć, że wszystkie stałe materiałowe (współczynniki lepkości μ i λ , przewodnictwa cieplnego k itd.) są niezmiennie, więc posługiwać się będziemy

równaniami ruchu (6.8) i (6.7) w pracy [16]. Oznaczając przez x oś równoległą do prędkości ruchu u sprowadzimy te równania dla rozpatrywanego przez nas ruchu ustalonego jednowymiarowego do uproszczonej postaci

$$(6) \quad \frac{u}{v} \frac{dv}{dx} = \frac{du}{dx} \quad \text{po zcałkowaniu} \quad \frac{u}{v} = \text{const.},$$

$$(7) \quad \frac{u}{v} \frac{du}{dx} = - \frac{dp}{dx} + (2\mu + \lambda) \frac{d^2u}{dx^2} + \frac{d}{dx} \int_{-\infty}^t \left(\sum_{i=1}^n a_i e^{-\frac{t-\tau}{\tau_i}} \right) \frac{du}{d\xi} d\tau,$$

$$(8) \quad \frac{T}{k} \frac{u}{v} \frac{ds}{dx} = \frac{d^2T}{dx^2}$$

gdzie a_i i τ_i są amplitudami i czasami relaksacji i -go stopnia swobody ($i=1,2,\dots,n$) czas t jest jednoznacznie przyporządkowany współrzędnej x wg wzoru

$$(9) \quad t = \int_0^x \frac{d\xi}{u(\xi)} \quad \text{lub} \quad x = \int_0^t u(\tau) d\tau$$

(oznacza on czas, po którym cząstka znajdująca się w chwili początkowej w początku układu znajduje się w miejscu o współrzędnej x), $du/d\xi$ oznacza pochodną w miejscu ξ odpowiadającą czasowi τ a całka jest rozciągnięta do $-\infty$, gdyż wtedy gaz znajduje się w równowadze termodynamicznej.

Dla fali uderzeniowej będziemy szukać takich rozwiązań $u(x), v(x), \dots$ równań (2) i (4) do (8) które dla $x \rightarrow \pm \infty$ dążą asymptotycznie do swych granicznych wartości.

Tok postępowania będzie następujący. Wprowadzimy bezwymiarowe współrzędne i czas

$$(10) \quad x^* = \frac{x}{L}, \quad t^* = \frac{t u_0}{L},$$

gdzie L jest tymczasem nieokreśloną wielkością o zmianie długości, którą w dalszym ciągu postaramy się tak dobrać, aby

była przybliżoną wartością grubości fali uderzeniowej, zaś wskaźnikiem minus będziemy oznaczać graniczne wartości rozpatrywanych funkcji (np u - prędkości u) dla $x \rightarrow -\infty$

Podobnie określimy bezwymiarowe funkcje

$$u^* = \frac{u}{u_-} - 1 = \frac{u}{u_-} - 1, \quad s^* = m \frac{s - s_-}{R},$$

(11)

$$p^* = \frac{p}{p_-} - 1, \quad T^* = \frac{T}{T_-} - 1$$

znikające dla $x^* \rightarrow -\infty$, gdzie przyjęty został stan odniesienia. Następnie rozpatrzmy oddzielnie równania termodynamiczne (2) do (5) i oddzielnie pozostałe równania (6) do (8) sprowadzając je wszystkie do postaci bezwymiarowej. Z równań termodynamicznych wyprowadzimy rozwinięcia potęgowe funkcji $p^*(s^*, u^*)$ i $T^*(s^*, u^*)$ i podstawimy je do pozostałych równań, które przekształcimy uprzednio obierając za zmienną niezależną t^* . Rozwiązania otrzymanego układu równań będziemy szukać w postaci szeregu potęgowego parametru $\varepsilon = M^{-1}$.

2. Zależności termodynamiczne

Na początku podamy kilka potrzebnych w dalszym ciągu zależności podstawowych. A więc związek między ciepłami właściwymi dla gazu spełniającego równanie (2) ma postać ([18] str. 121)

$$(12) \quad m(c_p - c_v) = R + 2p \frac{dB(T)}{dT}$$

Wprowadzając oznaczenie

$$(13) \quad b(T^*) = \frac{1}{m v} B[T \cdot (1 + T^*)]$$

możemy ten związek zapisać inaczej

$$(14) \quad c_p - c_v = \frac{R}{m} [1 + 2(1 + p^*) b']$$

gdzie przez b' oznaczyliśmy pochodną $db(T^*)/dT^*$. Zgodnie z założeniem o małości wyrażeń (3) a zatem i funkcji (13) wraz z pochodnymi, zaniedbujemy we wszystkich wzorach wszystkie iloczyny tych wyrażeń. Stosunek $\mathcal{K} = c_p/c_v$ znajdujemy ze wzoru (14)

$$(15) \quad \mathcal{K} = \frac{R + m c_v}{m c_v} \left[1 + 2 \frac{R}{R + m c_v} (1 + p^*) b' \right]$$

Dla $X \rightarrow -\infty$ związki powyższe przybierają postać

$$(16) \quad c_p - c_v = \frac{R}{m} (1 + 2b'), \quad \mathcal{K} = \frac{R + m c_v}{m c_v} \left(1 + 2 \frac{R b'}{R + m c_v} \right)$$

Adiabatyczną prędkość dźwięku w gazie spełniającym równanie (2) obliczamy ze wzoru

$$(17) \quad a^2 = \frac{\partial p(s, \varrho)}{\partial \varrho} = -v^2 \frac{\partial p(s, v)}{\partial v},$$

gdzie $\varrho = 1/v$ jest gęstością gazu. Pochodną $(\partial p / \partial v)_s$ możemy wyznaczyć z dwóch równań:

z pierwszego wynikającego z dwóch zasad termodynamiki

$$Tds = dU + p dv = 0$$

oraz z drugiego otrzymanego drogą różniczkowania równania stanu (2)

$$m(v dp + p dv) = (R + p \frac{dB}{dT}) dT + B dp$$

Podstawiając

$$dU = c_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv,$$

następnie rugując dT i wykorzystując zależność termodynamiczną (patrz [17]) str. 29)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

otrzymujemy po przekształceniach pochodną $(\partial p / \partial v)_s$ a stąd i prędkość dźwięku (z dokładnością do iloczynów b i b')

$$(18) \quad a_-^2 = \frac{R + mc_v}{mc_v} \cdot \frac{RT_-}{m} \left(1 + 2b_- + 2 \frac{Rb'_-}{R + mc_v}\right) = \gamma_- \frac{R}{m} T_- (1 + 2b_-)$$

Przystąpimy teraz do znalezienia rozwinięć p^* i T^* w szereg potęgowy s^* i u^* . W tym celu stan dla $x^* \rightarrow -\infty$ przyjmujemy za stan odniesienia i wprowadzimy bezwymiarową energię wewnętrzną

$$(18) \quad U^*(s^*, u^*) = m \frac{U(s_- + Rs^*, v_-(1+u^*)) - U(s_-, v_-)}{RT_-}$$

i rozwiniemy ją w szereg potęgowy małych wielkości s^* i u^* , otrzymamy

$$(20) \quad U^*(s^*, u^*) = U_s^* s^* + U_u^* u^* + \frac{1}{2} (U_{ss}^* s^{*2} + 2U_{su}^* s^* u^* + U_{uu}^* u^{*2}) + \frac{1}{6} (U_{sss}^* s^{*3} + 3U_{ssu}^* s^{*2} u^* + 3U_{suu}^* s^* u^{*2} + U_{uuu}^* u^{*3}) + \dots$$

gdzie wskaźnikami oznaczyliśmy odpowiednie pochodne cząstkowe (np. $U_{su}^* = \partial^2 U^*(0,0) / \partial s^* \partial u^*$). Ponieważ nieznana nam jest postać funkcji $U^*(s^*, u^*)$, więc nieznane są nam również współczynniki

tego rozwinięcia. Wyznamy je ze związków (3), (4) i (5).

Zależność (5) zapiszmy w postaci bezwymiarowej

$$(21) \quad T^*(s^*, u^*) = \frac{\partial \mathcal{U}(s^*, u^*)}{\partial s^*} - 1, \quad p^*(s^*, u^*) = -(1-b_-) \frac{\partial \mathcal{U}(s^*, u^*)}{\partial u^*} - 1$$

i podstawmy pochodne rozwinięcia (20)

Otrzymamy szeregi

$$(22) \quad T^* = (U_s^* - 1) + (U_{ss}^* s^* + U_{su}^* u^*) + \frac{1}{2} (U_{sss}^* s^{*2} + 2U_{ssu}^* s^* u^* + U_{sun}^* u^{*2}) + \dots$$

$$(23) \quad p^* = -1 - (1-b_-) [U_u^* + (U_{su}^* s^* + U_{un}^* u^*) + \frac{1}{2} (U_{ssu}^* s^{*2} + 2U_{sun}^* s^* u^* + U_{un}^* u^{*2}) + \dots]$$

Lecz z definicji p^*, T^*, s^* i u^* (patrz (1)) wynika, że wszystkie te wielkości znikają jednocześnie dla $x^* \rightarrow -\infty$, czyli wyrazy wolne w rozwinięciach (22) i (23) winny być równe zeru, stąd

$$(24) \quad U_s^* = 1, \quad U_u^* = -\frac{1}{1-b_-} \approx -1 + b_-$$

Sprowadźmy teraz równanie stanu (2) do bezwymiarowej postaci

$$(25) \quad (1-b_-)(1+T^*) = (1+p^*)[1+u^*-b(T^*)]$$

Podstawiając do niego rozwinięcie

$$\begin{aligned} b(T^*(s^*, u^*)) &= b_- + b_-' T^* + \frac{1}{2} b_-'' T^{*2} + \dots = \\ &= b_- + b_-' (U_{ss}^* s^* + U_{su}^* u^*) + \\ &+ \frac{1}{2} [(b_-' U_{sss}^* + b_-'' U_{ss}^{*2}) s^{*2} + 2(b_-' U_{ssu}^* + b_-'' U_{ss}^* U_{su}^*) s^* u^* + \\ &+ (b_-' U_{sun}^* + b_-'' U_{su}^{*2}) u^{*2}] + \dots \end{aligned}$$

oraz rozwinięcia (22) i (23) otrzymujemy po uwzględnieniu (24) i po uporządkowaniu

$$\begin{aligned}
 (26) \quad & (1-b_+ + b_+') \left[(U_{ss}^* s^* + U_{su}^* u^*) + \frac{1}{2} (U_{sss}^* s^{*2} + 2U_{ssu}^* s^* u^* + U_{sin}^* u^{*2}) + \dots \right] = \\
 & = U^* - \frac{b_+''}{2} (U_{ss}^* s^{*2} + 2U_{ss}^* U_{su}^* s^* u^* + U_{su}^* u^{*2}) + \dots + \\
 & - (1-b_+)^2 \left[(U_{su}^* s^* + U_{uu}^* u^*) + \frac{1}{2} (U_{ssu}^* s^{*2} + 2U_{sun}^* s^* u^* + U_{unu}^* u^{*2}) + \dots \right] + \\
 & + (1-b_+)' \frac{b_+'}{2} \left[2U_{ss}^* U_{su}^* s^{*2} + 2(U_{su}^{*2} + U_{ss}^* U_{uu}^*) s^* u^* + 2U_{su}^* U_{un}^* u^{*2} \right] + \dots \\
 & - \frac{1-b_+}{2} (2U_{su}^* s^* u^* + 2U_{un}^* u^{*2}) + \dots
 \end{aligned}$$

Wprowadzając bezwymiarowe ciepło właściwe

$$(27) \quad c(T^*) = \frac{mc_u(T_-, (1+T^*), v_-)}{R}$$

możemy również przyrost energii wewnętrznej (4) zapisać w postaci bezwymiarowej

$$(28) \quad U^*(s^*, 0) = \int_0^{T^*(s^*, 0)} c(\tau) d\tau$$

a następnie rozwinąć go w szereg potęgowy

$$U^*(s^*, 0) = c_- T^*(s^*, 0) + \frac{c_-'}{2} T^{*2}(s^*, 0) + \dots$$

Podstawiając do tego rozwinięcia ze wzoru (22) $T^*(s^*, 0)$ oraz przyrównując do rozwinięcia (20) otrzymamy

$$\begin{aligned}
 (29) \quad & c_- (U_{ss}^* s^* + \frac{1}{2} U_{sss}^* s^{*2} + \dots) + \\
 & + \frac{c_-'}{2} U_{ss}^{*2} s^{*2} + \dots = \\
 & = U_s^* s^* + \frac{1}{2} U_{ss}^* s^{*2} + \dots
 \end{aligned}$$

Spełnienie zależności termodynamicznych (26) i (29) pociąga za sobą równość odpowiednich współczynników przy potęgach S^* , U^* skąd otrzymujemy układ równań

$$(30) \left\{ \begin{aligned} c_- U_{ss}^* &= U_s^* , & c_- U_{sss}^* + c_-' U_{sss}^{*2} &= U_{ss}^* , \\ (1-b_- + b_-') U_{ss}^* &= -(1-b_-)^2 U_{sun}^* , \\ (1-b_- + b_-') U_{sun}^* &= 1 - (1-b_-)^2 U_{unn}^* , \\ (1-b_- + b_-') U_{sss}^* &= -b_-'' U_{ss}^{*2} - (1-b_-)^2 U_{ssun}^* + 2(1-b_-) b_-' U_{ss}^* U_{sun}^* , \\ (1-b_- + b_-') U_{ssun}^* &= -b_-'' U_{ss}^* U_{sun}^* - (1-b_-)^2 U_{sun}^* - (1-b_-) U_{sun}^* + (1-b_-) b_-' (U_{sun}^{*2} + U_{ss}^* U_{unn}^*) , \\ (1-b_- + b_-') U_{sun}^* &= -b_-'' U_{sun}^{*2} - (1-b_-)^2 U_{unn}^* - 2(1-b_-) U_{unn}^* + 2(1-b_-) b_-' U_{sun}^* U_{unn}^* . \end{aligned} \right.$$

Zaniedbując iloczyny wielkości b_- , b_-' , b_-'' i uwzględniając (24) znajdziemy przybliżone wartości współczynników rozwinięcia (20)

$$(31) \left\{ \begin{aligned} U_s^* &= 1 , & U_{un}^* &= -1 + b_- , & U_{ss}^* &= \frac{1}{c_-} , & U_{sss}^* &= \frac{1}{c_-^2} (1 - \frac{c_-'}{c_-}) , \\ U_{sun}^* &= -\frac{1}{c_-} (1 + b_- + b_-') , & U_{unn}^* &= \frac{1}{c_-} [(1 + c_-)(1 + 2b_-) + 2b_-'] , \\ U_{ssun}^* &= -\frac{1}{c_-^2} [(1 - \frac{c_-'}{c_-})(1 + b_- + b_-') + 2b_-' + b_-''] , \\ U_{ssun}^* &= \frac{1}{c_-^2} [(1 + c_- - \frac{c_-'}{c_-})(1 + 2b_- + 2b_-') + 4b_-' + 2b_-''] , \\ U_{unn}^* &= -\frac{1}{c_-^2} \{ [(1 + c_-)(1 + 2c_-) - \frac{c_-'}{c_-}] (1 + 3b_- + 3b_-') + 6(1 - c_-^2) b_-' + 3b_-'' \} . \end{aligned} \right.$$

W ten sposób wyznaczyliśmy ~~składowe~~ współczynniki w rozwinięciach (22) i (23).

Na zakończenie zwróćmy jeszcze uwagę, że po wprowadzeniu c_- wg (27) związek (16) dla \mathcal{L}_- możemy zapisać w postaci

$$(32) \quad \mathcal{L}_- = \frac{1}{c_-} [(1 + c_-) + 2b_-'] .$$

Gdyby było $b_-' = 0$ to wtedy $\mathcal{L}_- = (1 + c_-) / c_-$.

3. Przybliżone rozwiązanie równań ruchu

Podstawiając całkę równania (6)

$$(33) \quad \frac{u}{v} = \frac{u_-}{v_-}$$

do równania (7) możemy je również z całkować otrzymując

$$(34) \quad \frac{u}{v_-} (u - u_-) = - (p - p_-) + (2p + \lambda) \frac{du}{dx} + \int_{-\infty}^{+x} \sum_{i=1}^n a_i e^{-\frac{t-\tau}{\tau_i}} \frac{du}{d\xi} d\tau$$

Wprowadźmy teraz w otrzymanym równaniu oraz w równaniu (8) zmianę zmiennych

$$x = \int_0^t u(\tau) d\tau, \quad dx = u(t) dt$$

(patrz wzory (9)) oraz sprowadźmy te równania do bezwymiarowej postaci

$$(35) \quad M^2 u^x + \frac{1-b_-}{\lambda_-} p^x - \left(\frac{4}{3} + \theta\right) \frac{M}{Re} \frac{d \ln(1+u^x)}{dt^x} = \sum_{i=1}^n \alpha_i \int_{-\infty}^{t^x} e^{-\frac{t^x-\tau}{z_i M} Re} \frac{d \ln(1+u^x)}{d\tau} d\tau$$

$$P Re M (1+u^x) \frac{ds^x}{dt^x} - \frac{d^2 \ln(1+T^x)}{dt^{x2}} - \left(\frac{d \ln(1+T^x)}{dt^x}\right)^2 + \frac{d \ln(1+T^x)}{dt^x} \frac{d \ln(1+u^x)}{dt^x} = 0$$

gdzie występują następujące nowe bezwymiarowe parametry:

$$M = \frac{u}{a} \quad - \text{liczba Macha,}$$

$$Re = \frac{L a}{\mu \nu} \quad - \text{liczba Reynoldsa,}$$

$$P = \frac{R_M}{m k} \quad - \text{odpowiednik liczby Prandtla} \quad 1/$$

$$(36) \quad \theta = \frac{\lambda}{M} + \frac{2}{3} \quad - \text{stosunek lepkości objętościowej do postaciowej,}$$

$$\alpha_i = \frac{a_i \nu}{a^2} \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

$$Z_i = \frac{a^2 \epsilon_i}{\mu \nu} \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

Liczba Z_i określa nam rząd liczby zderzeń między cząsteczkami, jaka jest konieczna do tego, aby i -ty wewnętrzny stopień swobody osiągnął stan równowagi termodynamicznej (patrz [17] str. 663).

Równania (35) po podstawieniu do nich rozwinięć (22) i (23) zawierać będą dwie niewiadome funkcje $s^*(t^*)$ i $u^*(t^*)$, których znalezienie jest naszym celem. Jak widzimy równania te są bardzo skomplikowane i nastroczają takie trudności matematyczne, że zrezygnujemy tu z ich ścisłego rozwiązania, natomiast postaramy się jedynie znaleźć ich przybliżone rozwiązania przy M niewiele większych od jedności.

Zauważmy przede wszystkim, że równania te posiadają trywialne rozwiązanie $s^* = u^* = p^* = T^* = 0$. Jeśli $1/Re = 0$, to z drugiego równania po scałkowaniu otrzymujemy $s^* = 0$ a równanie pierwsze po podstawieniu (23) przybierze wówczas postać równania zwyczajnego

$$(M^2 - 1)u'' - \frac{1}{2\alpha_c c^2} \left\{ [(1+c)(1+2c) - \frac{c'}{c}] (1+l+3l') + 6(1-c^2)l + 3l'' \right\} u_{+,\dots}^2 = 0$$

1/ Liczba Prandtla określona jest wzorem

$$Pr = \frac{c_p M}{k}$$

W naszym przypadku zastąpiliśmy ją liczbą P związaną z nią

wzorem $Pr = \alpha_c P$.

Pierwiastek trywialny $u^* = 0$ jest w tym równaniu jednokrotnym jeśli $M \neq 1$ zaś staje się pierwiastkiem dwukrotnym przy $M = 1$. Możemy na tej podstawie przypuszczać, że dla M niewiele różnego od jedności a $1/Re$ niewiele różnego od zera będzie istniało nietrywialne rozwiązanie $u^*(t^*)$ równań (35) o również niewielkich wartościach liczbowych. Przyjmijmy więc, że między liczbą Reynoldsa i liczbą Macha istnieje zależność

$$(37) \quad \frac{2}{Re} = \frac{M-1}{\rho} = \frac{\varepsilon}{\rho}$$

gdzie $1/\rho$ jest tymczasem nieokreślonym dodatnim współczynnikiem proporcjonalności.

Związek (37) moglibyśmy przyjąć również na podstawie czysto doświadczalnych przesłanek. Liczba Reynoldsa Re jest bowiem proporcjonalna do długości L , którą postaramy się tak obrać by była bliska grubości fali uderzeniowej. Wykres odwrotności grubości fali jako funkcji od liczby Macha posiada w miejscu $M=1$, $1/L = 0$ styczną tworzącą kąty ostre z osiami współrzędnych. Własność tę wyraża właśnie związek (37) dla małych ε . Jaki jest współczynnik pochylenia tej stycznej $1/2\rho$ wyznaczmy w dalszym ciągu.

Rozwiązania równań (35) przy przyjęciu związku (37) szukać będziemy w postaci szeregów potęgowych

$$(38) \quad s^* = \varepsilon \sigma_1(t^*) + \varepsilon^2 \sigma_2(t^*) + \dots, \quad u^* = \varepsilon \gamma_1(t^*) + \varepsilon^2 \gamma_2(t^*) + \dots$$

Podstawiając (38) do (22) i (23) a następnie wraz z otrzymanymi w ten sposób rozwinięciami T^* i p^* do równań (35), do których podstawimy również (37), otrzymamy po przekształceniach i uporządkowaniu według rosnących potęg ε (całkę z prawej strony pierwszego równania (35) całkujemy przez części)

$$\begin{aligned}
 (39) \quad & \frac{\varepsilon}{1+c_-} (1-b_- + \frac{c_- - 1}{c_- + 1} b'_-) \sigma_1 + \varepsilon^2 \left\{ \frac{1}{1+c_-} (1-b_- + \frac{c_- - 1}{c_- + 1} b'_-) \sigma_2 + 2\gamma_1 + \right. \\
 & + \frac{1}{2c_-(1+c_-)} \left[(1 - \frac{c'_-}{c_-}) (1-b_- + \frac{c_- - 1}{c_- + 1} b'_-) + 2b'_- + b''_- \right] \sigma_1^2 + \\
 & - \frac{1}{c_-(1+c_-)} \left[(1+c_- - \frac{c'_-}{c_-}) (1 + 2\frac{c_-}{c_- + 1} b'_-) + 4b'_- + 2b''_- \right] \sigma_1 \gamma_1 + \\
 & + \frac{1}{2c_-(1+c_-)} \left\{ [(1+c_-)(1+2c_-) - \frac{c'_-}{c_-}] (1+b_- + \frac{3c_- + 1}{c_- + 1} b'_-) + 6(1-c_-^2) b'_- + 3b''_- \right\} \gamma_1^2 + \\
 & - \frac{1}{2\sigma} \left[\frac{4}{3} + \theta + \sum_{i=1}^n \alpha_i Z_i \right] \frac{d\gamma_1}{dt^x} \Big\} + O(\varepsilon^3) = 0, \\
 & \left. 2\sigma P \frac{d\sigma_1}{dt^x} + \varepsilon \left\{ 2\sigma P [(1+\gamma_1) \frac{d\sigma_1}{dt^x} + \frac{d\sigma_1}{dt^x}] + \frac{1}{c_-} \left[-\frac{d^2\sigma_1}{dt^{2x}} + (1+b_- + b'_-) \frac{d^2\gamma_1}{dt^{2x}} \right] \right\} + O(\varepsilon^2) = 0.
 \end{aligned}$$

Przyrównując do zera współczynniki przy potęgach ε otrzymujemy z pierwszego równania

$$(40) \quad \sigma_1 = 0.$$

Podstawiając tę wartość do drugiego równania i uwzględniając warunki brzegowe $\sigma_2(-\infty) = d\gamma_1(-\infty)/dt^x = 0$ otrzymujemy

$$(41) \quad \sigma_2 = -\frac{1}{2\sigma P c_-} (1+b_- + b'_-) \frac{d\gamma_1}{dt^x}.$$

Podstawiając wreszcie to wyrażenie wraz z $\sigma_1 = 0$ do przyrównanego do zera współczynnika przy ε^2 w pierwszym równaniu (39) otrzymujemy po przekształceniu równanie różniczkowe

$$\begin{aligned}
 (42) \quad & \frac{1}{2\sigma} \left[\frac{1}{c_-(1+c_-)} \frac{1}{P} \left(1 + \frac{2c_-}{1+c_-} b'_- \right) + \frac{4}{3} + \theta + \sum_{i=1}^n \alpha_i Z_i \right] \frac{d\gamma_1}{dt^x} = \\
 & = 2\gamma_1 + \frac{1}{2c_-} \left\{ \left[(1+2c_-) - \frac{c'_-}{(1+c_-)c_-} \right] (1+b_- + \frac{3c_- + 1}{c_- + 1} b'_-) + 6(1-c_-) b'_- + 3\frac{b''_-}{1+c_-} \right\} \gamma_1^2.
 \end{aligned}$$

Występujący tu współczynnik δ nie został jeszcze dotychczas określony. Określimy go wzorem

$$(43) \quad \delta = \frac{4}{3} + \frac{1}{c_-(1+c_-)} \frac{1}{P} \left(1 + \frac{2c_-}{1+c_-} b'_- \right) + \theta + \sum_{i=1}^n \alpha_i Z_i$$

oraz wprowadźmy dla uproszczenia zapisu oznaczenie

$$(44) \quad \beta = \frac{1}{2c_-} \left\{ \left[(1+2c_-) - \frac{c'_-}{(1+c_-)c_-} \right] (1+b_- + \frac{3c_- + 1}{c_- + 1} b'_-) + 6(1-c_-) b'_- + 3\frac{b''_-}{1+c_-} \right\}$$

a równanie (42)

$$\frac{1}{2} \frac{d\gamma_1}{dt^*} = 2\gamma_1 + \beta \gamma_1^2$$

sprowadźmy do postaci

$$\frac{\beta d\gamma_1}{1 - (\beta\gamma_1 + 1)^2} = -2 dt^*$$

Całką tego równania spełniającą warunek brzegowy $\gamma_1(-\infty) = 0$ i pozostającą ograniczoną przy $\beta > 0$, jest

$$(45) \quad \gamma_1(t^*) = -\frac{1}{\beta} (1 + \tanh 2t^*)$$

Obliczając pochodną tej funkcji i podstawiając do (41) znajdujemy

$$(46) \quad \sigma_2(t^*) = \frac{1}{\beta \gamma P_c} (1 + b_- + b'_-) \frac{1}{\cosh^2 2t^*}$$

W ten sposób znaleźliśmy przybliżone wartości szukanych funkcji (patrz (38))

$$(47) \quad s^x(t^*) = \frac{1}{\beta \gamma P_c} (1 + b_- + b'_-) \frac{\varepsilon^2}{\cosh^2 2t^*} + O(\varepsilon^3),$$

$$u^x(t^*) = -\frac{\varepsilon}{\beta} (1 + \tanh 2t^*) + O(\varepsilon^2)$$

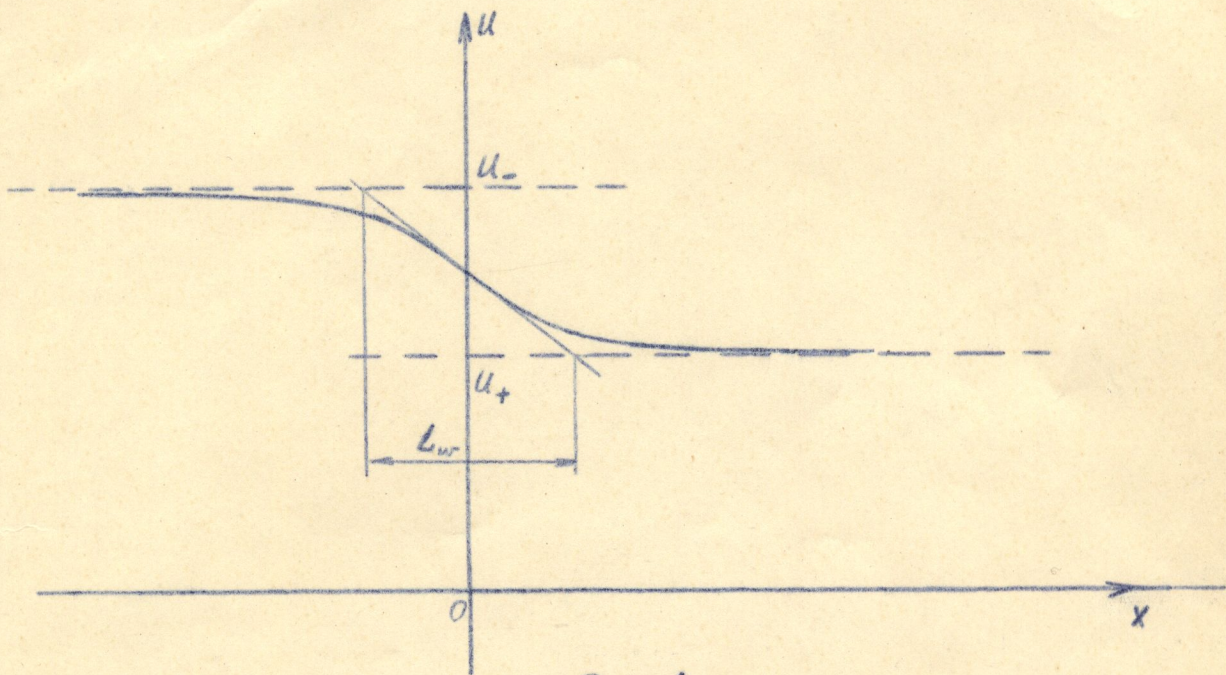
Wykorzystując (9) możemy teraz zrobić powtórny zamianę zmiennych i uzależnić wartości funkcji od współrzędnej x^* . Przekształćmy drugi ze związków (9) do bezwymiarowej postaci

$$x^* = t^* + \int_0^{t^*} u^x(\tau) d\tau$$

i podstawmy $u^x(t^*)$ (47). Otrzymamy po zcałkowaniu

$$(48) \quad \frac{x^*}{t^*} = 1 - \frac{\varepsilon}{\beta} \left(1 + \frac{1}{2t^*} \ln \cosh 2t^* \right) + O(\varepsilon^2)$$

Dla małych ε x^* jest w przybliżeniu równe t^* , stąd



Rys. 1

(color 17)

$$s^*(x^*) = \frac{1}{\beta \gamma P c} (1 + b_+ + b_-) \frac{\varepsilon^2}{ch^2 2x^*} + O(\varepsilon^3),$$

$$(49) \quad u^*(x^*) = -\frac{\varepsilon}{\beta} (1 + \tanh 2x^*) + O(\varepsilon^2).$$

Grubość fali L_w (rys. 1) określamy ze wzoru

$$\frac{u_+ - u_-}{L_w} = \frac{du(0)}{dx}$$

lub w naszych oznaczeniach bezwymiarowych

$$(50) \quad \frac{L}{L} = \frac{1}{u_+} \frac{du^*(0)}{dx^*},$$

gdzie wskaźnikiem $+$ oznaczyliśmy graniczne wartości rozpatrywanych funkcji przy $x \rightarrow \infty$. Podstawiając do (50) wyliczone z (49) wyrażenia znajdujemy

$$(51) \quad \frac{L}{L_w} = 1 + O(\varepsilon).$$

Jak widzimy, obrana przez nas wielkość L jest pierwszym przybliżeniem grubości fali uderzeniowej. Wynik ten nie jest przypadkowym, lecz wynika z odpowiedniego dobrania współczynnika proporcjonalności γ (patrz (43)).

4. Zestawienie wyników i wnioski

Mając podane przybliżenia dwóch funkcji $s^*(x^*)$ i $u^*(x^*)$ (49) możemy znaleźć przybliżenie $T^*(x^*)$ i $p^*(x^*)$ korzystając z rozwinięć (22) i (23) oraz możemy znaleźć przybliżone wartości innych charakterystycznych dla przepływu parametrów. Nie podając nieinteresującego sposobu obliczania zestawimy teraz wyniki

Funkcje przepływu

$$\frac{u}{u_-} = \frac{v}{v_-} = \frac{p}{p_-} = 1 - \frac{M-1}{\beta} \left(1 + \text{th} 2 \frac{x}{L}\right) + O(\varepsilon^2),$$

$$(52) \quad \frac{T}{T_-} = 1 + \frac{M-1}{\beta_T} \left(1 + \text{th} 2 \frac{x}{L}\right) + O(\varepsilon^2),$$

$$\frac{p}{p_-} = 1 + \frac{M-1}{\beta_p} \left(1 + \text{th} 2 \frac{x}{L}\right) + O(\varepsilon^2),$$

$$\frac{s-s_-}{R} = \frac{1}{\beta_s} \left(\frac{M-1}{\text{ch} 2 \frac{x}{L}}\right)^2 + O(\varepsilon^3).$$

Stałe przepływu

$$L = 2 \frac{m u_-}{a_-} \frac{1}{M-1} \left[\frac{4}{3} + \frac{1}{c_-(c_+1)P} \left(1 + \frac{2c_-}{c_+1} b'_-\right) + \theta + \sum_{i=1}^n \alpha_i Z_i \right],$$

$$\beta = \frac{1}{2c_-} \left[\left(1 + 2c_- - \frac{1}{c_+1} \frac{c'_-}{c_-}\right) \left(1 + b'_- + \frac{3c_+1}{c_+1} b'_-\right) + 6(1-c_-) b'_- + 3 \frac{b''_-}{c_+1} \right],$$

$$(53) \quad \beta_T = \frac{1}{2} \left[\left(1 + 2c_- - \frac{1}{c_+1} \frac{c'_-}{c_-}\right) \left(1 + 2 \frac{c_-}{c_+1} b'_-\right) + 6(1-c_-) b'_- + 3 \frac{b''_-}{c_+1} \right],$$

$$\beta_p = \frac{1}{2(1+c_-)} \left[\left(1 + 2c_- - \frac{1}{c_+1} \frac{c'_-}{c_-}\right) \left(1 + \frac{3c_-1}{c_+1} b'_-\right) + 6(1-c_-) b'_- + 3 \frac{b''_-}{c_+1} \right],$$

$$\beta_s = \frac{P}{2} \left[\left(1 + 2c_- - \frac{1}{c_+1} \frac{c'_-}{c_-}\right) \left(1 + 2 \frac{c_-}{c_+1} b'_-\right) + 6(1-c_-) b'_- + 3 \frac{b''_-}{c_+1} \right] \times$$

$$\times \left[\frac{4}{3} + \frac{1}{c_-(c_+1)P} \left(1 + 2 \frac{c_-}{c_+1} b'_-\right) + \theta + \sum_{i=1}^n \alpha_i Z_i \right].$$

Odwrotność grubości fali uderzeniowej jest na zasadzie (51) określona wzorem

$$(54) \quad \frac{1}{L_w} = \frac{1}{L} + O(\varepsilon^2)$$

Bezwymiarowe parametry przepływu $M, P, \theta, \alpha_i, Z_i$ są podane wzorami (36) a prędkość dźwięku wzorem (18)

$$(55) \quad a_- = \sqrt{\frac{\kappa_- R T_-}{m}} (1 + b_-), \quad \kappa_- = \frac{c_+1}{c_-} \left(1 + 2 \frac{b'_-}{c_+1}\right).$$

Zestawimy tu jeszcze wielkości utworzone ze stałej gazowej R i dwóch funkcji $B(T)$ i $c_v(T, v)$ określających własności termodynamiczne gazu:

$$(56) \quad \left\{ \begin{aligned} b_- &= \frac{B(T_-)}{m v_-} , & b'_- &= \frac{T_-}{m v_-} \frac{dB(T_-)}{dT} , & b''_- &= \frac{T_-^2}{m v_-} \frac{d^2 B(T_-)}{dT^2} , \\ c_- &= \frac{m \cdot c_v(T_-, v_-)}{R} , & \frac{c'_-}{c_-} &= \frac{T_-}{c_v(T_-, v_-)} \frac{dc_v(T_-, v_-)}{dT} . \end{aligned} \right.$$

Obliczając ze wzorów (52) granice funkcji, gdy $x \rightarrow +\infty$ znajdziemy przybliżenie zależności Hugoniota

$$(57) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{u_+}{u_-} &= \frac{v_+}{v_-} = \frac{\rho_-}{\rho_+} = 1 - 2 \frac{M-1}{\beta} + O(\varepsilon^2) , \\ \frac{T_+}{T_-} &= 1 + 2 \frac{M-1}{\beta_T} + O(\varepsilon^2) , \\ \frac{p_+}{p_-} &= 1 + 2 \frac{M-1}{\beta_p} + O(\varepsilon^2) , \\ \frac{s_+ - s_-}{R} &= O(\varepsilon^3) , \end{aligned} \right.$$

(wskaźnikiem $+$ oznaczyliśmy wartości graniczne funkcji za falą uderzeniową, gdy $x \rightarrow +\infty$).

Jest rzeczą ciekawą, że entropia osiąga maksimum rzędu ε^2 w miejscu, gdzie wszystkie pozostałe funkcje posiadają punkty przegięcia. Przyrost entropii, jak wiadomo, jest trzeciego rzędu ze względu na przyrost liczby Macha $\varepsilon = M-1$.

W toku przeprowadzonych obliczeń dokonano dwóch podstawowych uproszczeń: Po pierwsze przyjęto, że gaz posiada własności bardzo zbliżone do własności gazu doskonałego, co prowadziło do zaniedbania iloczynów wielkości b_-, b'_-, b''_- . Po drugie w rozwinięciach w szeregi potęgowe zatrzymywać się na pierwszych wyrazach nie analizując zbieżności szeregów.

Jeśli chodzi o wielkości b, b', b'' , to możemy je wyznaczyć np. przy pomocy podanej przez Guggenheima ([18] str. 168) formuły empirycznej

$$(58) \quad \frac{B(T)}{m v_c} = 0,438 - 0,881 \frac{T_c}{T} - 0,757 \left(\frac{T_c}{T} \right)^2,$$

gdzie wskaźnikiem c oznaczone zostały parametry krytyczne. Różniczkując to wyrażenie i podstawiając do (56) otrzymujemy

$$(59) \quad b = \frac{v_c}{v} \left[0,438 - 0,881 \frac{T_c}{T} - 0,757 \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \right],$$

$$b' = \frac{T_c v_c}{T v} \left(0,881 + 1,514 \frac{T_c}{T} \right),$$

$$b'' = - \frac{T_c v_c}{T v} \left(1,762 + 4,542 \frac{T_c}{T} \right).$$

Poniżej podajemy dla kilku gazów ich temperaturę i gęstość krytyczną ([19] str. 135 i 136) oraz wyliczone dla warunków normalnych (760 mm Hg i 0°C) wartości parametrów b, b', b'' .

tabela I

	parametry krytyczne		gęst. [g/dcm ³] dla 273°K 760 mm Hg	0°C, 760 mm Hg		
	temp. [K]	gęst. [g/cm ³]		$b \cdot 10^3$	$b' \cdot 10^3$	$-b'' \cdot 10^3$
Hel	5	0,0693	0,1785	1,08	0,043	0,087
Argon	151	0,531	1,784	-0,715	3,17	4,264
Wodór	33	0,0310	0,0899	0,932	0,374	0,817
Tlen	154	0,430	1,429	-0,997	3,25	8,10
Azot	126	0,311	1,250	-0,526	2,95	7,20
Dwutlenek węgla	304	0,460	1,977	-6,36	12,34	32,7

Jak więc widzimy dla podanych w tabelce gazów założenie o małości b, b', b'' jest w warunkach normalnych usprawiedliwione, są one wszystkie co do bezwzględnej wartości mniejsze od 0,033. Ich iloczyny muszą więc być mniejsze od 0,0011. Wogóle uwzględnianie wpływu drugiego współczynnika wirialnego prowadzi do nieznaczących poprawek. Gdy w warunkach zbliżonych do krytycznych nie moglibyśmy zaniedbywać iloczynów $b^2, b b', \dots$ wówczas również samo stosowanie równania stanu (2) może nie mieć sensu.

Wykazanie zbieżności wszystkich rozwinięć w szeregi nieskończone i wyznaczenie zakresu liczb Macha, dla których otrzymane przybliżone wzory (52) dają niewielkie błędy nastrocza dużo większe trudności i w powyższej pracy nie zostało wykonane. Wprowadzenie oznaczenia $O(\epsilon^k)$ oznacza, że stosunek $O(\epsilon^k)/\epsilon^k$ pozostaje ograniczonym gdy $\epsilon \rightarrow 0$, nie określa jednak wielkości stałej ograniczającej. Jeślibyśmy dla każdej z funkcji przepływu obrali za zmienne niezależne współrzędną x/L i liczbę Macha M , to wzory (52) możemy uważać za znalezienie dla $M=1$ stycznych do tych powierzchni wyznaczonych płaszczyznami $x/L = \text{const}$. Dla entropii znajdujemy nie tylko styczną ale i krzywiznę (drugą pochodną). Wzór (54) możemy zaś uważać za wyznaczenie stycznej do linii

$$\frac{1}{L_w} = \frac{1}{L_w} (M)$$

w punkcie $M=1$. Dokładność otrzymanych wzorów będzie tym większa im bliższa jedności jest liczba Macha, a wielkość błędów jest związana z wielkościami wyższych pochodnych względem M .

W pracach dotyczących struktury fali uderzeniowej opartych na teorii cieczy lepkiej bada się wpływ zależności współczynników lepkości μ i przewodnictwa cieplnego k od temperatury oraz wpływ lepkości nieliniowej [12]. Przeprowadzone przez autora

obliczenia (nie podane w niniejszej pracy) wykazują, że wpływ wymienionych czynników ujawnia się dopiero w wyrazach zawierających wyższe potęgi ε .

Jak już powiedzieliśmy, dane liczbowe tabeli I usprawiedliwiają dla podanych gazów nie tylko zaniedbanie iloczynów ale i zaniedbanie samych wielkości b, b', b'' w otrzymanych wzorach. W większości przypadków można więc przyjąć, że gaz jest doskonały i spełnia równanie Clapeyrona. Wówczas wzory (50) możemy zapisać w uproszczonej postaci

$$(60) \quad a_- = \sqrt{\frac{1}{m} \mathcal{X}_- RT_-} \quad , \quad \frac{1}{c_-} = \mathcal{X}_- - 1 \quad ,$$

zaś uproszczona postać wzorów (53) po uwzględnieniu zależności (patrz str. 13) $\beta_r = \mathcal{X}_- c_- P$ będzie następująca

$$L = 2 \frac{\mu v_-}{a_-} \cdot \frac{1}{M-1} \left[\frac{4}{3} \mathcal{X}_- + (\mathcal{X}_- - 1) \left(\frac{1}{Pr} - \frac{4}{3} \right) + \theta + \sum_{i=1}^n \alpha_i Z_i \right] ,$$

$$(61) \quad \beta = (\mathcal{X}_- - 1) \beta_r = \mathcal{X}_- \beta_p = \frac{\mathcal{X}_- + 1}{2} - \frac{(\mathcal{X}_- - 1)^2}{2 \mathcal{X}_-} \cdot \frac{c_-'}{c_-}$$

$$\beta_s = \frac{Pr}{\mathcal{X}_-} \left[\frac{\mathcal{X}_- + 1}{2} - \frac{(\mathcal{X}_- - 1)^2}{2 \mathcal{X}_-} \cdot \frac{c_-'}{c_-} \right] \left[\frac{4}{3} \mathcal{X}_- + (\mathcal{X}_- - 1) \left(\frac{1}{Pr} - \frac{4}{3} \right) + \theta + \sum_{i=1}^n \alpha_i Z_i \right] .$$

W gazach został wyprowadzony, dla liczby Prandtla $Pr = c_p \mu / k$ półempiryczny wzór (patrz [11] str. 108)

$$(62) \quad Pr = \frac{4 \mathcal{X}}{9 \mathcal{X} - 5} .$$

Mimo to często ze względu na łatwość obliczeń przyjmuje się $Pr = 3/4$ (patrz [11] str. 111). Dla przypadku tego, jeśli zaniedbamy ponadto wpływ lepkości objętościowej i relaksacji, otrzymamy wzór

$$(63) \quad L = \frac{8}{3} \mathcal{X}_- \frac{\mu v_-}{a_-} \frac{1}{M-1} ,$$

który w porównaniu ze ściślejszym wzorem wyprowadzonym z równań Navier-Stokes'a (patrz [11] str. 110 i fig. 4) daje niewielkie błędy dla dosyć dużego zakresu liczb Macha.

Wpływ liczby Prandtla na grubość słabej fali uderzeniowej jest niewielki. Wyraża się on w stosunku do wzoru (62) niewielką poprawką.

$$\frac{3}{4} \frac{\alpha - 1}{\alpha} \left(\frac{1}{Pr} - \frac{4}{3} \right)$$

Natomiast na współczynnik β_s charakteryzujący entropię liczba Prandtla ma wpływ dominujący i należy dla niej przyjąć w nim dokładną wartość.

Wpływu zmienności ciepła właściwego c_p/c_v i zjawisk relaksacyjnych α, Z ; nie będziemy analizować w ramach niniejszej pracy, natomiast na zakończenie opracujemy jakościowo wpływ lepkości objętościowej. Wpływ ten uwzględniony jest poprzez parametr θ będący stosunkiem lepkości objętościowej do postaciowej. Jak wynika ze wzorów (53) lepkość objętościowa wpływa jedynie na L i β_s . W stosunku do przybliżonego wzoru (62) uwzględnienie lepkości objętościowej wnosi poprawkę

$$(4) \quad \delta = \frac{3}{4} \frac{\theta}{\alpha}$$

Dla gazów jednoatomowych ($\alpha = 5/3$) lepkość objętościowa jest wynikiem skończonych wymiarów molekularnych. Jeśli σ oznacza średnicę molekuly traktowanej jako kula sztywna, to

$$\theta \approx \frac{3}{4} \left(\frac{4}{3} \pi n \sigma^3 \right)^2 = \frac{4}{3} \pi^2 n^2 \sigma^6$$

(patrz [11] str. 94, 96) a wykorzystując związek między średnicą σ a współczynnikiem lepkości μ ([11] str. 91 i str. 35) otrzymamy po przekształceniu

$$(65) \quad \delta \approx \frac{45}{4096} \sqrt{\frac{3}{5}} \left(\frac{a}{\mu} \right)^3 \frac{mV}{N} = 0,0151 \left(\frac{a}{\mu} \right)^3 \frac{mV}{N}$$

gdzie N jest liczbą Avogadro. Wyrażenie to jest mniej więcej tego rzędu co stosunek objętości przypadającej na jedną cząsteczkę m_0/N do sześcianu drogi swobodnej. W normalnych warunkach dla jednoatomowych gazów δ jest bardzo małe. Dla gazów wieloatomowych lepkość objętościowa może mieć znaczne wielkości, jak to przypuszczają niektórzy autorzy. Niestety brak tu jest dokładniejszych danych doświadczalnych. W pracy [20] wyliczona została teoretycznie lepkość objętościowa dla gazów o sferocylindrycznej budowie molekuł, wynika z niej, że dla molekuł o wydłużonym kształcie stosunek θ a zatem i δ może być dużo większe od jedności. Dla dwutlenku węgla /patrz [11] str. 106 i [21], stosunek θ jest szacowany przez Tisza'ę na około 2000, z czegooby wynikało, że dla gazów wieloatomowych lepkość objętościowa może mieć decydujący wpływ na grubość fali uderzeniowej. Ze stanowiskiem tym polemizują Andersen i Hornig [22], uzasadniając na podstawie doświadczeń, że lepkość objętościowa jest dla gazów niewielka i ma znikomy wpływ na strukturę fali uderzeniowej. Wielkie wartości θ otrzymane w pracy [21] uzasadnione są w [22] jedynie formalnym wprowadzeniem współczynnika lepkości objętościowej dla wytłumaczenia tłumienia fal dźwiękowych zamiast uwzględnienia wówczas wpływu zjawisk relaksacyjnych, które zdaniem autorów odgrywają dominującą rolę.

Spisłk literatury

- 1 K.Zoller , Zur Struktur des Verdichtung stosses , Zeitschrift f. Physik 130 str.1 /1951/.
- 2 M.Z.Krzywoblocki , On the Bounds of the Thickness of a Steady Shock Wave , Appl. Scient. Res. 6A Nr 5,6 str. 337-350 /1950/
- 3 H.Grad , The Profile of a Steady Plane Shock Wave , Commn on Pure and Appl. Math. 5 str. 257 /1952/.
- 4 H.M. Mott-Smith , The Solution of the Boltzmann Equation for a Shock-Wave , Phys. Rev. 82 Str.885 /1951/.
- 5 G.R.Cowan , D.F.Hornig , Journ. Chem. Phys. 18 /1950/.
- 6 E.F.Greene , G.R.Cowan , D.F.Hornig , The Thickness of Shock Fronts in Argon and Nitrogen and Rotational Heat-Capacity Lags , Journ. Chem. Phys. 19 /1951/.
- 7 E.F.Greene , D.F.Hornig , The Shape and Thickness of Shock Fronts in Argon ,Hydrogen , Nitrogen and Oxygen , Journ. Chem. Phys. 21 str.617 /1953/.
- 8 P.E.Stiepanow , O relaksacyjnych jawlenijach w udarnej wołnie w gazie , Żurn.Eksper. i Teor. Fiz. 17 str. 377 /1947/.
- 9 Ju.P.Luńkin , O strukture udarnych wołn , Żurn. Techn. Fiz. 27 Nr 6 /1957/.
- 10 Modern Developpments in Fluid Dynamics High Speed Flow vol. I , ed. L.Howarth , Oxford 1953 .
- 11 G.N.Patterson , Molecular Flow of Gases , ed. J.Wiley 1956 .
- 12 Ph.Théodoridès , L'onde de choc dans un fluide non-monoatomique , Helvetia Physica Acta 31 Nr 1 str. 33 /1958/ .
- 13 W.Griffith , D.Brickl , V.Blackman , Structure of Shock Waves in Polyatomic Gases , Phys. Rev. 102 str.1209 /1956/.
- 14 W.Griffith , A.Kenny , On Fully-Dispersed Shock Waves in Carbon Dioxid , Journ. of Fluid Mechanics 3 Nr 3 str. 286 /1957/.
- 15 Wang-Chang C.S. , On the Theory of the Thickness of Weak Shock Waves , Univ. Michigan Dept Engng Research , Rep. U.M.H-5-F/1948/.
- 16 A.Szaniawski , Zjawiska relaksacyjne w przepływach /wdruku/
- 17 Thermodynamics and Physics of Matter , ed. D.Rossini , Princeton University Press 1955 .
- 18 E.A.Guggenheim , Thermodynamics , Amsterdam 1957.
- 19 G.W.Kaye , T.H.Laby , Tables of Physical and Chemical Constants , Longmans , Green &Co 1957 .
- 20 C.F.Curtiss , C.Muckenfuss , Kinetic Theory of Nonspherical Molecules II , Journ. Chem. Phys. 26 Nr6 str. 1619 /1957/.

verle!

- 21 L. Tisza, Supersonic Absorption and Stokes' Viscosity Relation, Phys. Rev. 73, 68 (1948)
- 22 W. H. Andersen, D. F. Hornig, Shock Front Thickness and Bulk Viscosity in Polyatomic Gases, Journ. Chem. Phys. 24 No 4 str. 767 (1956)

Streszczenie

Celem pracy jest znalezienie pierwszych wyrazów rozwinięć wszystkich funkcji charakteryzujących strukturę fali uderzeniowej w szeregi potęgowe parametru $\varepsilon = M^{-1}$, gdzie M jest liczbą Macha przed falą. Badany ośrodek jest gazem spełniającym równanie stanu (2) o zmiennym cieple właściwym c_v . Zakładamy, że wielkości (3) są dużo mniejsze od jedności, czyli że własności gazu są zbliżone do własności gazu doskonałego spełniającego równanie Clapeyrona. Poza tym uwzględniamy wpływ zjawisk relaksacyjnych, przyczym zakładamy, że każdy z n wewnętrznych stopni swobody (obrót cząsteczki i drgania jej atomów) posiada inny czas relaksacji τ_i ($i=1, 2, \dots, n$). Nie zaniebujemy również uwzględnienia lepkości objętościowej gazu.

Wprowadzając bezwymiarowe zmienne (10) i (11) przekształcamy podstawowe równania (2) do (8) do bezwymiarowych postaci a następnie rozwijamy w szeregi potęgowe funkcji u^*, s^*, p^*, T^* (11) będącymi z założenia niewielkimi zaburzeniami. Przyjmując następnie, że bezwymiarowe parametry przepływu: liczba Reynoldsa Re i liczba Macha $M=1+\varepsilon$ są ze sobą związane zależnością (37)

$2/Re = \varepsilon/\gamma$ oraz że s^*, u^* można rozwinąć w szeregi potęgowe (38), sprowadzamy równania ruchu do postaci (39). Stąd po przyrównaniu do zera współczynników przy potęgach ε znajdujemy pierwszy wyraz rozwinięcia u^* oraz pierwsze dwa wyrazy rozwinięcia s^* (wzory (40), (45) i (46)). Nie określony początkowo współczynnik proporcjonalności γ dobieramy w ten sposób, by wprowadzona długość charakterystyczna L stała się pierwszym przybliżeniem grubości fali uderzeniowej. Wyniki podane są wzorami (52) i (53).

ANDRZEJ SZANIAWSKI

część III

W P Ł Y W B U D O W Y C Z A S T E C Z K I
G A Z U N A S T R U K T U R Ę
S Ł A B E J F A L I U D E R Z E N I O W E J

Oznaczenia

- x - współrzędna miejsca,
- u, s - prędkość i entropia właściwa w miejscu ,
- u, s, T, p, v - prędkość, entropia właściwa, temperatura absolutna, ciśnienie i objętość właściwa przed falą uderzeniową, t. zn dla $x \rightarrow \infty$ /,
- T_c, v_c - parametry krytyczne gazu,
- $\rho = \frac{1}{v}$ - gęstość gazu,
- $a = \sqrt{\frac{\partial p(\rho, s)}{\partial \rho}}$ - izotropowa prędkość dźwięku,
- c_v, c_p - ciepło właściwe przy stałej objętości i ciśnieniu,
- $R, B(\infty)$ - uniwersalna stała gazowa i drugi wsp. wirialny,
- μ - współczynnik lepkości,
- k - współczynnik przewodnictwa cieplnego,
- m - masa cząsteczkowa gazu,
- $\partial c = \frac{c_p}{c_v}$, $c = \frac{m c_v}{R}$, $c' = \frac{m T}{R} \frac{\partial c_v(T, v)}{\partial T}$,
- n - liczba wewnętrznych stopni swobody,
- C_i - bezwymiarowe ciepło właściwe i -tego stopnia swobody,
- $M = u/a$ - liczba Macha, $1 \varepsilon = M - 1$ /,
- $b = \frac{B}{m v}$, $b' = \frac{T}{m v} \frac{dB}{dT}$, $b'' = \frac{T^2}{m v} \frac{d^2 B}{dT^2}$, $b''' = \frac{T^3}{m v} \frac{d^3 B}{dT^3}$,
- $\theta = \frac{\lambda}{\mu} + \frac{2}{3}$ - stosunek lepkości objętościowej do postaciowej,
- $P = \frac{R \mu}{m k} = \frac{Pr}{\partial c}$, $Pr = \frac{c_p \mu}{k}$ - liczba Prandtla
- $Z_i = \frac{a^2 \tau_i}{\mu v}$ - przybliżona liczba zderzeń między cząsteczkami, jaka jest potrzebna dla osiągnięcia równowagi przez i -ty stopień swobody / τ_i - czas relaksacji /,
- $R(t-\varepsilon)$ - funkcja relaksacji
- a_i - współczynniki w rozwinięciu funkcji relaksacji /por. /314/ ,
- $\alpha = \frac{a_i v}{a^2}$ - patrz /17/ i /18/ ,
- L - przybliżona grubość słabej fali uderzeniowej,
- θ_r, θ_v - stałe gazowe będące temperaturami charakterystycznymi.

1. Wstęp

W poprzedniej pracy, [1], znalezione zostały pierwsze wyrazy rozwinięć funkcji charakteryzujących falę uderzeniową w szereg potęgowy wielkości $\varepsilon = M^{-1}$, gdzie M jest liczbą Macha przed falą. Założyliśmy przy tym, że gaz, w którym się ta fala rozchodzi, jest lepkiem, przewodzi ciepło, spełnia uogólnione równanie stanu z uwzględnieniem drugiego współczynnika wirialnego, podlega zjawiskom relaksacyjnym oraz posiada zmienne z temperaturą ciepło właściwe. Przy założeniach tych wyprowadziliśmy przybliżone wzory, (patrz [1], str. 18) dla grubości fali uderzeniowej

$$(1.1) \quad (1) \quad L = 2 \frac{M^0}{\alpha} \cdot \frac{1}{M-1} \left[\frac{4}{3} + \frac{1}{c(c+1)P} \left(1 + \frac{2c}{c+1} b' \right) + \theta + \sum_{i=1}^n \alpha_i Z_i \right],$$

oraz dla profili prędkości u i entropii właściwej s

$$(1.2) \quad (2) \quad \frac{u}{u_-} = 1 - \frac{M-1}{\beta} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{x}{L} \right), \quad \frac{s-s_-}{R} = \frac{1}{\beta_s} \left(\frac{M-1}{2} \frac{x}{L} \right)^2,$$

gdzie

$$(1.3) \quad (3) \quad \begin{cases} \beta = \frac{1}{2c} \left[(1+2c) - \frac{1}{c+1} \frac{c'}{c} \right] \left(1 + b + \frac{3c+1}{c+1} b' \right) + 6(1-c)b' + 3 \frac{b''}{c+1} \end{cases},$$

$$\begin{cases} \beta_s = \frac{P}{2} \left[(1+2c) - \frac{1}{c+1} \frac{c'}{c} \right] \left(1 + 2 \frac{c}{c+1} b' \right) + 6(1-c)b' + 3 \frac{b''}{c+1} \end{cases} \times$$

$$\times \left[\frac{4}{3} + \frac{1}{c(c+1)P} \left(1 + \frac{2c}{c+1} b' \right) + \theta + \sum_{i=1}^n \alpha_i Z_i \right].$$

Następnie oszacowany był wpływ liczby Prandtla, lepkości objętościowej i drugiego współczynnika wirialnego na powyższe wielkości. Obecnie zwrócimy głównie uwagę na wpływ zjawisk relaksacyjnych i zmienności ciepła właściwego gazu.

Gdyby gaz składał się z bardzo małych gładkich kulek sprężystych znacznie oddalonych od siebie, wówczas jego równaniem stanu byłoby równanie Clapeyrona

$$p v m = R T$$

a jego ciepło właściwe byłoby stałe i równe

$$c_v = \frac{3}{2} \frac{R}{m},$$

gdzie m - masa molekularna a R - uniwersalna stała gazowa. W czasie przemian termodynamicznych gazu przyrost jego energii wewnętrznej byłby wówczas równy jedynie przyrostowi energii kinetycznej ruchu postępowego cząsteczki.

Przechodząc od tego idealnego przypadku do gazów rzeczywistych musimy wprowadzić poprawki dwojakiego rodzaju. Po pierwsze musimy uwzględnić, że cząsteczki gazu oddziałują na siebie na odległość i ich wymiary nie są nieskończenie małe. Po drugie każda z cząsteczek składa się z atomów, które z kolei wykonują złożone ruchy obracając się wokół środka masy cząsteczki i drgając wokół swego położenia równowagi.

Uwzględnienie skończonych wymiarów cząsteczki prowadzi w pierwszym przybliżeniu do wprowadzenia poprawki, tzw. drugiego współczynnika wirialnego $B(T)$ i do równania stanu

$$p v_m = RT + p B(T).$$

Poprawka ta jest niewielka, gdy stan gazu nie jest zbliżony do stanu krytycznego, ~~(patrz [1], str. 20)~~. Poza tym energia wzajemnego oddziaływania cząstek wpływa w niewielkim stopniu na wartość energii wewnętrznej gazu a zatem i na ciepło właściwe.

Dominujący wpływ na wartość energii wewnętrznej ma budowa atomowa cząsteczki gazu. Energia ta składa się poza energią kinetyczną ruchu postępowego również z energii kinetycznej ruchu obrotowego cząsteczki i z energii drgań atomów. Stąd również i ciepło molowe cząstek złożonych z większej liczby atomów a większej liczbie wewnętrznych stopni swobody będzie miało w zasadzie większe wartości.

Zwracamy uwagę, że będziemy tu stosować przede wszystkim podział na "rozdzielne" stopnie swobody (separable degrees of freedom) ~~(patrz [2], § 2,14)~~, który nie musi się pokrywać z podziałem na mechaniczne stopnie swobody. Np 6 mechanicznych stopni swobody cząsteczki dwuatomowej łączymy w trzy rozdzielne grupy:

- 1/ trzy stopnie swobody ruchu postępowego
- 2/ dwa " " ruchu obrotowego
- 3/ jeden stopień swobody drgań

Energia takiej cząsteczki jest sumą energii tych trzech grup niezależnie od obioru układu odniesienia.

Z drugiej strony z budową cząsteczek gazu związane jest powstawanie w gazie zjawisk relaksacyjnych. Gdy gaz pozostający początkowo w równowadze termodynamicznej gwałtownie zaburzymy, to nie wszystkie wewnętrzne stopnie swobody będą dążyły jednako szybko do nowego stanu równowagi termodynamicznej. Czas opóźnienia (relaksacji) może być dla każdego stopnia swobody inny. Wpływem budowy cząsteczki gazu na jego ciepło właściwe i zjawiska relaksacyjne a następnie na strukturę słabej fali uderzeniowej zajmiemy się poniżej.

We wzorach ^(1.1)(1), ^(1.3)(3) wpływ ciepła właściwego występuje w wielkościach

$$c = \frac{m c_v(T, v)}{R} \quad , \quad \frac{c'}{c} = \frac{T}{c_v(T, v)} \frac{\partial c_v(T, v)}{\partial T} \quad ,$$

zaś wpływ zjawisk relaksacyjnych w sumie

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i Z_i$$

Zajmiemy się więc analizą tych wielkości dla gazów o różnej budowie cząsteczkowej.

2. Gazy bez wewnętrznych stopni swobody

Gazy jednoatomowe możemy w normalnych warunkach uważać z wystarczającym przybliżeniem za gazy bez wewnętrznych stopni swobody. W gazach tych nie występują więc zjawiska relaksacyjne czyli

(2.1) (4) $\sum_{i=1}^n \alpha_i Z_i = 0.$

Jeśli gaz jednoatomowy jest silnie rozrzedzony, to energię wzajemnego oddziaływania cząstek możemy zaniedbać i termodynamika statystyczna pozwala nam znaleźć wielkość ciepła właściwego

$$m c_v = \frac{3}{2} R$$

a stąd

(2.2) (5) $c = \frac{3}{2}, \quad \alpha = \frac{5}{3}, \quad \frac{c'}{c} = 0$

Uwzględnienie energii wzajemnego oddziaływania molekuł prowadzi do wprowadzenia drugiego współczynnika wirialnego $B(T)$ (patrz [2] str. 125). Otrzymujemy wtedy

$$m c_v = \frac{3}{2} R - \frac{R}{m v} \frac{d}{dT} \left(T^2 \frac{dB}{dT} \right),$$

Stąd

(2.3) (6)
$$\begin{cases} c = \frac{3}{2} \left(1 - \frac{4}{3} b' - \frac{2}{3} b'' \right), & \alpha = \frac{5}{3} \left(1 + \frac{4}{3} b' + \frac{4}{15} b'' \right), \\ \frac{c'}{c} = -\frac{4}{3} b' - \frac{8}{3} b'' - \frac{2}{3} b''' \end{cases}$$

(Pominęliśmy przy tym iloczyny małych wielkości b', b'', b'''). Podstawiając do tych wzorów wyrażenia b', b'', b''' obliczone z półempirycznego wzoru (patrz [2] str. 168)

$$\frac{B}{m v_c} = 0,438 - 0,881 \frac{T_c}{T} - 0,757 \left(\frac{T_c}{T} \right)^2,$$

znajdujemy

$$c = \frac{3}{2} \left[1 + 1,01 \frac{v_c}{v} \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \right],$$

$$\alpha c = \frac{5}{3} \left[1 + 0,70 \frac{v_c}{v} \frac{T_c}{T} + 0,81 \frac{v_c}{v} \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 \right],$$

$$\frac{c'}{c} = -2,02 \frac{v_c}{v} \left(\frac{T_c}{T} \right)^2.$$

Poprawki wynikające z tych wzorów są niewielkie dla większości gazów jednoatomowych znajdujących się w normalnych warunkach, (por. [1] str. 28). W dalszym ciągu wpływu drugiego współczynnika wirialnego nie będziemy uwzględniali przyjmując $B=0$.

Pomijając wpływ lepkości objętościowej ($\theta=0$) i przyjmując $P_2 = 2/3$ otrzymujemy dla jednoatomowego gazu idealnego [skłuse wzory (4) i (5) oraz $B(T)=0$].

$$\left\{ \begin{array}{l} L = \frac{14}{3} \mu \sqrt{\frac{3}{5} \frac{v}{p}} - \frac{1}{M-1}, \\ \frac{u}{u_-} = 1 - \frac{3}{4} (M-1) \left(1 + \text{th} 2 \frac{x}{L} \right), \\ \frac{s-s_-}{R} = \frac{45}{56} \left(\frac{M-1}{\text{ch} 2 \frac{x}{L}} \right)^2. \end{array} \right.$$

3. Własności gazów z wewnętrznymi stopniami swobody

W gazach, których cząsteczki składają się z wielu atomów, bądź też w gazach jednoatomowych, w których (ze względu na wysoką temperaturę) elektrony zmieniają swe poziomy energetyczne, należy uwzględnić wewnętrzne stopnie swobody. Przy izochorycznym dostarczeniu ciepła jednostce masy gazu przyrost jego energii wewnętrznej dU rozkłada się na wszystkie stopnie swobody.

$$c_v dT = dU = dU_{tr} + dU_1 + dU_2 + \dots + dU_n$$

(przez dU_{tr} oznaczyliśmy przyrost energii kinetycznej ruchu postępowego cząstek). Możemy więc powiedzieć, że każdy ze stopni swobody posiada swoje ciepło właściwe, które określa, ile energii zostało jemu dostarczone, gdy temperatura gazu podniesie się o

jeden stopień Celsjusza. Wprowadźmy więc „bezwymiarowe ciepła właściwe” wszystkich stopni swobody wg wzoru

$$(3.1) \quad (8) \quad m c_v = R (c_{tr} + c_1 + c_2 + \dots + c_n).$$

Stąd znajdujemy

$$(3.2) \quad (9) \quad \begin{cases} c = c_{tr} + c_1 + c_2 + \dots + c_n \\ \frac{c'}{c} = \frac{c_{tr}' + c_1' + c_2' + \dots + c_n'}{c_{tr} + c_1 + c_2 + \dots + c_n} \end{cases}, \quad \alpha = \frac{1+c}{c},$$

Przyjmując, że gaz jest idealny $[B(T) = 0]$, dla stopni swobody ruchu postępowego otrzymujemy

$$(3.3) \quad (10) \quad c_{tr} = \frac{3}{2}, \quad c_{tr}' = 0.$$

Aby przeanalizować wpływ zjawisk relaksacyjnych wprowadzimy pojęcie gazu z zamrożonym stopniem swobody." Wyobraźmy sobie mianowicie, że poza naszym gazem mamy drugi gaz różniący się od pierwszego tylko brakiem jednego *j-tego* stopnia swobody. Gaz taki mógłby powstać, gdybyśmy potrafili "zamrozić" *j-ty* stopień swobody nie pozwalając mu zmieniać swojej energii.

Jak wiemy, (patrz [4] str. 35), funkcja relaksacji ma dla naszego gazu o n wewnętrznych stopniach swobody postać

$$(3.4) \quad (11) \quad R(t-\tau) = \sum_{i=1}^n a_i e^{-\frac{t-\tau}{\tau_i}}$$

Gaz z zamrożonym stopniem swobody możemy traktować dwojako: albo, że brak mu jednego stopnia swobody i wtedy jego funkcja relaksacji będzie miała nową postać

$$(3.5) \quad (12) \quad \begin{aligned} R_{fj}(t-\tau) &= \sum_{i=1}^n a_i e^{-\frac{t-\tau}{\tau_i}} = \\ &= a_1 e^{-\frac{t-\tau}{\tau_1}} + \dots + a_{j-1} e^{-\frac{t-\tau}{\tau_{j-1}}} + a_{j+1} e^{-\frac{t-\tau}{\tau_{j+1}}} + \dots + a_n e^{-\frac{t-\tau}{\tau_n}} \end{aligned}$$

1/ Przez \sum^i oznaczyliśmy sumę $n-1$ wyrazów nie zawierających *j-tego* składnika

albo też, że gaz posiada nadal n stopni swobody lecz j -ty stopień posiada nieskończenie wielki czas relaksacji $\tau_j \rightarrow \infty$.

Oba punkty widzenia są fizycznie równoważne.

Przyjmując pierwszy punkt widzenia możemy uważać, że szelkie własności gazu doskonałego (założyliśmy uprzednio $B=0$) przenoszą się również i na nasz gaz z zamrożonym stopniem swobody z tym, że posiada on inne ciepło właściwe i inny stosunek $\alpha = c_p/c_v$, a mianowicie

(3.6) (13) $c_{fj} = c_{tr} + \sum c_i$, $\alpha_{fj} = \frac{1+c_{fj}}{c_{fj}}$

Drugi punkt widzenia ułatwi nam powiązanie własności naszego hipotetycznego gazu z rozpatrywanym gazem rzeczywistym.

Weźmy teraz wyprowadzone w pracy [4] (str. 36) równanie naprężeń dla gazu znajdującego się w chwili początkowej ($t=0$) w równowadze termodynamicznej

$$\sigma^{ik} = -p g^{ik} + \mu (\nabla_n^{ik} + \nabla_n^{ki}) + \lambda g^{ik} \nabla_n u^l + g^{ik} \int_0^t R(t-\tau) \nabla_n u^l(\tau) d\tau$$

i pomnożmy je stronami przez $g_{ik}/3$ a otrzymamy

(3.7) (14) $\sigma = -p + (\frac{2}{3}\mu + \lambda) \nabla_n u^l + \int_0^t R(t-\tau) \nabla_n u^l(\tau) d\tau$,

gdzie oznaczyliśmy $\sigma = g_{ik} \sigma^{ik}/3$. Wielkość p jest "ciśnieniem" termodynamicznym" tzn. takim ciśnieniem, któreby powstało po osiągnięciu równowagi termodynamicznej, gdybyśmy rozpatrywany element gazu odizolowali od otoczenia sztywną, nie przewodzącą ciepła ścianką, wielkość $-\sigma$ - jest rzeczywistym ciśnieniem gazu. zaś $\nabla_n u^l = \text{div } \vec{u}$ jest szybkością względnego przyrostu objętości.

Ciśnienie termodynamiczne różni się bardzo mało od ciśnienia rzeczywistego, gdy objętość gazu zmienia się bardzo wolno

($\nabla_i u^i \approx 0$) mamy bowiem

$$|\sigma + p| \leq \left(\frac{2}{3}\mu + \lambda\right) A + A \int_0^t |R(t-\tau)| d\tau \leq A \left(\frac{2}{3}\mu + \lambda\right) + \sum_{i=1}^n |a_i \tau_i|$$

(oznaczyliśmy $A = \max |\nabla_i u^i| \approx 0$).

Jeśli przez p_{fj} oznaczymy ciśnienie termodynamiczne gazu bez j -tego stopnia swobody, to ciśnienie to będzie równe ciśnieniu rzeczywistemu $-\sigma$ tego gazu przy powolnych zmianach objętości.

Nie będzie ono jednak równe ciśnieniu termodynamicznemu p tego samego gazu jeśli uwzględnimy, że posiada on wszystkie n stopnie swobody a $\tau_j \rightarrow \infty$, wówczas bowiem $A/a_j \tau_j \rightarrow \infty$. Wydzielmy jednak z całki równania (14) j -ty wyraz a otrzymamy

$$|\sigma + p - a_j \int_0^t e^{-\frac{t-\tau}{\tau_j}} \nabla_i u^i(\tau) d\tau| \leq A \left(\frac{2}{3}\mu + \lambda\right) + \sum_{i=1}^n |a_i \tau_i|.$$

Stąd zaś po przejściu do granicy przy $A \rightarrow 0, \tau_j \rightarrow \infty$ oraz po uwzględnieniu $\sigma = -p_{fj}$ i $\Delta v/v \approx \int \nabla_i u^i d\tau$ znajdujemy dla małych przyrostów objętości

(3.8) (15) $p - p_{fj} = a_j \frac{\Delta v}{v}$

Otrzymany związek ma następujący sens fizyczny: Jeśli w gazie znajdującym się w chwili początkowej, $t=0$, w równowadze termodynamicznej udałoby się nam zamrozić j -ty stopień swobody a następnie poddać go przemianie z niewielką zmianą objętości Δv , wówczas różnica ciśnienia termodynamicznego $p_{3.8}$ i ciśnienia rzeczywistego $-\sigma = p_{fj}$ jest określona wzorem (15).

Pomyślmy sobie jedną z takich przemian - przemianę adiabatyczną. Jeśli przez p_0 oznaczymy ciśnienie początkowe (w chwili początkowej, gdy gaz jest w równowadze termodynamicznej ciśnienie termodynamiczne jest oczywiście równe ciśnieniu rzeczywistemu) to przyre

rosty ciśnienia obliczymy z równania adiabaty $p v^\alpha = const.$ raz przyjmując rzeczywiste α drugi raz - α_{fj} . Dla małych przyrostów Δv możemy napisać:

$$\frac{p-p_0}{p_0} + \alpha \frac{\Delta v}{v} = 0 \quad , \quad \frac{p_{fj}-p_0}{p_0} + \alpha_{fj} \frac{\Delta v}{v} = 0$$

Odejmując te równania stronami znajdujemy po przekształceniu

$$(3.9) \quad (16) \quad p - p_{fj} = p_0 (\alpha_{fj} - \alpha) \frac{\Delta v}{v}$$

Porównując wreszcie (15) i (16) otrzymujemy

$$a_j = p_0 (\alpha_{fj} - \alpha)$$

stąd

$$(3.10) \quad (17) \quad \alpha_j = \frac{a_j v}{a^2} = \frac{\alpha_{fj}}{\alpha} - 1$$

Wyrażenie to możemy jeszcze na zasadzie (13) i (9) sprowadzić do postaci (3.6) (3.2)

$$(3.11) \quad (18) \quad \alpha_j = \frac{c - c_d}{(1+c) \cdot c_{fj}} = \frac{c_j}{(1+c)(c - c_j)} \quad (j = 1, 2, \dots, n)$$

Wielkość Z_j określa w przybliżeniu liczbę zderzeń między cząsteczkami, po której następuje równowaga j -tego stopnia swobody. Istnieją obecnie pewne próby teoretycznego wyznaczenia Z_j przez badanie mechanizmu zderzeń między cząsteczkami (patrz [5], str. 703), lecz w niniejszej pracy zadowolimy się jedynie wynikami badań doświadczalnych podającymi tę wielkość z bardzo grubym przybliżeniem ([5], str. 692).

Jeśli zaniedbamy wpływ drugiego współczynnika wirialnego (gaz doskonały) i lepkości objętościowej oraz przyjmiemy $P_r = 3/4$ ($P = 3/4(c+1)$), to wzory (1) i (3) przybiorą postać

$$(3.12) \quad (19) \quad L = \frac{8}{3} \frac{\mu v}{a} \frac{\alpha}{M-1} \left(1 + \frac{3}{4\alpha} \sum_{i=1}^n \alpha_i Z_i \right) ,$$
$$\beta = \left(\frac{1}{2c} + 1 \right) \left[1 - \frac{1}{(c+1)(2c+1)} \frac{c'}{c} \right] ,$$
$$\beta_s = \frac{\alpha+1}{2} \left[1 - \frac{1}{(c+1)(2c+1)} \frac{c'}{c} \right] \left(1 + \frac{3}{4\alpha} \sum_{i=1}^n \alpha_i Z_i \right) .$$

Jeśli zaniedbamy ponadto wpływ zmienności ciepła właściwego i zjawisk relaksacyjnych to wynik zawiera błędy

(3.13) (20)

$$\begin{cases} \delta_c = \frac{1}{(c+1)(2c+1)} \frac{c'}{c} \\ \delta_r = \sum_{i=1}^n \chi_i Z_i, \quad \chi_i = \frac{3\alpha_i}{42} = \frac{3 c_i \cdot c}{4(c+1)(c-c_i)} \end{cases}$$

których wielkości postaramy się oszacować poniżej dla szczególnych przypadków gazów dwu- i wieloatomowych.

4. Gazy dwuatomowe

Cząsteczka gazu dwuatomowego posiada następujące stopnie swobody (rys. 1) i odpowiadające im ciepła właściwe [patrz^[3] str. 112 i 128]

1/ ruch postępowy środka masy

$$c_{tr} = \frac{3}{2}$$

2/ ruch obrotowy

$$c_1 \approx 1 + \frac{1}{45} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2,$$

gdzie $\theta_r \ll T$ jest pewną stałą charakteryzującą dany gaz;

3/ drgania harmoniczne

$$c_2 = \left[\frac{\theta_r}{2T} \operatorname{sh}^{-1} \left(\frac{\theta_r}{2T} \right) \right]^2$$

Rys. 1

Ponieważ θ_r jest bardzo małe (największe dla wodoru $\theta_r = 85^\circ K$) więc w normalnych warunkach z wystarczającym przybliżeniem można przyjąć

$$c_1 = 1$$

Stąd

(4.1) /21/
$$C = \frac{5}{2} + \left[\frac{\theta_v}{2T} \operatorname{sh}^{-1} \left(\frac{\theta_v}{2T} \right) \right]^2$$

Odkładając na później obliczenie poprawki δ_2 znajdziemy teraz

δ_r wykorzystując /21/ (4.1)

(4.2) /22/
$$\delta_r = \chi_1 Z_1 + \chi_2 Z_2 =$$

$$= \frac{3 \left[5 + 2 \left(\frac{\theta_v}{\operatorname{sh} \frac{\theta_v}{2T}} \right)^2 \right]}{\left[7 + 2 \left(\frac{\theta_v}{\operatorname{sh} \frac{\theta_v}{2T}} \right)^2 \right]^2} \left[\frac{Z_1}{3 + 2 \left(\frac{\theta_v}{\operatorname{sh} \frac{\theta_v}{2T}} \right)^2} + \frac{1}{5} \left(\frac{\theta_v}{\operatorname{sh} \frac{\theta_v}{2T}} \right)^2 Z_2 \right]$$

Wykresy funkcji χ_1, χ_2 podane są na rys. 2 i 3.

Wpływ zjawisk relaksacyjnych wyrażony jest sumą iloczynów $\chi_1 Z_1 + \chi_2 Z_2$ i zależy nie tylko od wielkości χ_1 i χ_2 lecz również i od Z_1 i Z_2 . Jeśli chodzi o te ostatnie, to nieznane są ich dokładne wartości i możemy jedynie przeprowadzić oszacowanie ich wpływu.

Poniżej podajemy wielkości temperatury θ_v oraz Z_1 i Z_2 zaczerpnięte z [5], str. 692-699

	H ₂	N ₂	O ₂	Cl ₂	CO
θ_v [°K]	5958	3336	2228	796	3080
Z_1	~250	4 ÷ 20	3 ÷ 36		4 ÷ 38
$Z_2 \cdot 10^3$		÷ 300 28000	÷ 30 20000	÷ 11 72	÷ 0,86 21

Na podstawie tych danych możemy dla tych gazów wyliczyć poprawki δ_r korzystając z podanych wykresów /rys. 2 i 3/.

Dla warunków normalnych $1T = 2730$ otrzymamy szacowanie

	H ₂	N ₂	O ₂	Cl ₂	CO
$\chi_1 Z_1$	25	0,4 - 2	0,3 - 3,7		0,4 - 3,9
$\chi_2 Z_2$		13 - 1200	35 - 23000	220 - 2050	0,08 - 2
δ_r		13 - 1200	35 - 23000		0,5 - 6

Jak więc widzimy, pominięcie zjawisk relaksacyjnych przy badaniu struktury fali uderzeniowej w gazach dwuatomowych daje błędy przekraczające naogół 100% a mogące dochodzić nawet do milionów procent. Różny jest przy tym udział relaksacji obrotowych i wibracyjnych stopni swobody. Obrotowe stopnie swobody mają dominujący wpływ w przypadku wodoru. W innych gazach większy wpływ mają wibracyjne stopnie swobody. Niestety brak jest dokładniejszych danych pozwalających na wyznaczenie ścisłe wielkości δ_r .

5. Gazy wieloatomowe

Gazy wieloatomowe dzielimy na gazy: (a) o liniowej i (b) przestrzennej budowie cząsteczki. Atomy pierwszej grupy są ustawione wzdłuż linii prostej, w drugiej grupie są one ustawione przestrzennie.

Cząsteczka gazu wieloatomowego posiada następujące stopnie swobody i odpowiadające im ciepła właściwe (patrz [1], str. 139 i 144)

1/ ruch postępowy środka masy

$$c_{tr} = \frac{3}{2}$$

2/ ruch obrotowy dookoła a/ dwóch lub b/ trzech osi.

$$c_r = \begin{cases} 1 & \text{dla cząstek liniowych} \\ \frac{3}{2} & \text{dla cząstek przestrzennych} \end{cases}$$

3/ drgania harmoniczne atomów w cząsteczce

$$c_i = \left[\frac{\theta_{v_i}}{2T} \operatorname{sh}^{-1} \left(\frac{\theta_{v_i}}{2T} \right) \right]^2 \quad (i = 1, 2, \dots, n')$$

przy czym

$$n' = \begin{cases} 3N-5 & \text{dla cząstek liniowych,} \\ 3N-6 & \text{dla cząstek przestrzennych,} \end{cases} \quad \text{(gdzie } n' \text{ jest liczbą "mechanicznych stopni swobody" drgań)}$$

gdzie N - liczba atomów w cząsteczce.

Sposób wyznaczenia poprawki δ_r dla gazów wieloatomowych wyjaśnimy na przykładzie dwutlenku węgla, CO_2 , którego cząsteczki składają się z trzech atomów ustawionych na jednej linii prostej $\text{O}-\text{C}-\text{O}$. Taką samą budowę posiadają cząsteczki dwusiarczku węgla CS_2 , tlenku azotu N_2O i COS (patrz [5] str. 699). Mamy wówczas $c_{tr} = 3/2$, $c_r = 1$.

rys. 4

Drgania cząsteczki CO_2 ($N=3$, $n'=4$) możemy rozłożyć na trzy części (patrz rys. 4)

- a/ drgania antysymetryczne z temperaturą $\theta_{va} = 3380^\circ\text{K}$,
- b/ " symetryczne ($\theta_{vs} = 1920^\circ\text{K}$),
- c/ " ^{głotne} w dwóch wzajemnie prostopadłych płaszczyznach ^{2/} ($\theta_{vg} = 959^\circ\text{K}$).

Stąd (patrz [3] str. 144)

$$(5.1) \quad (23) \quad c = \frac{5}{2} + \left(\frac{\theta_{va}}{2T} \operatorname{sh}^{-1} \frac{\theta_{va}}{2T} \right)^2 + \left(\frac{\theta_{vs}}{2T} \operatorname{sh}^{-1} \frac{\theta_{vs}}{2T} \right)^2 + 2 \left(\frac{\theta_{vg}}{2T} \operatorname{sh}^{-1} \frac{\theta_{vg}}{2T} \right)^2.$$

1/ Liczba "rozdzielnych" stopni swobody drgań może być oczywiście mniejsza.

2/ Dwa "mechaniczne" stopnie swobody.

Możemy teraz wyznaczyć współczynniki χ_1, χ_a, χ_s i χ_g występujące w poprawce

$$(5.2) \quad (24) \quad \delta_r = \chi_1 Z_1 + \chi_a Z_a + \chi_s Z_s + \chi_g Z_g$$

dla gazu trzypięciatomowego o budowie liniowej

$$(5.3) \quad (25) \quad \left\{ \begin{aligned} \chi_1 &= \frac{3 \cdot c}{4(c^2 - 1)(c + 1)} \\ \chi_a &= \frac{3 \cdot c}{4 \cdot (c + 1)^2} \frac{\left(\frac{\theta_{va}}{2T} \operatorname{sh}^{-1} \frac{\theta_{va}}{2T} \right)^2}{\left[c - \left(\frac{\theta_{va}}{2T} \operatorname{sh}^{-1} \frac{\theta_{va}}{2T} \right)^2 \right]} \\ \chi_s &= \frac{3 \cdot c}{4 \cdot (c + 1)^2} \frac{\left(\frac{\theta_{vs}}{2T} \operatorname{sh}^{-1} \frac{\theta_{vs}}{2T} \right)^2}{\left[c - \left(\frac{\theta_{vs}}{2T} \operatorname{sh}^{-1} \frac{\theta_{vs}}{2T} \right)^2 \right]} \\ \chi_g &= \frac{3 \cdot c}{2 \cdot (c + 1)^2} \frac{\left(\frac{\theta_{vg}}{2T} \operatorname{sh}^{-1} \frac{\theta_{vg}}{2T} \right)^2}{\left[c - 2 \left(\frac{\theta_{vg}}{2T} \operatorname{sh}^{-1} \frac{\theta_{vg}}{2T} \right)^2 \right]} \end{aligned} \right. ,$$

W warunkach normalnych ($T = 273^\circ \text{K}$) dla dwutlenku węgla znajdujemy

$$c_a = 0,000645, \quad c_s = 0,0435, \quad c_g = 0,78, \quad c = 3,32,$$

$$\chi_1 = 0,083, \quad \chi_a = 0,000034, \quad \chi_s = 0,0023, \quad \chi_g = 0,0535.$$

Czas relaksacji rotacyjnych stopni swobody w cząstkach wieloatomowych jest oceniany jako kilkakrotnie większy od czasu między zderzeniami. Stąd wpływ relaksacji obrotów jest niewielki w porównaniu z relaksacją drgań. Czas relaksacji drgań opętnych cząstki jest oszacowany (patrz [5] str. 701) wielokrotnie wyżej ($Z_a = 63000, Z_g = 14000$). Dokładne wartości wszystkich czasów relaksacji i ich zależności od temperatury nie są dotychczas znane, mimo to na podstawie podanych przybliżonych wartości możemy oszacować δ_r na około 740.

Wpływ zjawisk relaksacyjnych przy rozchodzeniu się słabych fal uderzeniowych w dwutlenku węgla ma więc dominującą rolę.

6. Ocena wpływu zmienności ciepła właściwego

Dotychczas nie zajmowaliśmy się oceną ilościową wpływu zmienności ciepła właściwego na strukturę słabej fali uderzeniowej. Wpływ ten oceniamy analizując wartości pierwszej poprawki (20) (3.13)

$$\delta_c = \frac{1}{(c+1)(2c+1)} \cdot \frac{c'}{c}$$

Wprowadzając oznaczenie

$$(6.1) \quad (26) \quad \eta_i = \frac{p_{0i}}{2T}$$

możemy c dla cząstek o N atomach wyrazić w postaci wzoru

$$(6.2) \quad (27) \quad c = (c_{tr} + c_v) + \sum_{i=1}^{n'} \left(\frac{\eta_i}{\text{th} \eta_i} \right)^2$$

gdzie $c_{tr} + c_v$ jest stałą, przy czym

a/ dla cząstek dwuatomowych i wieloatomowych liniowych

$$c_{tr} + c_v = \frac{5}{2}, \quad n' = 3N - 5 \quad (N \geq 2),$$

b/ dla cząstek przestrzennych

$$c_{tr} + c_v = 3, \quad n' = 3N - 6 \quad (N > 2).$$

Różniczkując c (26) względem T otrzymujemy

$$c' = T \frac{dc}{dT} = \sum_{i=1}^{n'} \left(\frac{\eta_i}{\text{th} \eta_i} \right)^2 \left(\frac{\eta_i}{\text{th} \eta_i} - 1 \right),$$

stąd

a/ dla cząstek liniowych

$$(6.3) \quad (28) \quad \delta_c = \frac{1}{2} \frac{\sum_{i=1}^{3N-5} \left(\frac{\eta_i}{\text{th} \eta_i} \right)^2 \left(\frac{\eta_i}{\text{th} \eta_i} - 1 \right)}{\left[\frac{5}{2} + \sum_{i=1}^{3N-5} \left(\frac{\eta_i}{\text{th} \eta_i} \right)^2 \right] \left[\frac{6}{2} + \sum_{i=1}^{3N-5} \left(\frac{\eta_i}{\text{th} \eta_i} \right)^2 \right] \left[\frac{7}{2} + \sum_{i=1}^{3N-5} \left(\frac{\eta_i}{\text{th} \eta_i} \right)^2 \right]} \quad (N \geq 2)$$

b/ dla cząstek przestrzennych

$$(6.4) \quad (29) \quad \delta_c = \frac{1}{2} \frac{\sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\eta_i}{sh \eta_i}\right)^2 \left(\frac{\eta_i}{th \eta_i} - 1\right)}{\left[\frac{6}{2} + \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\eta_i}{sh \eta_i}\right)^2\right] \left[\frac{7}{2} + \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\eta_i}{sh \eta_i}\right)^2\right] \left[\frac{8}{2} + \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\eta_i}{sh \eta_i}\right)^2\right]} \quad (N > 2)$$

Rys. 5

Poprawki te, jak łatwo się przekonać dokonując odpowiednich obliczeń, są dla większości gazów znikome. Wykres funkcji

$$f(\eta) = \left(\frac{\eta}{sh \eta}\right)^2 \left(\frac{\eta}{th \eta} - 1\right)$$

jest podany na rys. 5. Jak widzimy $f(\eta) < 0,34$, wielkości poprawek δ_c możemy więc z grubsza oszacować

$$\delta_c < \frac{2}{105} (3N-5) \cdot 0,34 \quad \text{dla cząstek liniowych}$$

$$\delta_c < \frac{1}{84} (3N-6) \cdot 0,34 \quad \text{dla cząstek przestrzennych}$$

Np. dla cząstek o liczbie atomów mniejszej od pięciu poprawka δ_c jest mniejsza od 0,065. Dla większej ilości cząstek poprawka ta może również być niewielka, lecz wymaga to oddzielnego sprawdzenia.

7. Wnioski

Na własności słabej fali uderzeniowej różne czynniki oddziałują w różny sposób. W gazach wieloatomowych poza lepkością i przewodnictwem cieplnym najsilniejszy wpływ na strukturę fali uderzeniowej w gazie mają jego własności relaksacyjne. Zaniedbanie zachodzących w gazach zjawisk relaksacyjnych prowadzi naogół do błędów większych od otrzymanych wielkości. Uwzględnianie drugiego współczynnika wirialnego jest celowe jedynie w przypadkach gdy gaz znajduje się w stanie zbliżonym do krytycznego. Zmienność ciepła właściwego można zaniedbać popełniając nieznaczny błąd.

Najważniejszą trudnością przy badaniu wpływu zjawisk relaksacyjnych na strukturę fali uderzeniowej jest nieznanomość dokładnych wartości czasów relaksacji i ich zależności od parametrów stanu termodynamicznego. Zarówno teoretyczne jak i doświadczalne ich wyznaczenie napotyka na znaczne trudności. Należy jeszcze zwrócić uwagę, że nawet niewielkie domieszki innych gazów mogą wpłynąć na znaczne zmiany czasu relaksacji.

Spis literatury

- 1 A.Szaniawski, Część II niniejszej pracy,
- 2 E.A.Guggenheim, Thermodynamics, Amsterdam 1957,
- 3 R.H.Fowler, E.A.Guggeheim, Statistical Thermodynamics,
Cambridge 1939 ^{1/},
- 4 A.Szaniawski, część I niniejszej pracy,
- 5 Thermodynamics and Physics of Matter, ed. F.D.Rossini,
Princeton 1955.

=

^{1/} Numery stron podane wg tłumaczenia na język rosyjski,
Statisticzeskaja tiermodynamika, Moskwa 1949.

