

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Физический факультет
Кафедра общей физики

Определение времени колебательной релаксации в углекислом газе

Лабораторная работа 2.2
Практикум по молекулярной физике

Новосибирск
2008

В пособии содержится описание лабораторной работы по определению времени колебательной релаксации в углекислом газе методом трубки полного напора (трубки Пито). Приведена краткая теория явления, рассмотрены особенности практического выполнения работы.

Предназначено для студентов физических специальностей университетов, а также для преподавателей.

Составитель
канд. физ.-мат. наук Д. Ю. Дубов

Рецензент
д-р физ.-мат. наук, доц. каф. общей физики НГУ
Р. А. Хайрулин

Издание подготовлено в рамках выполнения инновационно-образовательной программы *«Инновационные образовательные программы и технологии, реализуемые на принципах партнерства классического университета, науки, бизнеса и государства»* национального проекта «Образование»

© Новосибирский государственный
университет, 2008

1. Краткая теория

1.1. Релаксация

Релаксацией называется процесс установления статистического равновесия в физической системе, состоящей из большого числа частиц. Различные физические параметры системы (например, распределение частиц по координатам и импульсам, температура, давление, концентрация вещества и др.) стремятся к равновесию с неодинаковыми скоростями, поэтому релаксация – сложный многоступенчатый процесс. Его исследование составляет предмет **физической кинетики**.

С точки зрения термодинамики все процессы релаксации являются **неравновесными** и **необратимыми** процессами, при которых в системе происходит диссипация энергии и **увеличение энтропии**. В многоатомных газах вместе с энергией поступательного движения молекул (то есть **энергией поступательных степеней свободы**) в полную внутреннюю энергию системы вносят вклад **энергия внутренних степеней свободы** – **вращательная, колебательная** энергии молекул и энергия **возбуждения электронов**. В условиях полного термодинамического равновесия состояние системы, а следовательно, и энергия, запасенная в каждой из степеней свободы, полностью определяются составом смеси и значением двух каких-либо макроскопических параметров, например, давления и температуры.

Если при изменении состояния газа меняется его внутренняя энергия, то для достижения термодинамического равновесия должны измениться энергии каждой из степеней свободы (срелаксировать к равновесным значениям, соответствующим единой температуре). На микроскопическом уровне механизмы релаксационных процессов в газе определяются энергообменом при столкновениях молекул и для разных степеней свободы могут существенно различаться. Однако формально-кинетическое описание показывает, что приближение к состоянию термодинамического равновесия для каждой степени свободы происходит асимптотически по экспоненциальному закону. Это следствие линейности кинетического уравнения, описывающего релаксацию при не слишком больших отклонениях от равновесия

$$\frac{dN}{dt} = \frac{N_{eq} - N}{\tau}. \quad (1)$$

Здесь N – параметр, характеризующий состояние данной степени свободы (например, число возбужденных частиц), N_{eq} – значение параметра при равновесии, τ – величина, которая имеет размерность времени и характеризует скорость приближения к равновесию. Эта величина называется **временем релаксации**. Для разных степеней свободы времена релаксации могут различаться на порядки. В результате становится возможной ситуация, когда часть степеней свободы достигла равновесия, а часть еще далека от него. Такой газ называют неравновесным [2, 5–7].

Если при данных температуре и плотности переходить от быстрых к более медленным процессам, то обычной является следующая последовательность релаксации [3]: поступательное движение молекул, вращение молекул, колебания молекул, диссоциация и химические превращения, ионизация и электронное возбуждение.

Быстрее всего устанавливается равновесие **поступательных** степеней свободы. В газе с молекулами одного сорта (или разного, но с близкими массами) для достижения максвелловского распределения достаточно уже нескольких упругих столкновений молекул между собой. Поэтому время поступательной релаксации имеет порядок среднего времени между столкновениями (времени свободного пробега) частиц. В воздухе при нормальных условиях время свободного пробега $\tau_{fp} \sim 10^{-10}$ с (см. прил. 1).

Обмен энергией между поступательными и **вращательными** степенями молекулы происходит при столкновениях тоже весьма эффективно. Действительно, время взаимодействия молекул при столкновении, или время столкновения, $\sim a/\bar{v}$, где a – размер молекулы, а \bar{v} – средняя тепловая скорость. При энергии вращения молекулы, близкой к $k_B T$, период вращения соизмерим со временем столкновения. Поэтому для достижения равновесия между вращением и поступательным движением оказывается достаточным десятка столкновений¹.

¹ Несколько медленнее, за сотни столкновений, происходит вращательная релаксация легких молекул с маленьким моментом инерции (водород и дейтерий) [2].

В данной работе исследуется **колебательная релаксация** – процесс установления термодинамического равновесия между колебательными и поступательными степенями свободы.

1.2. Колебательное движение молекул

Согласно законам квантовой механики, колебательная энергия молекулы может изменяться лишь **порциями (квантами)**, равными $\hbar\omega$, где ω – круговая частота колебаний, а \hbar – постоянная Планка. Часто пользуются температурными единицами, $\hbar\omega/k_B$; выраженная в таких единицах, величина колебательного кванта молекул обычно составляет от тысячи до десятков тысяч кельвинов (эта величина называется **характеристической температурой колебательной моды**). Поэтому при нормальных условиях согласно распределению Больцмана число молекул даже в первом колебательно-возбужденном состоянии, N_1 , мало по сравнению с числом невозбужденных молекул, N_0 :

$$\frac{N_1}{N_0} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \ll 1.$$

Видно, что вклад колебательной энергии в полную внутреннюю энергию экспоненциально сильно зависит от величины колебательного кванта. Проводя аналогию между поведением молекулы при ее деформации и колебанием грузиков, соединенных пружиной, частоту колебаний можно выразить в виде $\omega = \sqrt{k/m}$. Здесь k – силовая постоянная («жесткость» связи), а m – приведенная масса. Отсюда видно, что наибольшую величину колебательного кванта имеют сильносвязанные и легкие молекулы. Например, характеристическая температура молекулы водорода 6200 К. У молекул компонент воздуха приведенная масса выше, соответственно, квант несколько меньше: $\hbar\omega/k_B = 3395$ К для азота и 2273 К для кислорода. Но даже в этом случае средняя колебательная энергия молекулы (см. Приложение 2) при нормальных условиях не превышает $0,003 k_B T$, а теплоемкость – $0,024 k_B$, что пренебрежимо мало.

Ситуация меняется для многоатомных молекул. Для них возможны **два типа колебаний**:

1) с изменением длин связей (то есть те же, что и для двухатомных молекул), они называются **валентными**;

2) без изменения длин связей, а лишь с их изгибом – **деформационные** колебания.

Жесткость последних существенно меньше: моды валентных колебаний молекулы углекислого газа имеют характеристические температуры 3348 К и 1944 К, а дважды вырожденное деформационное колебание – всего 968 К. В результате при 290 К энергия деформационных колебаний CO_2 составляет $0,24 k_B T$, а теплоемкость – $0,9 k_B$, то есть вклад колебаний в полную внутреннюю энергию становится существенным. Поэтому в работе наблюдается релаксация, прежде всего, деформационных колебаний.

1.3. Особенности колебательной релаксации

Изменение колебательной энергии молекулы происходит при ее столкновениях с другими молекулами. При этом значительная энергия, равная величине колебательного кванта, должна перейти от поступательным к колебательным степеням свободы молекулы (или наоборот) **за одно столкновение**. Соответственно, скорость релаксации колебательной энергии определяется вероятностью, с которой происходят такие эффективные столкновения. Эффективное изменение колебательной энергии происходит, когда период колебаний молекулы, $2\pi/\omega$, совпадает с временем столкновения, a/\bar{v} , то есть выполняется условие резонанса возбуждающей силы. Однако даже для деформационной моды CO_2 $2\pi/\omega \ll a/\bar{v}$, следовательно, большинство столкновений происходит **«адиабатически» медленно**, и вероятность обмена между поступательной и колебательной энергиями крайне мала. Поэтому для колебательной релаксации в газе необходимо, чтобы молекулы испытали от тысяч до сотен тысяч столкновений.

Заметим, что при столкновениях молекул происходит обмен не только между колебательной и поступательной энергией (**V–T обмен**), но и обмен колебательными квантами (**V–V обмен**). Последний происходит резонансным образом, поэтому его вероятность гораздо выше. В результате больцмановское распределение по колебательным уровням, соответствующее средней колебательной энергии молекул, устанавливается быстро. Поэтому можно говорить о быстром установлении **колебательной температуры** T_{vib} (быстрой **V–V релаксации**) и о медленном выравнивании колебательной и «обычной» (поступательной и вращательной) температур

(V–T релаксации). Именно V–T релаксация изучается в данной работе.

1.4. Влияние колебательной релаксации на свойства газа

В чем же проявляется задержка в установлении термодинамического равновесия между поступательными и колебательными степенями свободы?

Отметим, что из-за очень высокой частоты столкновений молекул при нормальных условиях, времена колебательной V–T релаксации, τ_{VT} , остаются, в сущности, небольшими. Действительно, при $\tau_{fp} \sim 10^{-10}$ с «тысячи и сотни тысяч столкновений» происходят всего за 10^{-7} – 10^{-5} с. Поэтому в процессах, когда газ меняет свое состояние за большие времена, равновесие успевает устанавливаться, и все степени свободы характеризуются единой температурой. В обратном случае, в процессах с характерным временем, много меньшим τ_{VT} , (например, при распространении ультразвука достаточно высокой частоты или при движении фронта ударной волны) колебательная энергия газа вообще не успевает измениться, то есть колебательные степени «замораживаются», и их эффективная теплоемкость (**колебательная теплоемкость** газа) становится равной нулю.

Наиболее важным и интересным является промежуточный случай, то есть поведение газа при изменении его параметров за время, соизмеримое с τ_{VT} . При этом колебательные степени способны менять свою энергию, влияя тем самым на свойства газа, однако происходит это с некоторой задержкой. В результате появляется возможность, **варьируя скорость процесса, по изменению свойств газа судить о времени V–T релаксации.**

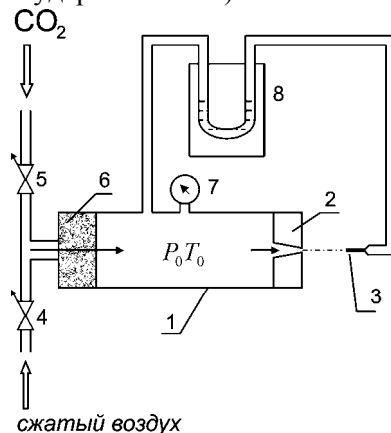


Рис. 1. Схема установки.

- 1 – камера высокого давления,
- 2 – сопло,
- 3 – трубка Пито,
- 4–5 – вентили напуска газов,
- 6 – пористый фильтр,
- 7 – стрелочный манометр,
- 8 – U-образный манометр

2. Схема эксперимента

В данной работе для исследования V–T релаксации в углекислом газе проводится следующий процесс (рисунок 1, 2). В камеру 1 нагнетается газ, который через сопло 2 вытекает в атмосферу и затем тормозится перед трубкой полного напора 3 (трубкой Пито). В процессе изменяется скорость газа и, как следствие, его внутренняя энергия (см. рисунок 2). Важно, что эти изменения происходят за достаточно короткое время, так что температура колебательных степеней молекул CO_2 , T_{vib} , отстает от температуры поступательных и вращательных степеней T (ниже величину T мы будем называть просто **температурой газа**).

2.1. Адиабатическое движение газа

Для вывода основных соотношений между параметрами газа при его движении введем ряд упрощений.

1. Газ считаем невязким и нетеплопроводным.
2. Газ считаем идеальным и используем уравнение состояния идеального газа.
3. Из-за малого изменения температуры пренебрегаем температурной зависимостью теплоемкости газа.

Рассмотрим трубку тока газа. Энергия не передается через стенки трубки тока поперек потока (газ нетеплопроводный) и нет потерь

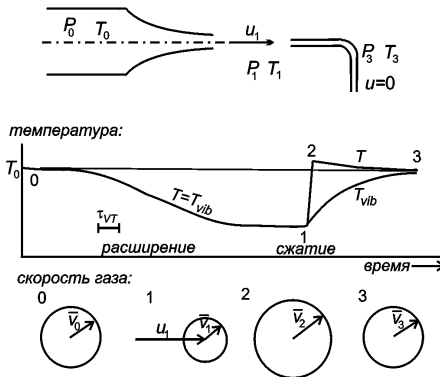


Рис. 2. Схема расширения газа и изменения температуры вдоль оси струи [8]

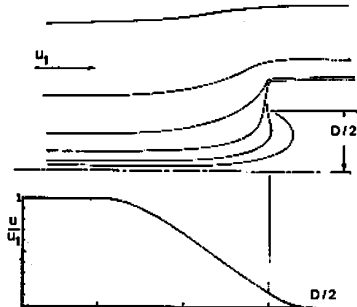


Рис. 3. Картина обтекания цилиндрической трубки Пито и скорость на оси струи [8]

на трение (газ невязкий), поэтому сумма полной энергии газа (внутренняя энергия E плюс удельная кинетическая энергия моля газа $\mu u^2/2$) и работы, совершаемой газом при расширении, $P \cdot V$, остается постоянной:

$$E + \mu u^2/2 + P \cdot V = \text{const.} \quad (2)$$

В случае идеального газа

$$P \cdot V = R \cdot T \quad (3)$$

с постоянной теплоемкостью

$$E = c_V T \quad (4)$$

соотношение (2) переходит в

$$c_V T + P \cdot V + \mu u^2/2 = c_P T + \mu u^2/2 = \text{const} \quad (5)$$

(напомним, что для идеального газа $c_P - c_V = R$)². В отсутствие вязкостных потерь процесс расширения протекает без подвода тепла, $\delta Q = 0$, тогда по первому началу термодинамики

$$dE + P dV = 0 \quad (6)$$

Комбинируя (3), (4) и (6), легко получить соотношения, связывающие параметры газа в этом изотропическом процессе (т. н. **адиабату расширения**):

$$V \cdot T^{c_V/R} = \text{const}; \quad P \cdot T^{-c_P/R} = \text{const}; \quad P \cdot V^{c_P/c_V} = \text{const.} \quad (7)$$

Иногда бывает удобно перейти от теплоемкостей c_P и c_V к их отношению $c_P/c_V \equiv \gamma$, которое называется **показателем адиабаты**.

Тогда

$$c_V = R/(\gamma - 1), \quad c_P = R \cdot \gamma/(\gamma - 1). \quad (8)$$

Зависимости $c_V(T)$, $c_P(T)$, $\gamma(T)$ могут быть взяты из справочной литературы [1] или оценены в приближении гармоничности колебаний молекулы (см. прил. 2).

² Вывод уравнения сохранения энергии в общем случае изотропического стационарного движения газа (необязательно идеального) приведен в Прил. 3.

2.2. Газодинамическое описание процесса

2.2.1. Расширение газа

Пусть P_0 и T_0 – давление и температура газа в баллоне, P_1 , T_1 – в струе (перед торможением), P_2 , T_2 – сразу после торможения, P_3 , T_3 – внутри трубки Пито.

Для удобства выделим из полной теплоемкости газа теплоемкость колебательных степеней c_{vib} :

$$c_P = c'_P + c_{vib}, \quad (9)$$

где $c'_P = 7/2 R$ – теплоемкости поступательных и вращательных степеней свободы.

Поскольку расширение газа происходит относительно медленно (см. прил. 4), можно считать, что на этом этапе колебательная температура не отстает от температуры газа. Тогда теплоемкости, входящие в соотношения (5)–(8), – это полные теплоемкости c_P и c_V , которые, очевидно, есть **равновесные значения** теплоемкости CO_2 . В эксперименте P_0 задается вентилем 5, T_0 равна температуре окружающей среды.

Для наглядности будем одновременно рассматривать конкретный случай расширения газа. В качестве начальных условий возьмем, например,

$$P_0 = 1,3 \text{ атм}, T_0 = 290 \text{ К}, P_1 = 1 \text{ атм}.$$

При этом

$$c_P = 36,67 \text{ Дж/(моль К)}, \gamma_0 \equiv \gamma(T_0) = 1,293.$$

После вытекания газа из сопла давление P_1 становится, очевидно, равным атмосферному давлению, а температура T_1 определяется адиабатой расширения (7):

$$T_1 = T_0 \cdot (P_1/P_0)^{R/c_P} \quad (10)$$

($T_1 = 273 \text{ К}$).

Условие сохранения энергии (5) определяет скорость газа после расширения

$$u_1 = \sqrt{2c_P (T_0 - T_1)/\mu} \quad (11)$$

($u_1 = 167 \text{ м/с}$).

2.2.2. Торможение газа

Второй этап процесс – торможение газа перед трубкой Пито – протекает за время $\tau_2 \sim D/u$ (D – диаметр трубки), т. е. значительно быстрее расширения (см. рис. 3). Рассмотрим сначала **предельный случай**, когда $\tau_2 \ll \tau_{VT}$ и торможение газа происходит гораздо быстрее, чем колебательная релаксация³. При таком быстром торможении колебательные степени свободы вообще не меняют свою температуру, а, следовательно, не дают вклад в теплоемкость, то есть «замораживаются». В этом случае газ при торможении подчиняется соотношениям (5) и (7), где в качестве теплоемкости должна быть подставлена c'_p – теплоемкость только быстрорелаксирующих поступательных и вращательных степеней

$$(c'_p = 7/2 R = 29,09 \text{ J/(mol K)},$$

$$\text{эффективный показатель адиабаты } \gamma' = 1,4).$$

Соответственно, температуру газа после торможения, T_2 , нужно определить из условия сохранения энергии (5):

$$T_2 = T_1 + \frac{\mu u_1^2}{2 c'_p} \quad (12)$$

$$(T_2 = 294 \text{ K}),$$

а давление P_2 – из адиабаты (7)

$$P_2 = P_1 \cdot (T_2/T_1)^{c'_p/R} \quad (13)$$

$$(P_2 = 1,297 \text{ атм}).$$

Обратите внимание, что температура T_2 оказывается выше T_0 , то есть поступательные и вращательные степени становятся «перегретыми» относительно их начального (равновесного!) значения. «Замороженная» колебательная температура остается, очевидно, равной T_1 . К конечной равновесной температуре T_3 (из-за отсутствия потерь энергии равной, очевидно, T_0) все степени свободы релаксируют уже после торможения. При этом важно, что давление в

³ Технически не очень сложно минимизировать диаметр D до размера порядка сотни микрон. Это приведет к тому, что время торможения составит $\tau_2 \sim 10^{-6}$ с.

покоящемся газе не изменяется⁴, – то есть равновесное давление $P_3 = P_2$. В результате мы получаем, что вследствие колебательной неравновесности, давление газа после торможения будет **меньше** начального давления на небольшую, но вполне измеримую величину:

$$\Delta P = P_3 - P_0 < 0 \quad (14)$$

$$(\Delta P = -260 \text{ Па} = -1,9 \text{ тор}).$$

В противоположном предельном случае $\tau_2 \gg \tau_{VT}$ («толстая» трубка Пито) колебательные степени свободы успевают в процессе торможения придти в равновесие с поступательными, и величина ΔP равна нулю. Отсюда следует, что величина ΔP зависит от соотношения времен τ_2 и τ_{VT} . Если зависимость $\Delta P(\tau_2/\tau_{VT})$ известна, то, организовав в эксперименте времена торможения τ_2 , соизмеримые с τ_{VT} , и измеряя ΔP , мы можем получить информацию о величине времени колебательной релаксации.

2.3. Рост энтропии газа после «мгновенного» торможения

Сравним равновесные состояния газа в начале, P_0, T_0 , и в конце, $P_3 < P_0, T_3 = T_0$, процесса. Эти состояния, обладая одинаковой энергией, **различаются своей энтропией**:

$$S = c_p \ln T - R \ln P + \text{const}, \quad (15)$$

$$\Delta S = S_3 - S_0 = -R \ln (P_3/P_0) > 0 \quad (16)$$

$$(\Delta S = 0,016 \text{ Дж/(моль К)}).$$

Поскольку на всех этапах движения газа мы считали процесс изотропическим, рост энтропии, очевидно, связан с **необратимым процессом релаксации после торможения – уже в покоящемся газе**. Как мы уже установили, сразу после торможения газа его поступательные и вращательные степени свободы оказываются «горячее» колебательных, поэтому последующую релаксацию можно интерпретировать как обычный процесс обмена теплом между первыми («более нагретое тело») и вторыми («менее нагретое тело»).

⁴ Строго говоря, *a priori* это не очевидно. Доказательство того, что это так, приведено в работах [8–10].

Тогда рост энтропии при релаксации⁵

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{vib}} - \frac{\delta Q}{T} = \left(\frac{1}{T_{vib}} - \frac{1}{T} \right) \cdot c_{vib} dT_{vib}. \quad (17)$$

Температуры T_{vib} и T в каждый момент времени связаны условием сохранения полной энергии в покоящемся газе

$$E_{vib}(T_{vib}) + c'_P T = E_{vib}(T_0) + c'_P T_0. \quad (18)$$

Выразив температуру T из (18) и подставив в (17), нетрудно интегрированием по T_{vib} получить полное приращение энтропии⁶:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_1}^{T_0} c_{vib} \cdot \left(-\frac{c'_P}{c_P T_0 - c_{vib} T_{vib}} + \frac{1}{T_{vib}} \right) dT_{vib} = \\ &= R \cdot \ln \left[\left(\frac{c_P/c_{vib} - 1}{c_P/c_{vib} - T_1/T_0} \right)^{c'_P/R} \cdot \left(\frac{T_0}{T_1} \right)^{c_{vib}/R} \right] \end{aligned} \quad (19)$$

Вспоминая, что отношение конечного и начального давлений (при $T_3 = T_0$):

$$P_3/P_0 = \exp(-\Delta S / R) = \left(\frac{c_P/c_{vib} - T_1/T_0}{c_P/c_{vib} - 1} \right)^{c'_P/R} \cdot \left(\frac{T_1}{T_0} \right)^{c_{vib}/R} \quad (20)$$

легко проверить, что выражение (20) при $P_3 = P_2$ совпадает с полученным ранее в виде (13).

Итак, с точки зрения термодинамики эффект понижения давления может быть интерпретирован следующим образом:

- уменьшение давления газа в конечном состоянии есть следствие увеличения его энтропии;
- энтропия газа возрастает в ходе неравновесного процесса релаксации колебательной энергии; скорость роста энтропии, согласно (17), определяется степенью отличия T_{vib} от T ;

⁵ На первый взгляд, применение соотношения (17) выглядит неочевидным – ведь речь идет о случае обмена теплом не между телами, а между различными степенями свободы одного и того же тела. Доводы в пользу применимости (17) для нашего случая см. в [8].

⁶ С учетом упрощения 3 из п. 2.1 $E_{vib}(T_{vib}) - E_{vib}(T_0) \approx c_{vib}(T_{vib} - T_0)$.

– это отличие возникает при быстром изменении температуры T , приводящем к отставанию T_{vib} , поскольку колебательная температура приближается к равновесию с скоростью, определяемой величиной времени τ_{VT} в кинетическом уравнении (1).

2. 4. Зависимость $\Delta P(\tau_2/\tau_{VT})$

Расчет изменения давления ΔP в случае произвольного соотношения времен τ_2/τ_{VT} представляет собой непростую задачу. В общем случае торможение газа происходит уже неизоэнтропически и пользоваться соотношениями (7) нельзя. Поэтому расчет основывается на **термодинамическом** описании процесса. Он выполнен в работах [8–10], алгоритм рассуждений представлен ниже в Приложении 5. Практически важно, что для каждой формы трубки Пито существует **универсальная зависимость**, связывающая величины $\Delta P' \equiv \Delta P/\Delta P_0$ и $K' \equiv D/(\tau_{VT} u_1)$. Здесь ΔP – разность давлений, измеренная в эксперименте, ΔP_0 – полученное выше предельное значение разности давлений в случае «мгновенного» ($\tau_2/\tau_{VT} \rightarrow 0$) торможения газа. При выполнении работы следует воспользоваться готовым соотношением $\Delta P'(K')$, которое приведено на рис. 4.

3. Порядок выполнения работы

Перед началом работы обратите внимание на то, что:

- редукторы газовых баллонов высокого давления открываются при закручивании штока (которым отжимается мембрана, вследствие чего открывается проток газа);
- напуск газа следует производить плавно, иначе из U-образного водного дифференциального манометра будет выброшена жидкость; переходной процесс установления уровней жидкости в манометре – затухающие колебания;
- показания манометра 7 не должны превышать 0,4 атм; при больших перепадах давления течение может стать неадиабатическим.

3.1. Измерения с воздухом

Эксперимент со струей воздуха выполняется для юстировки трубки Пито. Откройте кран 4, пропуская через сопло 2 воздух при

давлении $P_0 = 1,3\text{--}1,4$ атм (учтите, что манометр 7 измеряет перепад давлений $P_0 - P_{atm}$). Осторожно перемещая трубку Пито 3 в трех проекциях, найдите такое ее положение, при котором перепад давления ΔP , измеряемый U-образным манометром, будет равен нулю. Учтите, что входное отверстие трубки Пито должно попадать в ядро струи разогнанного газа, поэтому расстояние от среза сопла до торца трубки должно быть не менее 2 мм. При измерениях с воздухом небольшой дефект $\Delta P \neq 0$ может быть при утечке газа из-за неплотного прилегания хвостовика иглы к конусу или при перпендикулярном положении оси иглы относительно плоскости выходного отверстия сопла. Постарайтесь исключить эти факторы.

3.2. Измерения с CO_2

Уберите подачу воздуха и наполните камеру 1 углекислым газом из баллона. Для нескольких значений давления в камере $P_0 \leq 1,4$ атм, не меняя положения трубки Пито, снимите зависимость $\Delta P(P_0)$.

3.3. Обработка экспериментальных данных⁷

1. Задать константы расчета – теплоемкость поступательных и вращательных степеней $c_p' = 7/2 R$, молекулярный вес CO_2 μ , диаметр трубки Пито D (измерить микрометром).

2. Задать параметры газа P_0, T_0, P_1 .

3. Определить по аппроксимирующей зависимости (Прил. 2) теплоемкость $c_p(T_0)$.

4. Считая $c_p \approx c_p(T_0)$, определить температуру газа в струе T_1 в первом приближении (формула (7)).

5. Взяв среднее значение температуре газа в процессе T_{av} , вычислить $c_p(T_{av})$.

6. Повторить расчет температуры газа в струе T_1 , подставив в (7) величину $c_p = c_p(T_{av})$. Убедиться в малом изменении T_1 относительно температуры, полученной в п. 4.

7. Определить новое среднее значение температуры T_{av} . Эту величину считать далее средней температурой газа в процессе.

⁷ При большом числе выполненных измерений рекомендуется составить файл расчетов в программах MathCad или Excel.

8. Определить $c_p(T_{av})$, $c_{vib}(T_{av}) = c_p(T_{av}) - c'_p$.

9. По формуле (20) рассчитать P_3 – конечное давление в случае мгновенного торможения газа. В расчете брать $c_{vib} = c_{vib}(T_{av})$. Обратите внимание, что поскольку относительная разность давлений P_0 и P_3 не превышает долей процента, при расчете P_3 надо учитывать, по крайней мере, 5–6 значащих цифр!

10. Определить разность давления в случае мгновенного торможения $\Delta P_0 = P_0 - P_3$, рассчитать отношение $\Delta P' = \Delta P / \Delta P_0$.

11. Из графика $\Delta P'(K')$ (рис. 4) определить для данного $\Delta P'$ значение константы K' .

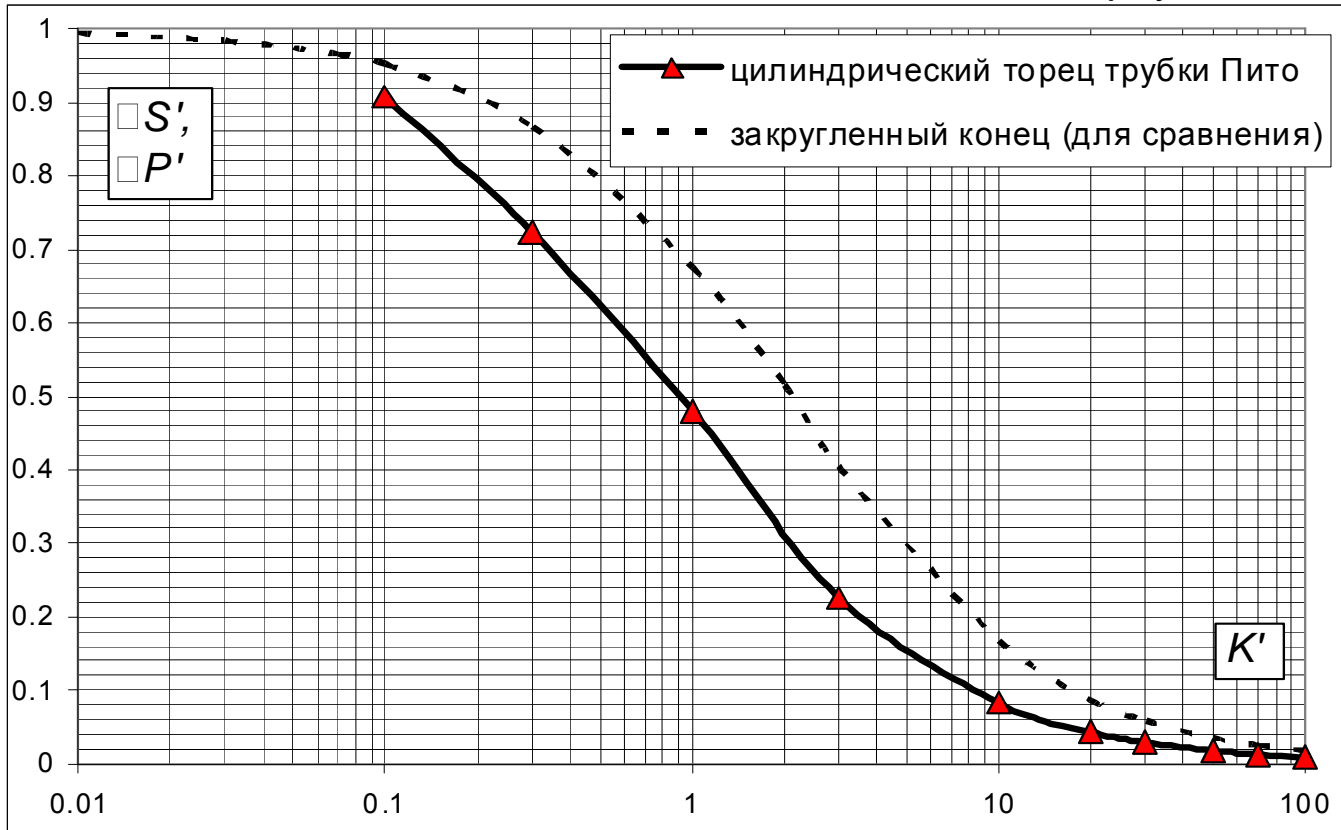
12. По формуле (11) определить скорость газа в струе u_1 .

13. Определить время V–T релаксации $\tau_{VT} = D / (u_1 \cdot K')$.

14. По формулам приложения 1 определить среднее время свободного пробега τ_{fp} .

15. Определить среднее количество столкновений, необходимых для V–T релаксации молекулы, $W = \tau_{V-T} / \tau_{fp}$.

Повторить вычисления для всех измерений ΔP . Результаты представить в виде таблицы, в которую занести величины P_0 , ΔP , T_{av} , ΔP_0 , $\Delta P'$, K' , u_1 , τ_{VT} , W .

Рис. 4. Зависимости $\Delta S'$ и $\Delta P'$ от K'

Приложение 1

Частота столкновений молекул в газе

В простейшем приближении частоту столкновений молекулы с окружающим газом легко оценить, упростив задачу следующим образом:

1. Считаем молекулы твердыми гладкими шарами диаметра d .
2. Считаем, что все молекулы, с которыми сталкивается наша молекула, неподвижны.

Из распределения молекул газа по скоростям (распределения Максвелла) получим, что средняя скорость молекулы в газе при температуре T

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}}. \quad (\text{П } 1.1)$$

Молекула, движущаяся с такой скоростью, за единицу времени столкнется с молекулами, центры которых находятся в цилиндре с площадью основания πd^2 и высотой \bar{v} ⁸. Количество молекул внутри цилиндра есть $V \cdot n$, где V – объем цилиндра, $n = P/k_B T$ – количество молекул в единице объема (концентрация молекул). Следовательно, частота столкновений, время между столкновениями и длина свободного пробега равны соответственно

$$\nu = \bar{v} \cdot \pi d^2 \cdot n, \quad \tau_{fp} = 1/\nu = 1/(\bar{v} \cdot \pi d^2 \cdot n), \quad \lambda = \bar{v} \cdot \tau_{fp} = 1/(\pi d^2 \cdot n). \quad (\text{П } 1.2)$$

Следующее приближение учитывает то, что молекулы газа тоже движутся со скоростями, соответствующими максвелловскому распределению. В этом случае вместо средней скорости нашей молекулы \bar{v} нужно брать среднюю относительную скорость ее движения \bar{v}_{rel} . Эта скорость оказывается в $\sqrt{2}$ раз выше, чем \bar{v} [4]. Соответственно, формулы (П 1.2) меняются на

$$\begin{aligned} \nu &= \sqrt{2} \bar{v} \cdot \pi d^2 \cdot n, \quad \tau_{fp} = 1/\nu = 1/(\sqrt{2} \bar{v} \cdot \pi d^2 \cdot n), \\ \lambda &= \bar{v} \cdot \tau_{fp} = 1/(\sqrt{2} \pi d^2 \cdot n), \end{aligned} \quad (\text{П } 1.3)$$

⁸ Сечение столкновения твердых шаров диаметром d есть πd^2 .

которые и являются расчетными⁹. Диаметр d молекулы CO_2 считать равным $4.6 \cdot 10^{-10}$ м [4].

Приложение 2

Температурная зависимость колебательной энергии и теплоемкости

Из статистической физики известно, что средняя энергия колебательного движения молекулы, рассматриваемой как набор гармонических осцилляторов,

$$\langle E_{vib} \rangle = \sum_i g_i \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{\exp\left(-\hbar \omega_i / k_B T\right)}{1 - \exp\left(-\hbar \omega_i / k_B T\right)} \right). \quad (\text{П } 2.1)$$

Здесь суммирование производится по всем возможным типам колебаний, g_i – степень вырождения колебаний. В случае молекулы CO_2 для валентных колебаний $g = 1$, для деформационного – $g = 2$. Из (П 2.1) следует выражение для теплоемкости колебательного движения в расчете на одну молекулу:

$$C_{vib} = \sum_i g_i k_B \left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\hbar \omega_i / k_B T\right)}{\left(\exp\left(\hbar \omega_i / k_B T\right) - 1 \right)^2}. \quad (\text{П } 2.2)$$

Экспериментально измеренная теплоемкость CO_2 [1] оказывается примерно на 1 % ниже рассчитанной по (П 2.2). Это объясняется ангармонизмом колебаний и конечным числом колебательных уровней реальной молекулы. В работе можно воспользоваться аппроксимацией теплоемкости в данном температурном интервале

⁹ При еще более аккуратном рассмотрении нужно учесть, что молекулы не являются твердыми шарами. При учете дальнего действующего потенциала межмолекулярного взаимодействия сечение столкновения начинает зависеть от энергии молекул (т. е. от температуры), а полное сечение становится в классической задаче бесконечным. Поэтому вводят понятие «эффективного» столкновения, т. е. столкновения, существенного для данного процесса. Например, может быть важным изменение направления движения молекулы или величина переданной при столкновении энергии. Таким образом, сечение столкновения становится неоднозначным понятием.

$$c_p(T) = A + B \cdot T - C \cdot T^{-2}, \quad (\text{П } 2.3)$$

здесь $A = 44,14$ Дж/моль, $B = 9,04 \cdot 10^{-3}$ Дж/(моль K^2),
 $C = 8,53 \cdot 10^5$ Дж К/моль.

Приложение 3

Уравнение сохранения энергии в изоэнтропическом стационарном потоке

Выделим в газе некоторый малый объем. Полная сила, действующая на него, есть интеграл $-\oint P ds$, взятый по поверхности рассматриваемого объема. Преобразуя его в интеграл по объему, имеем

$$-\oint P ds = -\int \text{grad } P dV.$$

Отсюда видно, что на каждый элемент объема газа со стороны окружающего газа действует сила $-dV \text{ grad } P$. Другими словами, можно сказать, что на единицу объема газа действует сила $-\text{grad } P$, тогда на единицу массы

$$-\text{grad } P / \rho. \quad (\text{П } 3.1)$$

В нашем эксперименте мы имеем дело со **стационарным** (или **установившимся**) течением, то есть течением, при котором в каждой точке пространства, занятого газом, скорость течения остается постоянной во времени. В этом случае линии тока остаются неизменными во времени и совпадают с траекториями движения частиц, а изменение кинетической энергии единицы массы газа при движении вдоль линии тока происходит за счет работы, совершаемой силой (П 3.1):

$$d(u^2/2) = -\text{grad } P / \rho \, dr = -dP / \rho.$$

Вспоминая известное термодинамическое отношение $dH = T dS + dP / \rho$, где H – энтальпия единицы массы газа, получим, что в случае изоэнтропического ($dS = 0$) течения $d(u^2/2) = -dH$, то есть при стационарном изоэнтропическом течении

$$H + u^2/2 = \text{const}. \quad (\text{П } 3.2)$$

Приложение 4

Скорость охлаждения газа при течении в сопле

Характерное время охлаждения газа – это время его ускорения $\tau_1 \sim L/u$. Здесь u – скорость газа в сопле, L – некоторый характерный масштаб потока. При использовании в качестве сопла отверстия с острыми кромками ускорение газа происходит на длине порядка нескольких калибров (диаметров выходного отверстия D_N). Взяв $L \sim 3 D_N$, при $D_N = 3$ мм получим $\tau_1 \sim 5 \cdot 10^{-5}$ с.

Как видно, это время нельзя считать много бóльшим времени колебательной релаксации τ_{VT} . Поэтому для достижения изоэнтропичности движения необходимо делать т. н. **профилированное сопло**, то есть сопло со стенками, форма которых растягивает этап ускорения и обеспечивает более плавное уменьшение температуры. Очевидно, что самое плавное уменьшение достигается в сопле, если $dT/dt = \text{const}$. Можно показать, что радиус сопла при этом должен меняться пропорционально $x^{-1/6}$ [10]. В этом случае в качестве L нужно брать длину сопла, и при $L \sim 50$ мм $\tau_1 \sim 3 \cdot 10^{-4}$ с. Это улучшает ситуацию – при расширении успевает устанавливаться равновесие между колебательными и поступательными степенями свободы и $T_{vib} = T$.

Приложение 5

Зависимость разности давлений от соотношения времен торможения и V-T релаксации (общий случай торможения газа)

При расчете величины ΔP в общем случае, когда время торможения соизмеримо со временем релаксации, удобнее рассматривать эффект «на языке термодинамики». В этом случае энтропия растет и в движущемся газе. Прямым образом описать неизоэнтропическое течение газа весьма сложно. Оказывается проще рассчитать скорость приращения энтропии в движущемся газе и определить **общее увеличение энтропии**, из которого, согласно (20), следует величина конечного давления P_3 .

1. Алгоритм вычислений

При выводе конкретных соотношений еще больше упрощают задачу и считают, что изменение температуры и давления в процессе мало настолько, что:

- можно пренебречь сжимаемостью газа и описывать его движение уравнениями для несжимаемой жидкости;

- можно считать, что в течение всего процесса время релаксации τ_{VT} и теплоемкости c_P и c_{vib} постоянны (хотя реально это функции температуры!);

- «неравновесная» часть колебательной энергии, $\varepsilon = E_{vib}(T_{vib}) - E_{vib}(T) \approx c_{vib}(T_{vib} - T)$ мала по сравнению с полной внутренней энергией газа; в этом случае эффект отставания T_{vib} от T не влияет на газодинамику течения¹⁰.

В этих предположениях величина времени релаксации может быть получена следующим образом.

1. Решаем газодинамическую задачу обтекания потоком газа трубки Пито и определяем поле скоростей, в частности зависимость $u(x)$ на оси струи.

2. При известной зависимости $u(x)$ совместно интегрируем уравнения сохранения энергии (5) и кинетическое уравнение (1), в котором задаем некоторое значение времени релаксации τ_{VT} . В результате находим распределения $T(x)$ и $T_{vib}(x)$.

3. Интегрируем уравнение для скорости роста энтропии (17), т. е. определяем полную величину ΔS .

4. Из (20) находим ΔP , соответствующее заданной величине τ_{VT} .

5. Варьируя величину τ_{VT} , повторяем шаги 2–4 нужное количество раз, в результате получаем зависимость $\Delta P(\tau_{VT})$.

6. Сравнивая экспериментально наблюдаемую величину ΔP с зависимостью $\Delta P(\tau_{VT})$, находим время релаксации τ_{VT} .

¹⁰ Практическим критерием этого может считать условие $|\Delta P| \ll P_2 - P_1$.

2. Законы подобия при торможении газа

При заданной зависимости $u(x)$ можно выполнить численный расчет и определить зависимость прироста энтропии от времени релаксации. Вообще говоря, ΔS зависит и от других параметров процесса (T_0, P_0, D, \dots) и, казалось бы, при изменении любого из них нужно повторять весь расчет заново. Этого можно избежать следующим образом.

Введем новые безразмерные переменные

$$x' = \frac{x}{D}, \quad t' = \frac{t}{D/u_1}, \quad u' = \frac{u}{u_1}, \quad \varepsilon' = \frac{\varepsilon}{\frac{c_{vib}}{c'_p} \cdot \frac{u_1^2}{2}},$$

$$K' = \frac{D}{\tau_{VT} u_1}, \quad \Delta S' = \frac{\Delta S}{\Delta S_0}, \quad \Delta P' = \frac{\Delta P}{\Delta P_0}. \quad (\text{П } 5.1)$$

Здесь u_1 – скорость газа в струе, $\Delta S_0, \Delta P_0$ – изменение энтропии и давления в случае мгновенного торможения. Оказывается (подробней см. [8, 10]), что при выполнении упрощений раздела П 5.1 зависимость $\varepsilon'(t')$ определяется только зависимостью $u'(x')$ и переменной K' , а величина $\Delta S'$ зависит только от $\varepsilon'(t')$ и от K' :

$$\varepsilon' = \exp(-K't') \cdot \left(\int \frac{d(u'^2)}{dt'} \exp(K't') dt' + const \right), \quad (\text{П } 5.2)$$

$$\Delta S' = 2 K' \int_{t'_1}^{t'_2} \varepsilon'^2 dt'. \quad (\text{П } 5.3)$$

Пределы интегрирования в (П 5.3) – безразмерное время начала и окончания торможения.

Таким образом, для заданной газодинамической картины течения (функции $u'(x')$) зависимость $\Delta S'(K')$ носит универсальный характер и может быть использована в экспериментах при варьировании различных параметров.

3. Нахождение $u(x)$

На практике самой затратной частью расчета является решение газодинамической задачи и определение зависимости $u(x)$. Полу-

чить аналитическую зависимость $u(x)$ в общем случае нельзя¹¹.

Существуют несколько вариантов решения этой проблемы:

1) использование известного решения задачи для обтекания «сферического источника» и выбор закругленной формы иглы, аппроксимирующей поверхность с нулевой скоростью [10];

2) численное решение задачи обтекания торца трубки [8];

3) аппроксимация точной зависимости $u(x)$ некоторой зависимостью, упрощающей дальнейшее рассмотрение (лучше сразу выбирать простую зависимость $T_{vib}(t)$).

4. Зависимости $\Delta S'(K')$, $\Delta P'(K')$

При условии $\Delta S/R \ll 1$ из (16) легко получить, что $\Delta S/R \approx \Delta P/P_0$, то есть $\Delta S' \approx \Delta P'$. Зависимости $\Delta S'(K') = \Delta P'(K')$, полученные в работах [8,10] при численном интегрировании уравнений (П 5.2) и (П 5.3), приведены на рис. 4. Отметим, что из-за разной формы торцов трубок Пито в данных расчетах использовались **различные зависимости** $u'(x')$ и, соответственно, зависимости $\Delta P'(K')$ тоже различны.

Приложение 6

История исследования колебательной релаксации¹²

«Начало становления физики неравновесных газов следует, пожалуй, отнести к 30-м годам XX века. К тому времени стало ясно, что аномальные дисперсия и поглощение ультразвука в многоатомных газах, наблюдавшиеся физиками неоднократно, объясняются нарушением равновесия между поступательными и внутренними степенями свободы молекул при прохождении звуковой волны. Раньше считали: неравновесные состояния присущи только неоднородным газам с градиентами температуры, скорости и концентрации. А они оказались существенными и в другой группе явлений, относящихся к молекулярной акустике. Развитие ультразвуковых исследований в дальнейшем сформировалось в новое научное направление – акустическую спектроскопию.

¹¹ Особенно с учетом возможной турбулентности при обтекании трубки Пито!

¹² Отрывок из статьи [7].

В 40–50-х годах усовершенствование ракетной техники потребовало изучения структуры ударных волн. Было установлено, что ударная волна имеет конечную ширину, от которой во многом зависят сопротивление и теплообмен при движении летательных аппаратов со сверхзвуковой скоростью. В свою очередь ширина ударной волны определяется процессами установления равновесия по внутренним степеням свободы молекул. Из этих исследований выросла физическая газодинамика.

В 60-е годы физика лазеров заставила взглянуть на неравновесный газ по-новому. Один из основных итогов лазерной революции, помимо создания и внедрения в практику уникальных лазерных технологий, как раз и заключается в привлечении внимания к неравновесным средам, и в частности к неравновесным газам. Неравновесный газ – это не только активная среда газовых лазеров, первых из подобных устройств. Это еще и верхняя атмосфера, межзвездная среда, в том числе межзвездные облака, разрядная плазма и т. д. С точки зрения физики неравновесный молекулярный газ представляет собой такое состояние вещества, в котором запас внутренней энергии и ее распределение по степеням свободы молекул могут изменяться в определенных пределах, что и обеспечивает своеобразие его свойств. Изучение неравновесных газов позволило вскрыть новый пласт явлений. Отчетливое осознание этого факта произошло в 80-е годы, и работа в данной области пошла интенсивнее».

Приложение 7

Колебательная релаксация и CO_2 -лазер¹³

«Молекулярные лазеры представляют собой наиболее яркий пример практического использования неравновесных свойств.

Принцип работы молекулярного лазера удобнее всего проиллюстрировать на примере CO_2 -лазера. Линейная симметричная молекула CO_2 может совершать колебания трех типов. Движение атомов для каждого типа колебаний и схема нижних энергетических уровней изображены на рис. 5. Колебания типа 1 называются симметричными, типа 2 – деформационными, типа 3 – антисимметричными.

¹³ Отрывок из статьи [6].

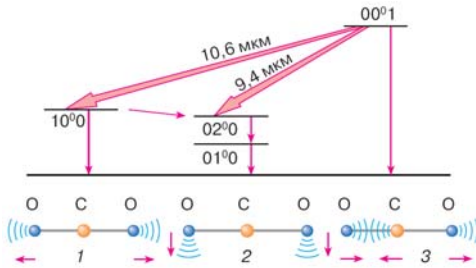


Рис. 5. Нижние уровни колебательной энергии молекулы CO_2

В условиях равновесия заселенности колебательных уровней уменьшаются с увеличением энергии уровней. Для создания лазерного эффекта необходимо, чтобы заселенность частиц на верхнем уровне ($00^0 1$) превосходила заселенности на нижних ($10^0 0$) и ($02^0 0$). Такая ситуация называется инверсной за-

селенностью, так как она обратна нормальному положению, существующему в состоянии равновесия. Под действием излучения, всегда существующего в системе, молекулы совершают вынужденные переходы с верхнего лазерного уровня с инверсной заселенностью на нижний, сопровождающиеся излучением той же частоты, поляризации, направления и фазы, что и возбуждающая волна. Если это излучение организовать, введя обратную связь, например, с помощью резонатора, то получим лазерную систему. В простейшем случае резонатор — это два плоских зеркала, одно из которых полностью отражающее, а другое полупрозрачное, чтобы пропускать излучение.

Есть несколько типов CO_2 -лазеров, различающихся по способам возбуждения. В настоящее время самые мощные лазеры непрерывного действия — это газодинамические лазеры, работающие на колебательно-вращательных переходах молекул.

Принцип действия газодинамического лазера можно понять, рассмотрев физическую схему процессов в лазере (рис. 6). Вначале рабочий газ нагревается (обычно до $T_0 = 1000\text{--}3000\text{ K}$), при этом происходит возбуждение колебательных степеней свободы его молекул. Сильно нагретый газ можно получить в большом количестве любым из хорошо разработанных методов: нагревом электрическим током, сжиганием различных топлив, сжатием в компрессорах, ударных трубах или при взрывах, в теплообменниках ядерных реакторов и т. д. Нагретый газ поступает в сопло, где ускоряется и охлаждается. Если время жизни молекул на верхнем лазерном уровне больше, чем на нижнем, то возникает инверсия заселенностей. В ре-

зонаторе часть колебательной энергии, связанная с инверсией $\Delta N = N_{\text{верх}} - N_{\text{нижн}} > 0$, переходит в когерентное излучение.

Если расширение и охлаждение газа происходят достаточно быстро, то колебательная энергия верхнего лазерного уровня не успевает перейти в поступательную. Говорят, что энергия замораживается в состоянии с высокой исходной температурой. Термин «замораживание» означает, что при общем снижении температуры газа энергия антисимметричных колебаний застывает на прежнем уровне. Вместе с тем энергия деформационного и симметричного колебаний углекислого газа, особенно в присутствии воды и гелия, очень быстро переходит в тепловую. Таким образом, для смеси азота, углекислого газа и воды или гелия можно так подобрать скорость расширения, что антисимметричные колебания CO_2 заморозятся, а деформационные и симметричные колебания будут находиться в состоянии равновесия с «холодными» поступательными степенями свободы. При этих условиях возникнет инверсия заселенностей и станет возможной генерация света.»

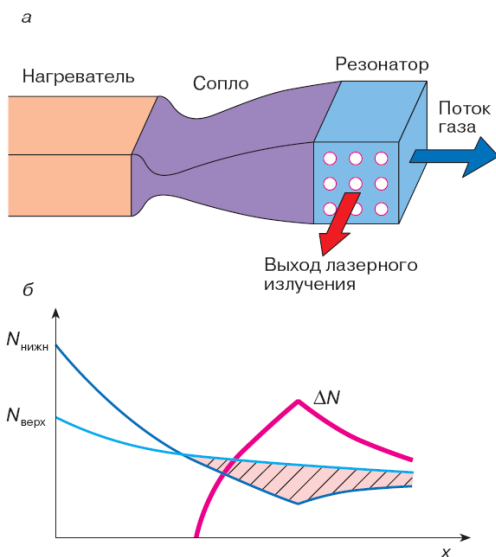


Рис. 6. Схема газодинамического лазера (а) и распределение заселенностей верхнего и нижнего лазерных уровней вдоль оси сопла (б). Заштрихованная область – зона инверсии ($\Delta N > 0$)

Приложение 8

Интересные особенности работы для «продвинутых» студентов

Данный метод определения времени V–T релаксации предложен Артуром Кантровицем (Arthur Kantrowitz, USA) в 1942 г. Все рабо-

ты, его использующие, относятся к сороковым – началу 50-х гг. Анализ этих работ показывает, что для получения адекватных и точных результатов особое внимание требуется обратить на следующие моменты.

1. Минимизация турбулентности при течении газа в камере *1*. Диссипация энергии при турбулентности приводит к уменьшению давления в трубке Пито даже для газов «без колебательной релаксации». Поэтому в камеру помещают пористую перегородку, например, стекловату, через которую продувается газ (эту важную роль выполняет в вашей работе фильтр 6 на рис. 1).

2. Выбор формы сопла. Реально время расширения газа превышает время его торможения не более, чем на 2 порядка (см. приложение 4). В общем случае это превышение недостаточно велико, и T_{vib} может быть не равно T уже на этом этапе. В принципе, зная форму сопла, приращение энтропии при расширении нетрудно учесть, но минус в том, что при неравновесном расширении колебательная температура перед торможением становится выше T_1 и поэтому приращение энтропии при торможении уменьшается. Оказывается, что суммарное увеличение энтропии при этом падает, соответственно падает и измеряемая величина ΔP . Поэтому для исключения этого желательно делать сопло длиннее и соответствующим образом профилировать его.

3. Учет формы конца трубки Пито. Закругленный конец трубки существенно меньше возмущает набегающий поток, и соответственно зона торможения поджимается. Это приводит, как показывает рис. 4, к заметному увеличению ΔP по сравнению с цилиндрическим концом. Интересно исследовать этот эффект в качестве курсовой работы.

4. Тщательная очистка углекислоты от примесей, прежде всего от паров воды. Оказывается [10], что они в 500 раз более эффективно отводят колебательную энергию при столкновении с CO_2 . Если, например, в подводящих шлангах или в камере есть жидкая вода (что может добавить к CO_2 свыше 1 % паров воды), нетрудно оценить, как «поплывут» результаты. И наоборот, с дополнительной очисткой углекислоты величина τ_{VT} может возрасти в 2–4 раза (см. [8] и ссылки в ней). На эту тему тоже возможна курсовая работа.

Библиографический список

1. *Варгафтик Н. Б.* Справочник по термодинамическим свойствам газов и жидкостей. 2-е изд. М.: Наука, 1972.
2. *Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Ступоченко Е. В., Шелепин Л. А.* Колебательная релаксация в газах и молекулярные лазеры // УФН. 1972. Т. 108. Вып. 4. С. 655–699.
3. *Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Фитматгиз, 1963.
4. *Мак-Даниель И.* Процессы столкновения в ионизованных газах. М.: Мир, 1967.
5. *Осипов А. И., Уваров А. В.* Кинетические и газодинамические процессы в неравновесной молекулярной физике // УФН. 1992. Т. 162. Вып. 11. С. 1–42.
6. *Осипов А. И.* Неравновесный газ // Соросовский Образовательный Журнал. 1998. № 7. С. 95–101.
7. *Осипов А. И., Уваров А. В.* Физика неравновесного газа // Природа. 2001. № 10. С. 61–68.
8. *Griffith W.* Vibrational Relaxation Times in Gases // J. Applied Phys. 1950. Vol. 21. N 24. P. 1319–1325.
9. *Huber P. W., Kantrowitz A.* Heat-Capacity Lag Measurements in Various Gases // J. Chem. Phys. 1947. Vol. 15. N 5. P. 275–284.
10. *Kantrowitz A.* Heat-Capacity Lag in Gas Dynamics // J. Chem. Phys. 1946. Vol. 14. N 3. P. 150–164.