Доклады Академии наук СССР
1973. Том 211, № 3

УДК 533.7 АЭРОДИНАМИКА

В. М. ЖДАНОВ, П. П. СКАЧКОВ

К ТЕОРИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

(Представлено академиком Г. И. Петровым 23 XI 1972)

Последовательное развитие кинетической теории многоатомных газовых смесей ([1], [2]) ставит вопрос об учете влияния химических реакций, которые могут протекать между их компонентами. С формальной точки зрения соответствующее обобщение теории заключается в добавлении в правую часть кинетического уравнения Больцмана «химического» интеграла столкновений с последующим решением этого уравнения методами теории возмущений ([3], [4]). Без учета внутренних степеней свободы (одноуровневая модель химической реакции) такой подход использовался в ряде работ ([5-8]) для вычисления неравновесных поправок к константам скоростей реакций и в ([9]) для оценки неупругих вкладов в коэффициенты переноса с помощью метода Энскога. В работе авторов ([10]) с той же целью применялся обобщенный метод моментов Грэда. Ниже аналогичный метод используется для анализа скалярных неравновесных явлений в газовой смеси при одновременном учете внутренних степеней свободы и химических реакций.

1. Как и в ([2]), функция распределения для молекул α-сорта в i-м квантовом состоянии может быть разложена в ряд по неприводимым тензорным полиномам Эрмита от скорости молекул и по полиномам Вальдмана от дискретных значений $\varepsilon_{\alpha i} = E_{\alpha i} / (kT)$, где $E_{\alpha i}$ — внутренняя энергия молекул α-сорта в i-состоянии. Ограничиваясь для простоты первыми неисчезающими членами ряда, которые дают линейный по коэффициентам разложения вклад в интересующие нас уравнения для скалярных макроскопических параметров, имеем ([2]):

$$f_{\alpha i} = f_{\alpha i}^{(0)} \left[1 + \frac{1}{3} \frac{\Delta E_\alpha^{\text{п}}}{kT} (\xi_\alpha^2 - 3) + \frac{\Delta E_\alpha^{\text{вн}}}{c_\alpha^{\text{вн}} T} (\varepsilon_{\alpha i} - \langle \varepsilon_\alpha \rangle) \right], \tag{1}$$

где

$$n_\alpha f_{\alpha i}^{(0)} = \exp(-\xi_\alpha^2/2 - \varepsilon_{\alpha i} + \bar{\mu}_\alpha), \tag{2}$$

$$\xi_\alpha = \left(\frac{m_\alpha}{kT}\right)^{1/2} \mathbf{c}, \quad \mathbf{c} = \mathbf{v} - \mathbf{u}, \quad \bar{\mu}_\alpha = \mu_\alpha / kT;$$

здесь m_α и n_α — масса и численная плотность молекул α-сорта, $\mathbf{u}$ — среднемассовая скорость смеси, μ_α — химический потенциал α-компоненты,

$$\mu_\alpha = \mu_\alpha^0 + kT \ln n_\alpha, \quad \mu_\alpha^0 = -kT \ln \left[Q_\alpha \left(\frac{2kT}{m_\alpha} \right)^{3/2} \right];$$

остальные обозначения такие же, как в работе ([2]).

Ниже рассматривается случай обратимой бимолекулярной химической реакции $\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{C} + \mathrm{D}$. Выражение для скорости реакции записывается в виде ([3])

$$R_\mathrm{A} = -(n_\mathrm{A} n_\mathrm{B} k_f - n_\mathrm{C} n_\mathrm{D} k_r), \tag{3}$$

где

$$k_f = \sum_{ijkl} \iint f_{Ai} f_{Bj} g_{AB} \overset{*}{\sigma}_{AB} (kl \mid ij,\, g,\, \Omega)\, d\Omega\, d\mathbf{v}_A\, d\mathbf{v}_B,$$
$$k_r = \sum_{ijkl} \iint f'_{Ck} f'_{Dl} g_{AB} \overset{*}{\sigma}_{AB} (kl \mid ij,\, g,\, \Omega)\, d\Omega\, d\mathbf{v}_A\, d\mathbf{v}_B \qquad (4)$$

соответствуют константам скорости прямой и обратной реакции.

Здесь $\sigma_{AB}^*(kl|ij, g, \Omega)$ — сечение столкновения для процесса $A(i) + B(j) \rightleftarrows C(k) + D(l)$; g_{AB} — относительная скорость сталкивающихся частиц, Ω — телесный угол рассеяния.

Подставляя (1) в (4) и пренебрегая при вычислении k_f и k_r квадратичными по коэффициентам разложения членами, находим

$$R_A = R_A^{(0)} + R_A^{(1)}, \quad R_A^{(0)} = -n_A n_B k_f^{(0)} [1 - \exp(-\overline{\Delta\mu})],$$
$$R_A^{(1)} = -\sum_\beta \left(\frac{2}{3} a_\beta^{\text{п}} \frac{\Delta E_\beta^{\text{п}}}{kT} - a_\beta^{\text{вн}} \frac{\Delta E_\beta^{\text{вн}}}{c_\beta^{\text{вн}} T} \right), \qquad (5)$$

где

$$m_\alpha a_\alpha^{\text{п}} = n_A n_B k_f^{(0)} \left[\left(\frac{\langle \gamma^2 \rangle_{AB}}{\langle 1 \rangle_{AB}} - \frac{3}{2} \right) \mu_{AB} (1 - \delta_{\alpha C})(1 - \delta_{\alpha D}) - \right.$$
$$\left. - \exp(-\Delta\bar{\mu}) \left(\frac{\langle \zeta^2 \rangle_{AB}}{\langle 1 \rangle_{AB}} - \frac{3}{2} \right) \mu_{CD} (1 - \delta_{\alpha A})(1 - \delta_{\alpha B}) \right],$$
$$a_\alpha^{\text{вн}} = -n_A n_B k_f^{(0)} \frac{\langle \varepsilon_{\alpha i} - \langle \varepsilon_\alpha \rangle \rangle_{AB}}{\langle 1 \rangle_{AB}} [(1 - \delta_{\alpha C})(1 - \delta_{\alpha D}) -$$
$$- \exp(-\Delta\bar{\mu})(1 - \delta_{\alpha A})(1 - \delta_{\alpha B})]. \qquad (6)$$

При этом

$$k_f^{(0)} = 8 \langle 1 \rangle_{AB},$$
$$\langle F \rangle_{AB} = \left(\frac{kT}{2\pi\mu_{AB}} \right)^{1/2} Q_A^{-1} Q_B^{-1} \sum_{ijkl} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi F \gamma^3 e^{-\gamma^2 - \varepsilon_{A_i} - \varepsilon_{B_j}} \overset{*}{\sigma}_{AB} \sin\chi\, d\chi\, d\varphi\, d\gamma, \qquad (7)$$

где

$$\gamma^2 = (\mu_{AB} / (2kT))\, g^2, \quad \zeta^2 = \gamma^2 - \Delta\varepsilon, \quad \Delta\varepsilon = \varepsilon_{Dl} + \varepsilon_{Ck} - \varepsilon_{Ai} - \varepsilon_B,$$

$\mu_{\alpha\beta}$ — приведенная масса α- и β-молекул, $\delta_{\alpha\beta}$ — символ Кронекера. При записи (6) использовано соотношение [3]

$$n_C n_D f_{Ck}^{(0)} f_{Dl}^{(0)} = n_A n_B f_{Ai}^{(0)} f_{Bj}^{(0)} \exp(-\Delta\bar{\mu}),$$

где $\Delta\bar{\mu} = \bar{\mu}_A + \bar{\mu}_B - \bar{\mu}_C - \bar{\mu}_D$ — безразмерное сродство химической реакции [11].

Другой интересующий нас величиной, помимо R_A, является диагональная часть тензора давлений

$$P = \frac{2}{3} \sum_\alpha n_\alpha E_\alpha^{\text{п}} = nkT + \frac{2}{3} \sum_\alpha n_\alpha \Delta E_\alpha^{\text{п}},$$
$$n = \sum_\alpha n_\alpha. \qquad (8)$$

При этом общая температура T вводится условием, согласно которому полная энергия смеси определена одинаковым образом как на полной, так и на равновесной функции распределения, откуда следует, в частности [2],

$$\sum_\alpha n_\alpha (\Delta E_\alpha^{\text{п}} + \Delta E_\alpha^{\text{вн}}) = 0. \qquad (9)$$

Уравнения для $\Delta E_\alpha^{\text{п}}$ и $\Delta E_\alpha^{\text{вн}}$ получаются умножением кинетического уравнения на $(\xi_\alpha^2 - 3)$ и $(\varepsilon_{\alpha i} - \langle\varepsilon_\alpha\rangle)$, интегрированием по скоростям и суммированием по i. Пренебрегая при вычислении правой части этих уравнений с помощью (1) квадратичными по коэффициентам разложения членами, находим

$$n_\alpha \frac{d}{dt} \Delta E_\alpha^{\text{п}} + \frac{c^{\text{вн}}}{c_V} p_\alpha \operatorname{div} \mathbf{u} = -\frac{2}{3} \sum_\beta{}' c_{\alpha\beta} \frac{n_\beta \Delta E_\beta^{\text{п}}}{y_\beta} + \tag{10}$$

$$+ \sum_\beta{}' \frac{k}{c_\beta^{\text{вн}}} c_{\alpha\beta}' \frac{n_\beta \Delta E_\beta^{\text{вн}}}{y_\beta} - a_\alpha^{\text{п}} kT [1 - \exp(-\Delta\bar{\mu})] + \frac{3}{2} y_\alpha \frac{k^2 T}{c_V} R_{\text{A}} \langle\Delta\varepsilon\rangle,$$

$$n_\alpha \frac{d}{dt} \Delta E_\alpha^{\text{вн}} - \frac{c_\alpha^{\text{вн}}}{c_V} p_\alpha \operatorname{div} \mathbf{u} = \frac{2}{3} \sum_\beta{}' d_{\alpha\beta} \frac{n_\beta \Delta E_\beta^{\text{п}}}{y_\beta} -$$

$$- \sum_\beta{}' \frac{k}{c_\beta^{\text{вн}}} d_{\alpha\beta}' \frac{n_\beta \Delta E_\beta^{\text{вн}}}{y_\beta} + a_\alpha^{\text{вн}} kT [1 - \exp(-\Delta\bar{\mu})] - y_\alpha \frac{c_\alpha^{\text{вн}} kT}{c_V} R_{\text{A}} \langle\Delta\varepsilon\rangle; \tag{11}$$

здесь $y_\alpha = n_\alpha / n$, $p_\alpha = n_\alpha kT$, $c_V = {}^3/_2 k + c^{\text{вн}}$,

$$c^{\text{вн}} = \sum_\alpha{}' c_\alpha^{\text{вн}}, \quad \langle\Delta\varepsilon\rangle = \langle\varepsilon_{\text{C}}\rangle + \langle\varepsilon_{\text{D}}\rangle - \langle\varepsilon_{\text{A}}\rangle - \langle\varepsilon_{\text{B}}\rangle.$$

Коэффициенты $c_{\alpha\beta}$, $c_{\alpha\beta}'$, $d_{\alpha\beta}$ и $d_{\alpha\beta}'$ вычислены в [2]; они выражаются через характерные частоты упругих и неупругих столкновений $\tau_{\alpha\beta}^{-1}$ и $\tau_{E\alpha\beta}^{-1}$. Если $\tau_{\alpha\beta} \leqslant \tau_{E\alpha\beta}$ (легкий обмен энергией между поступательными и внутренними степенями свободы молекул), то, рассматривая случай, когда макроскопические параметры смеси слабо меняются на длинах и за времена порядка длины и времени свободного пробега молекул, можно пренебречь в левых частях (10) и (11) производными по времени. Решая получаемую систему алгебраических уравнений и подставляя выражения для $\Delta E_\alpha^{\text{п}}$ и $\Delta E_\alpha^{\text{вн}}$ в (5), имеем

$$R_{\text{A}}^{(1)} = -\nu \operatorname{div} \mathbf{u} - \varkappa kT [1 - \exp(-\Delta\bar{\mu})], \tag{12}$$

где

$$\nu = \frac{1}{c_V} \begin{vmatrix} c_{\alpha\beta}^{00} & c_{\alpha\beta}^{01} & c^{\text{вн}} y_\alpha \\ c_{\alpha\beta}^{10} & c_{\alpha\beta}^{11} & c_\alpha^{\text{вн}} y_\alpha \\ a_\beta^{\text{п}} & a_\beta^{\text{вн}} & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} c_{\alpha\beta}^{00} & c_{\alpha\beta}^{01} \\ c_{\alpha\beta}^{10} & c_{\alpha\beta}^{11} \end{vmatrix}^{-1}. \tag{13}$$

Выражение для $\varkappa$ получается из (13) заменой $c^{\text{вн}} y_\alpha$ и $c_\alpha^{\text{вн}} y_\alpha$ на $a_\alpha^{\text{п}}$ и $a_\alpha^{\text{вн}}$ и умножением на c_V / p. При этом для упрощения записи под $c_{\alpha\beta}^{mn}$ подразумеваются квадратные блоки порядка N (N — число компонент в смеси), составленные из соответствующих элементов, через $c^{\text{вн}} y_\alpha$, $c_\alpha^{\text{вн}} y_\alpha$, $a_\alpha^{\text{п}}$ и $a_\alpha^{\text{вн}}$ обозначены столбцы и строки, содержащие N элементов. Элементы определителей $c_{\alpha\beta}^{mn}$ выражаются через $c_{\alpha\beta}$, $c_{\alpha\beta}'$, $d_{\alpha\beta}$ и $d_{\alpha\beta}'$ с точностью до произвольных слагаемых, исчезающих при вычислении определителей (см. [2]). Последнее связано с тем, что система уравнений для $\Delta E_\alpha^{\text{п}}$ и $\Delta E_\alpha^{\text{вн}}$ должна быть доопределена условием (9). Заметим, что условие (9) приводит также к тому, что из выражения для R_{A} выпадают члены, пропорциональные теплоте химической реакции $kT\langle\Delta\varepsilon\rangle$.

Подстановка выражений для $\Delta E_\alpha^{\text{п}}$ в (8) дает

$$P = nkT - \zeta \operatorname{div} \mathbf{u} - \xi [1 - \exp(-\Delta\bar{\mu})] + \chi kT R_{\text{A}}, \tag{14}$$

где ζ — коэффициент объемной вязкости, определяемый выражением

$$\zeta = -\frac{p}{c_V} \begin{vmatrix} c_{\alpha\beta}^{00} & c_{\alpha\beta}^{01} & c^{\text{вн}} y_\alpha \\ c_{\alpha\beta}^{10} & c_{\alpha\beta}^{11} & c_\alpha^{\text{вн}} y_\alpha \\ y_\beta & 0 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} c_{\alpha\beta}^{00} & c_{\alpha\beta}^{01} \\ c_{\alpha\beta}^{10} & c_{\alpha\beta}^{11} \end{vmatrix}^{-1}. \tag{15}$$

Выражение для ξ получается из (15) заменой $c^{\text{вн}} y_\alpha$ и $c_\alpha^{\text{вн}} y_\alpha$ на $a_\alpha^{\text{п}}$ и $a_\alpha^{\text{вн}}$ и умножением на c_V / p, а для χ — заменой $c^{\text{вн}} y_\alpha$ на $(C^{\text{вн}} - c_V) y_\alpha$ и умножением на $1/p$, $p = \sum_\alpha p_\alpha$.

Заметим, что структура выражений для R_A и P отличается от обычно используемых соотношений наличием перекрестных членов с коэффициентами ν и ξ. Диагональная часть тензора давлений содержит, кроме того, член, пропорциональный теплоте химической реакции. Наличие указанных перекрестных членов следует из общего рассмотрения термодинамики необратимых процессов ([12], [13]), где, однако, соответствующие соотношения записываются лишь при выполнении условия $\Delta\bar{\mu} \ll 1$. Используя условие (9) и выражения для ν и ξ, легко показать, что эти коэффициенты, как это и должно быть, удовлетворяют соотношениям взаимности Онзатера, т.е. $\nu = -\xi$.

Отметим, что полученные выше выражения позволяют рассчитать все необходимые кинетические коэффициенты, если известны дифференциальные сечения рассеяния соответствующих упругих и неупругих процессов.

Институт геофизики
Уральского научного центра
Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
25 X 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] L. Monchick, K. S. Yun, E. A. Mason, J. Chem. Phys., 39, 654 (1963). [2] М. Я. Алиевский, В. М. Жданов, ЖЭТФ, 55, 221 (1968). [3] J. Ross, P. Mazur, J. Chem. Phys., 35, 19 (1961). [4] Г. Людвиг, Т. Хейль, В сборн. Проблемы механики, в. 4, ИЛ, 1963. [5] I. Prigogine, E. Xhrouet, Physica, 15, 913 (1949). [6] R. D. Present, J. Chem. Phys., 31, 747 (1959). [7] C. W. Pynn, J. Ross, J. Chem. Phys., 40, 2572 (1964). [8] B. Shizgal, M. Karplus, J. Chem. Phys., 52, 4262 (1970). [9] Б. В. Алексеев, ДАН, 182, 288 (1968), сборн. Численные методы в теории разреженных газов, Изд. АН СССР, 1969. [10] В. М. Жданов, П. П. Скачков, Изв. АН СССР, сер. Механика жидкостей и газов, № 3, 124 (1972). [11] И. Пригожин, Р. Дефэй, Химическая термодинамика, «Наука», Новосибирск, 1966. [12] С. де Гроот, П. Мазур, Неравновесная термодинамика, М., 1964. [13] Цянь Сюэ-сень, Физическая механика, М., 1965.