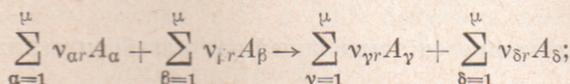


Б. В. АЛЕКСЕЕВ

К ТЕОРИИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В СМЕСЯХ  
ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ ГАЗОВ

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 15 III 1971)

Пусть в смеси газов, находящейся далеко от состояния детального химического равновесия, протекают  $l$  бимолекулярных реакций вида



$\nu_{\alpha r}, \nu_{\beta r}, \nu_{\gamma r}, \nu_{\delta r}$  — стехиометрические коэффициенты, принимающие значения 0; 1. Уравнение Больцмана может быть записано в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{\alpha}}{\partial t} + \mathbf{v}_{\alpha} \cdot \frac{\partial f_{\alpha}}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}_{\alpha} \cdot \frac{\partial f_{\alpha}}{\partial \mathbf{v}_{\alpha}} &= \left( \frac{\partial_e f_{\alpha}}{\partial t} \right)_{el} + \left( \frac{\partial_e f_{\alpha}}{\partial t} \right)_r, \\ \left( \frac{\partial_e f_{\alpha}}{\partial t} \right)_{el} &= \sum_{j=1}^{\mu} \iiint (f'_{\alpha} f'_j - f_{\alpha} f_j) g_{\alpha j} P_{\alpha j}^{\alpha j} b db d\epsilon d v_j, \\ \left( \frac{\partial_e f_{\alpha}}{\partial t} \right)_r &= \frac{1}{2} \sum_r \sum_{\beta \gamma \delta} \iiint \iiint (\xi'_{\gamma} f'_{\delta} - f_{\alpha} f_{\beta}) g_{\alpha \beta} P_{\alpha \beta}^{\gamma \delta} b \sin \theta db d\theta d\epsilon d\varphi d v_f, \\ \xi &= (m_{\alpha} m_{\beta} / m_{\gamma} m_{\delta})^{\frac{1}{2}}, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $P_{\alpha \beta}^{\gamma \delta}$  — плотность вероятности превращения молекул сортов  $\alpha$  и  $\beta$  в молекулы сортов  $\gamma, \delta$  в реакции, номер которой  $r$ . Пусть  $\epsilon_{el}$  и  $\epsilon_r$  — параметры, связанные с частотой упругих и неупругих соударений соответственно. Далее предполагаем, что  $\lambda = \epsilon_r / \epsilon_{el}$  — малый параметр, используемые обозначения стандартные (см., например, (1)).

Представим функцию распределения  $f_{\alpha}$  в виде  $f_{\alpha} = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k f_{\alpha}^{(k)}$ . Для системы инвариантов столкновений  $m_{\alpha}, m_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}, m_{\alpha} v_{\alpha}^2 / 2 + E_{\alpha}$  общее решение системы интегродифференциальных уравнений Больцмана может быть представлено в виде

$$\Phi_{\alpha} = -\mathbf{A} \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} - B_{\alpha} : \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v}_0 + n \sum_{j=1}^{\mu} \mathbf{C}_{\alpha}^{(j)} \cdot \mathbf{d}_j + t_{\alpha},$$

а соответствующие системы линейных интегральных уравнений первого приближения записываются так:

$$f_{\alpha}^{(0)} \left( \frac{5}{2} - W_{\alpha}^2 \right) \mathbf{V}_{\alpha} = \sum_j \iiint \iiint (A'_{\alpha} + A'_j - A_{\alpha} - A_j) f_{\alpha}^{(0)} f_j^{(0)} P_{\alpha j}^{\alpha j} g_{\alpha j} b db d\epsilon d v_j; \quad (2)$$

$$2f_{\alpha}^{(0)} W_{\alpha}^0 W_{\alpha} = - \sum_j \iiint \iiint (B'_{\alpha} + B'_j - B_{\alpha} - B_j) f_{\alpha}^{(0)} f_j^{(0)} P_{\alpha j}^{\alpha j} g_{\alpha j} b db d\epsilon d v_j; \quad (3)$$

$$\frac{1}{n_{\alpha}} f_{\alpha}^{(0)} (\delta_{\alpha h} - \delta_{\alpha k}) \mathbf{V}_{\alpha} = \sum_j \iiint \iiint (C_{\alpha}^{(h)'} + C_j^{(h)'} - C_{\alpha}^{(k)'} - C_j^{(k)'} -$$

$$- C_{\alpha}^{(h)} - C_j^{(h)} + C_{\alpha}^{(k)} + C_j^{(k)} f_{\alpha}^{(0)} f_j^{(0)} g_{\alpha j} b db d\varepsilon d\tau_j; \quad (4)$$

$$f_{\alpha}^{(0)} \left\{ \frac{K_{\alpha}^{(0)}}{n_{\alpha}} + \frac{1}{P} \left( 1 - \frac{2}{3} W_{\alpha}^2 \right) \sum_{i=1}^{\mu} m_i K_i^{(0)} \hat{U}_i \right\} - \\ - \frac{1}{2} \sum_r \sum_{\gamma \delta} \iiint \iiint (\xi_{\gamma} f_{\gamma}^{(0)'} f_{\delta}^{(0)'} - f_{\alpha}^{(0)} f_{\beta}^{(0)}) g_{\alpha \beta} P_{\alpha \gamma}^{\gamma \delta} b \sin \theta db d\theta d\varepsilon d\varphi d\tau_{\beta} = \\ = \sum_j \iiint (t'_{\alpha} + t'_j - t_{\alpha} - t_j) f_{\alpha}^{(0)} f_j^{(0)} P_{\alpha j}^{\alpha j} g_{\alpha j} b db d\varepsilon d\tau_j. \quad (5)$$

Уравнения (2) — (5) так же, как и уравнение Больцмана (1), получены в предположении, что выполнен принцип микроскопической обратимости

$$\xi P_{\alpha \beta}^{\gamma \delta} g_{\alpha \beta} b \sin \theta db d\theta d\varepsilon d\varphi d\tau_{\alpha} d\tau_{\beta} = P_{\gamma \delta}^{\alpha \beta} g'_{\gamma \delta} b' \sin \theta' db' d\theta' d\varepsilon' d\varphi' d\tau'_{\gamma} d\tau'_{\delta}. \quad (6)$$

Отказаться от использования условия (6) затруднительно, поскольку в этом случае потребовалась бы детальная информация о параметрах неупругого взаимодействия молекул. Предположим далее, что плотность вероятности упругого взаимодействия молекул зависит только от относительной скорости сталкивающихся молекул. Тогда явные выражения коэффициентов вязкости, диффузии, термодиффузии, теплопроводности останутся теми же, что и в нереагирующем газе, однако интегралы столкновений изменяются. Для модели упругого взаимодействия «твердые сферы» в реагирующем газе интегралы столкновений найдены в (2). Отметим, что для проверки совместности дополнительных условий к уравнениям (2), (4) и соответствующих систем линейных алгебраических уравнений не требуется явного представления интегралов столкновения через параметры соударения.

Модель неупругого взаимодействия молекул, необходимая для решения уравнения (5), должна удовлетворять весьма жестким условиям: во-первых, она должна правильно описывать основные черты физико-химической картины неупругого процесса, во-вторых, модель должна удовлетворять требованиям, вытекающим из существования принципа микроскопической обратимости (6). По-видимому, существует лишь одна физическая ситуация, когда принцип микроскопической обратимости в реагирующих системах может не рассматриваться, а именно, начальная стадия реакций (3, 4).

Воспользуемся разложением неизвестной функции  $t_{\alpha}$  в ряд по полиномам Сонина с индексом  $1/2$ :  $t_{\alpha} = \sum_{m=0}^{\zeta-1} t_{\alpha m} S_{1/2}^{(m)}(W_{\alpha}^2)$ . Тогда решение интегрального уравнения (5) сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений

$$\sum_{j=1}^{\mu} \sum_{m'=0}^{\zeta-1} \sum_l n_{\alpha} n_l \{ \delta_{\alpha j} [S_{1/2}^{(m)}(W_{\alpha}^2), S_{1/2}^{(m')}(W_{\alpha}^2)]_{\alpha l} + \\ + \delta_{jl} [S_{1/2}^{(m)}(W_{\alpha}^2), S_{1/2}^{(m')}(W_{\alpha}^2)]_{\alpha l} \} t_{jm'} = - R_{\alpha m}, \quad (7)$$

а дополнительные условия имеют вид

$$t_{\alpha 0} = 0, \quad \sum_{\alpha=1}^{\mu} n_{\alpha} t_{\alpha 1} = 0. \quad (8)$$

Рассмотрим следующую модель неупругого взаимодействия молекул: вероятность неупругого взаимодействия  $P_{\alpha \beta}^{\gamma \delta}$  равна постоянной величине  $P_{\alpha \beta}^{\gamma \delta}$ , когда трансляционная энергия относительного движения молекул вдоль

линии центров больше энергии активации  $E_{\alpha\beta}$ , в противоположном случае  $P_{\alpha\beta}^{\gamma\sigma}$  равна нулю. Для указанной модели взаимодействия расчеты выражений, приведенных в скобках, и правых частей уравнений (7) для произвольного приближения по полиномам Сонина получены в (2, 4).

Укажем требования (к сечениям неупругого взаимодействия молекул, а следовательно, и к модели неупругого столкновения), вытекающие

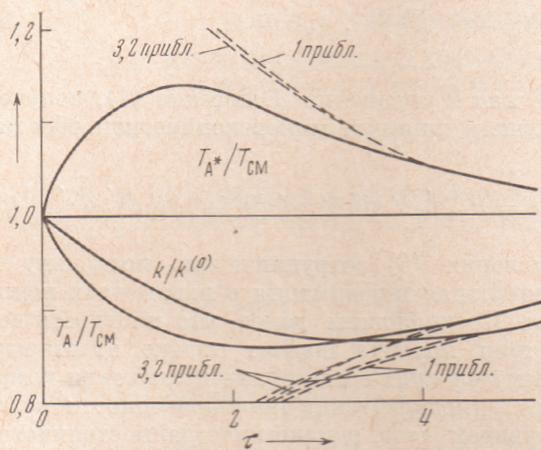


Рис. 1

из существования принципа микроскопической обратимости (6) и дополнительных условий (8) для любого приближения по полиномам Сонина. 1) Система линейных алгебраических уравнений первого приближения должна иметь только тривиальное решение, а системы всех алгебраических уравнений последующих приближений должны иметь равными нулю коэффициенты при  $t_{\alpha\beta}$ , а при остальных неизвестных — в первых  $\mu$  уравнениях. 2) Системы алгебраических уравнений второго и последующих приближений линейно зависимы. 3) В состоянии химического равновесия константы скоростей прямой и обратной реакций связаны через известную константу равновесия. 4) Выполнены законы сохранения массы, числа частиц, импульса, энергии. 5) Явные выражения для скоростей прямой и обратной реакций должны обладать инверсией относительно замены пары индексов  $\alpha, \beta$  и  $\gamma, \delta$ .

Пусть для определенности в газе протекают две бимолекулярные реакции



Тогда утверждается, что для любого приближения по полиномам Сонина перечисленные выше требования удовлетворяются при выполнении условия

$$P_{\alpha\beta}^{\gamma\delta} \sigma_{\alpha\beta}^2 m_{\alpha} m_{\beta} = P_{\gamma\delta}^{\alpha\beta} \sigma_{\gamma\delta}^2 m_{\gamma} m_{\delta}. \quad (9)$$

Для реакции возбуждения

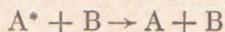


при естественных предположениях  $\sigma_{\alpha\beta}^2 = \sigma_{\gamma\delta}^2$ ,  $P_{\beta\alpha}^{\gamma\sigma} = P_{\gamma\delta}^{\alpha\beta}$ , условие (9) выродается в тождество. Пусть в смеси газов, состоящей из молекул  $A, B, A^*$ , начинает протекать реакция возбуждения описанного выше типа. Предполагаем релаксацию реагирующей смеси изотропной, а функции распределения компонентов в начальный момент времени — максвелловскими. Рассеяние образовавшихся в реакции частиц считаем изотропным\*. В этом случае интегрирование уравнения Больцмана сводится к решению задачи Коши. В процессе расчета для каждого момента времени удастся рассчитать температуру и концентрацию каждого из компонентов, а также температуру смеси, скорости прямой и обратной реакций, эффективную скорость реакции. С другой стороны, по гидродинамическим параметрам — концентрациям и температуре смеси — оказывается возможным с помощью

\* Использованные в расчетах некоторые другие индикатрисы рассеяния приводили к близким интегральным характеристикам.

развитого метода возмущений найти кинетические коэффициенты: температуры компонентов, скорости реакций, т. е. осуществить сравнение точного решения уравнения Больцмана с решением, построенным методом возмущений.

На рис. 1 приведены в зависимости от безразмерного времени  $\tau = t / [m_A^{1/2} / 4nc_{AA}^2 (\pi k T_0)^{1/2}]$  отношения температур компонентов  $T_A, T_{A^*}$  к температуре смеси  $T_{см}$ , скорости  $k^{(0)}$  реакции



к скорости  $k^{(0)}$ , вычисленной в предположении, что распределения по скоростям реагирующих молекул — максвелловские. Пунктирные линии относятся к расчету методом возмущений (три приближения). Точный численный расчет (осуществленный совместно с В. Р. Яновским) соответствует следующим параметрам  $\sigma_{AA}^2 / \sigma_{AB}^2 = 4/3$ ,  $m_B / m_A = 2$ ,  $E_{A^*B} = 5000$ , а  $E_{AB} = 8000$  кал/моль,  $T_0 = 2000^\circ \text{K}$ ,  $n_A = 0,2$ ,  $n_B = n_{A^*} = 0,4$ . Контроль за точностью численного расчета проводился с помощью соотношений  $n_B = \text{const} \sum_a n_a = 1$ . Ошибка за все время расчета не превышала

3%. Из результатов следует, что последовательные приближения по полиномам Сонины обладают хорошей сходимостью, а метод возмущений в рассматриваемом случае в течение всего времени эволюции системы приводил к результатам, которые могут считаться верхней границей эффекта.

Вычислительный центр  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
11 III 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Дж. Гиршфельдер, Ч. Кртисс, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, 1961. <sup>2</sup> Б. В. Алексеев, Численные методы в теории разреженных газов, М., 1969. <sup>3</sup> I. Prigogine, E. Xhrouet, Physica, 15, 913 (1949). <sup>4</sup> Б. В. Алексеев, Теоретич. и эксп. хим., 5, № 4, 541 (1969).