

УДК 533.6.011.8:533.72

## УРАВНЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ НЕОДНОРОДНЫХ ГАЗАХ

В. М. ЖДАНОВ, П. П. СКАЧКОВ

(Москва, Свердловск)

Развита схема рассмотрения неравновесных явлений в неоднородном газе с бимолекулярными химическими реакциями типа  $A + B \rightleftharpoons C + D$ , основанная на разложении функции распределения в ряд по неприводимым тензорным полиномам Эрмита от скорости молекул. Полученные результаты содержат как обычные уравнения гидродинамики химически реагирующего газа, так и соотношения, позволяющие определить все кинетические коэффициенты с поправками за счет химических столкновений. Проведены оценки поправок к константам скоростей реакций и коэффициентам переноса для некоторых простых случаев.

**1. Предварительное обсуждение.** Химические реакции в газах возмущают равновесные распределения по скоростям и внутренним состояниям молекул. Оценки величин этих возмущений и связанных с ним неравновесных поправок к константам скоростей реакций в изотермическом однородном газе делались в ряде работ [1-7], исходя из модифицированного кинетического уравнения Больцмана. Не меньший интерес представляет учет влияния «химических» столкновений на коэффициенты переноса в химически реагирующем неоднородном газе. Общая схема, позволяющая произвести такой учет с помощью метода Чепмена — Энскога [8], рассматривалась в работе Людвиг и Хейля [9]. В работах Б. В. Алексеева [10] обобщенный метод Энскога использовался для получения общих выражений для коэффициентов переноса в газовой смеси с бимолекулярными химическими реакциями. При этом были рассчитаны соответствующие «скобочные» выражения и «неупругие» интегралы столкновений для некоторых простых моделей реакций.

Ниже принят иной подход к рассмотрению неравновесных явлений в реагирующей смеси, основанный, как и в работах [11-13], на разложении функций распределения каждой из компонент в ряд по неприводимым тензорным полиномам Эрмита от скорости молекул (обобщенный метод Грэда).

В отличие от большинства работ [1, 2, 5, 6], где продукты реакции с самого начала предполагаются отсутствующими (что соответствует отказу от принципа микроскопической обратимости (см. [4])), здесь, как и в работах [3, 4], рассматривается общий случай учета всех компонент смеси. При этом вычисленные неравновесные добавки к константам скоростей реакции отличаются от величин, рассчитанных в [4]. Это связано с тем, что в [4] в силу искусственного предположения об одинаковой температуре компонент смеси игнорировался вклад от коэффициентов разложения при полиномах Сонина второй степени.

Оценки поправок к другим кинетическим коэффициентам показывают, что при использовании простой модели реакции, принятой в [2, 4], вклад химической составляющей, хотя и уменьшается с ростом величины  $E = \varepsilon^* / kT$  ( $\varepsilon^*$  — энергия активации реакции), может оказаться ощутимым для коэффициентов вязкости и теплопроводности уже при  $E \leq 4$ . Вместе с тем анализ смеси с одинаковыми массами и диаметрами столкновений молекул компонент показывает, что полное пренебрежение продуктами реакции в системе приводит иногда к заметному завышению поправок к коэффициентам переноса по сравнению со случаем, когда принцип микроскопической обратимости соблюдается точно. Для упомянутой смеси химическая часть коэффициентов баро- и термодиффузии отлична от нуля, в то время как классические «упругие» значения этих коэффициентов тождественно равны нулю.

**2. Разложение функции распределения.** Рассмотрим четырехкомпонентную газовую смесь, в которой происходит обратимая химическая реакция типа  $A + B \rightleftharpoons C + D$ . Состояние каждой компоненты описывается функцией распределения  $f_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{v}, E_\alpha, t)$ , где  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{v}$  — положение и скорость молекулы,  $t$  — время,  $E_\alpha$  — внутренняя энергия одного уровня молекулы сорта  $\alpha$ , отнесенная к общему началу для всех сортов.

Разложим  $f_\alpha$  в ряд по неприводимым тензорным полиномам Эрмита от скорости молекул [11-13]

$$f_\alpha = f_\alpha^{(0)} \sum_{m,n} \frac{(2m+1)!(m+n)!}{n!(m!)^2(2m+2n+1)!} a_\alpha^{mn} H_\alpha^{mn}(\xi_\alpha) \quad (2.1)$$

$$f_\alpha^{(0)} = \left(\frac{m_\alpha}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\xi_\alpha^2}{2}\right), \quad \xi_\alpha = \left(\frac{m_\alpha}{kT}\right)^{1/2} \mathbf{c}, \quad \mathbf{c} = \mathbf{v} - \mathbf{u}$$

Среднемассовая скорость смеси  $\mathbf{u}$  и температура  $T$  определены выражениями

$$\begin{aligned} \mathbf{u} &= \frac{1}{\rho} \sum_\alpha \rho_\alpha \mathbf{u}_\alpha, & T &= \frac{1}{n} \sum_\alpha n_\alpha T_\alpha \\ \mathbf{u}_\alpha &= \int \mathbf{v} f_\alpha d\mathbf{c}, & \frac{3}{2} kT_\alpha &= \int \frac{m_\alpha c^2}{2} f_\alpha d\mathbf{c} \\ \rho_\alpha &= m_\alpha n_\alpha, & \rho &= \sum_\alpha \rho_\alpha, & n &= \sum_\alpha n_\alpha \end{aligned} \quad (2.2)$$

Здесь  $m_\alpha$  — масса молекулы сорта  $\alpha$ ,  $n_\alpha$  — плотность,  $\alpha$  — компоненты смеси,  $k$  — постоянная Больцмана.

Коэффициенты разложения (2.1) находятся как средние от соответствующих полиномов

$$a_\alpha^{mn} = \int H_\alpha^{mn} f_\alpha d\mathbf{c}$$

Используя явные выражения для  $H_\alpha^{mn}$  [14], легко получить связь первых коэффициентов разложения с физическими параметрами смеси. В частности [11, 13]

$$\begin{aligned} a_{\alpha i}^{10} &= \left(\frac{m_\alpha}{kT}\right)^{1/2} w_{\alpha i}, & a_\alpha^{(01)} &= 3 \left(\frac{T_\alpha}{T} - 1\right), & a_{\alpha ik}^{20} &= \frac{\pi_{\alpha ik}}{P_\alpha} \\ a_{\alpha i}^{11} &= 2 \left(\frac{m_\alpha}{kT}\right)^{1/2} \frac{h_{\alpha i}}{p_\alpha} = 2 \left(\frac{m_\alpha}{kT}\right)^{1/2} \left(\frac{q_{\alpha i}}{p_\alpha} - \frac{5}{2} w_{\alpha i}\right) \end{aligned} \quad (2.3)$$

Здесь  $w_\alpha = \mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u}$  — диффузионная скорость  $\alpha$ -компоненты,  $\pi_{\alpha ik}$  и  $q_\alpha$  — тензор вязких напряжений и «поступательный» поток тепла молекул сорта  $\alpha$

$$\pi_{\alpha ik} = m_\alpha n_\alpha \int (c_i c_k - \frac{1}{3} c^2 \delta_{ik}) f_\alpha d\mathbf{c}, \quad q_\alpha = n_\alpha \int \frac{m_\alpha c^2}{2} \mathbf{c} f_\alpha d\mathbf{c} \quad (2.4)$$

Заметим, что наряду с  $q_\alpha$  существует еще поток тепла  $q_\alpha^*$ , определенный как

$$q_\alpha^* = n_\alpha \int E_\alpha \mathbf{c} f_\alpha d\mathbf{c} = n_\alpha E_\alpha w_\alpha \quad (2.5)$$

Ниже приближение к функции распределения  $f_\alpha$  выбирается в виде, соответствующем учету конечного числа полиномов или

$$\begin{aligned} f_\alpha &= f_\alpha^{(0)} \left[ 1 + \frac{1}{6} a_\alpha^{(01)} (\xi_\alpha^2 - 3) + \frac{1}{120} a_\alpha^{(02)} (\xi_\alpha^4 - 10\xi_\alpha^2 + 15) + \right. \\ &+ \left. \left(\frac{m_\alpha}{kT}\right)^{1/2} w_{\alpha i} \xi_{\alpha i} + \frac{\pi_{\alpha ik}}{p_\alpha} (\xi_{\alpha i} \xi_{\alpha k} - \frac{1}{3} \xi_\alpha^2 \delta_{ik}) + \frac{1}{5} \left(\frac{m_\alpha}{kT}\right)^{1/2} \frac{h_{\alpha i}}{p_\alpha} \xi_{\alpha i} (\xi_\alpha^2 - 5) \right] \end{aligned} \quad (2.6)$$

Если  $a_\alpha^{(01)} = a_\alpha^{(02)} = 0$ , разложение (2.6) соответствует известному приближению 13 моментов (см., например, [11]).

3. Уравнения переноса. При наличии химической реакции кинетическое уравнение для молекул сорта  $A$  имеет вид [3]

$$\frac{\partial n_A f_A}{\partial t} + (\mathbf{v}_A \nabla) n_A f_A = \sum_s J(f_A, f_s) + J_A^* \quad (3.1)$$

$$J(f_A, f_s) = \int n_A n_s (f_A' f_s' - f_A f_s) g_{AS} \sigma_{AS} d\Omega dv_s$$

$$J_A^* = \int (n_c n_D f_c' f_D' - n_A n_B f_A f_B) g_{AB} \sigma_{AB}^* d\Omega dv_B$$

Аналогичные уравнения записываются для других компонент. Здесь  $J(f_A, f_s)$  соответствует интегралу упругих столкновений с дифференциальным сечением рассеяния  $\sigma_{AS}$ , а  $J_A^*$  — химическому интегралу столкновений с сечением химической реакции  $\sigma_{AB}^*$ ,  $g_{AS} = |\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_S|$ ,  $\Omega$  — телесный угол рассеяния, штрихом обозначены величины после столкновения. При записи  $J_A^*$  предполагается выполненным соотношение симметрии между прямыми и обратными столкновениями [3]

$$g_{AB} \sigma_{AB}^* d\Omega dv_A dv_B = g_{CD} \sigma_{CD}^* d\Omega dv_C' dv_D' \quad (3.2)$$

Умножая кинетическое уравнение для молекул сорта  $\alpha$  на  $N_\alpha^{m_n}$  и интегрируя по скоростям, приходим к бесконечной системе нелинейных дифференциальных уравнений для коэффициентов  $a_\alpha^{m_n}$ . Приближение (2.6) делает эту систему замкнутой. Уравнения для коэффициентов  $a_\alpha^{(00)}$ ,  $a_\alpha^{(10)}$  и  $a_\alpha^{(01)}$  (последние два просуммированные по  $\alpha$ ) образуют систему уравнений гидродинамики химически реагирующей смеси

$$\frac{dn_\alpha}{dt} + n_\alpha \operatorname{div} \mathbf{u} + \operatorname{div} n_\alpha \mathbf{w}_\alpha = R_\alpha^* \quad (3.3)$$

$$\rho \frac{du_i}{dt} + \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_k} \pi_{ik} = 0 \quad (3.4)$$

$$\frac{dn \langle E \rangle}{dt} + \frac{5}{3} n \langle E \rangle \operatorname{div} \mathbf{u} + \operatorname{div} \mathbf{q} + \pi_{ik} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} = Q \quad (3.5)$$

Здесь  $\langle E \rangle = 3/2 kT$ , а  $p$ ,  $\pi_{ik}$  и  $\mathbf{q}$  определены суммированием соответствующих парциальных величин. (При записи (3.3) — (3.5) используется сокращение  $d/dt = \partial/\partial t + u_k \partial/\partial x_k$ .) Выражения для  $R_\alpha^*$  удобно представить в виде

$$R_A^* = n_c n_D k_r - n_A n_B k_f, \quad R_B^* = -R_C^* = -R_D^* = R_A^* \quad (3.6)$$

где  $k_f$  и  $k_r$  — константы скорости прямой и обратной реакции

$$k_f = \int f_A f_B g_{AB} \sigma_{AB}^* d\Omega dv_A dv_B, \quad k_r = \int f_C' f_D' g_{AB} \sigma_{AB}^* d\Omega dv_A dv_B \quad (37)$$

Используя (2.6), запишем  $R_A^*$  в виде

$$R_A^* = -n_A n_B (k_f^{(0)} + k_f^{(1)}) + n_c n_D (k_r^{(0)} + k_r^{(1)}) \quad (3.8)$$

где  $k_f^{(0)}$  и  $k_r^{(0)}$  определены на равновесной функции распределения  $f_\alpha^{(0)}$ ,

а для  $k_f^{(1)}$  и  $k_r^{(1)}$  в пренебрежении членами, квадратичными по коэффициентам разложения (2.6), имеем

$$\begin{aligned} k_f^{(1)} &= \int f_A^{(0)} f_B^{(0)} (\Phi_A + \Phi_B) g_{AB} \sigma_{AB}^* d\Omega dv_A dv_B \\ k_r^{(1)} &= \int f_c^{(0)} f_D^{(0)} (\Phi_c' + \Phi_D') g_{AB} \sigma_{AB}^* d\Omega dv_A dv_B \\ \Phi_\alpha &= {}^1/6 a_\alpha^{(01)} H_\alpha^{(01)} + {}^1/120 a_\alpha^{(02)} H_\alpha^{(02)} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Вычисление  $k_f^{(1)}$  и  $k_r^{(1)}$  связано, таким образом, с определением коэффициентов  $a_\alpha^{(01)}$  и  $a_\alpha^{(02)}$ .

Смысл величины  $Q$  выясняется, если составить уравнение для  $n\langle E^* \rangle = \sum_\alpha n_\alpha E_\alpha$ . Умножая (3.3) на  $E_\alpha$  и суммируя по  $\alpha$ , находим

$$\frac{dn\langle E^* \rangle}{dt} + n\langle E^* \rangle \operatorname{div} \mathbf{u} + \operatorname{div} \mathbf{q}^* = \sum_\alpha E_\alpha R_\alpha^* \quad (3.10)$$

Сложенные вместе (3.5) и (3.10) дают уравнение сохранения полной энергии смеси, откуда следует:

$$Q = - \sum_\alpha E_\alpha R_\alpha^* = R_A^* \Delta E \quad (\Delta E = E_c + E_D - E_A - E_B)$$

Заметим, что иногда вместо (3.5) удобнее использовать уравнение для температуры, которое с учетом уравнения неразрывности для смеси записывается в виде

$$\frac{3}{2} nk \frac{dT}{dt} + p \operatorname{div} \mathbf{u} + \operatorname{div} \mathbf{q} + \pi_{ik} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} - \frac{3}{2} kT \operatorname{div} \sum_\alpha n_\alpha \mathbf{w}_\alpha = R_A^* \Delta E \quad (3.11)$$

Для определения  $\mathbf{w}_\alpha$ ,  $\pi_{ik}$  и  $\mathbf{q}$  необходимо составить уравнения переноса для полиномов  $H_\alpha^{10}$ ,  $H_\alpha^{20}$  и  $H_\alpha^{11}$ . При учете лишь упругих столкновений молекул соответствующие уравнения рассматривались в [11]. Левые части их сохраняют свой вид и при наличии химической реакции, в правых частях появляются дополнительные интегралы, связанные с  $J_\alpha^*$ . Как и в [11], уравнения переноса могут быть заметно упрощены, если выполнены условия

$$\lambda \ll L, \quad \tau \gg \tau_L \quad (3.12)$$

где  $L$  и  $\tau_L$  — характерные линейный и временной масштабы изменения макроскопических параметров смеси,  $\lambda$  и  $\tau$  — эффективные длина и время свободного пробега молекул.

Пренебрегая производными по времени от величины  $\rho_\alpha \mathbf{w}_\alpha$ ,  $\pi_{\alpha ik}$  и  $\mathbf{h}_\alpha$  и нелинейными членами (включая дивергенции потоков<sup>1</sup>) по сравнению с правыми частями, имеем

$$\frac{\partial p_\alpha}{\partial x_i} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \left( \frac{\partial \pi_{\alpha ik}}{\partial x_k} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \frac{\partial \pi_{ik}}{\partial x_k} \right) = (m_\alpha kT)^{1/2} G_{\alpha i}^{10} \quad (3.13)$$

$$2p_\alpha \varepsilon_{ik} = kT G_{\alpha ik}^{20} \quad (3.14)$$

$$5 \left( \frac{p_\alpha}{T} \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} = (m_\alpha kT)^{1/2} G_{\alpha i}^{11} \quad (3.15)$$

<sup>1</sup> В левой части уравнений (3.13) оставлены члены  $\sim d\pi_{\alpha ik} / dx_k$ , описывающие влияние «вязкого переноса импульса» на диффузию компонент (см. [11]).

Здесь

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) - \frac{1}{3} \delta_{ik} \frac{\partial u_l}{\partial x_l}$$

$$G_{\alpha}^{mn} = R_{\alpha}^{mn} + (R_{\alpha}^*)^{mn}$$

$$R_A^{mn} = \sum_s \int [H_A^{mn}(\xi_A') - H_A^{mn}(\xi_A)] n_A n_s f_A f_s g_{As} \sigma_{As} d\Omega dv_A dv_s$$

$$(R_A^*)^{mn} = \int H_A^{mn}(\xi_A) (n_C n_D f_C' f_D' - n_A n_B f_A f_B) g_{AB} \sigma_{AB}^* d\Omega dv_A dv_B$$

с аналогичными выражениями для других компонент.

Уравнения для  $a_{\alpha}^{(01)}$  и  $a_{\alpha}^{(02)}$  получим, составляя уравнения переноса для  $H_{\alpha}^{(01)}$  и  $H_{\alpha}^{(02)}$

$$\frac{d}{dt} n_{\alpha} a_{\alpha}^{(01)} + n_{\alpha} a_{\alpha}^{(01)} \operatorname{div} \mathbf{u} + \frac{2}{3} \frac{n_{\alpha}}{n} (3 + a_{\alpha}^{(01)}) R_A^* \Delta \varepsilon = G_{\alpha}^{(01)}$$

$$\frac{d}{dt} n_{\alpha} a_{\alpha}^{(02)} + n_{\alpha} a_{\alpha}^{(02)} \operatorname{div} \mathbf{u} + \frac{4}{3} \frac{n_{\alpha}}{n} (5a_{\alpha}^{(01)} + a_{\alpha}^{(02)}) R_A^* \Delta \varepsilon = G_{\alpha}^{(02)}$$

(3.16)

(Члены с  $\Delta \varepsilon = \Delta E / kT$  появляются здесь после исключения  $dT / dt$  с помощью (3.11).) Как и в (3.13) — (3.15), в левых частях (3.16) опущены все нелинейные члены. Однако в отличие от предыдущих уравнений в них отсутствуют члены, линейные по градиентам термодинамических величин. Их роль, как легко убедиться, выполняют величины  $(R_{\alpha}^*)_0^{(01)}$  и  $(R_{\alpha}^*)_0^{(02)}$ , вычисляемые на равновесной функции распределения  $f_{\alpha}^{(0)}$ . Анализ показывает, что в этом случае пренебрежение нелинейными членами требует наряду с (3.12) выполнения условия

$$(\lambda / L) (\lambda^* / L) \ll 1$$

означающего, что характерная «ширина» зоны химической релаксации в газе  $\lambda^* \sim v_i \tau^*$  не должна заметно превышать масштаб неоднородности смеси ( $v_i = (8kT / \pi m)^{1/2}$ ),  $r^* \sim [nk_i^{(0)-1}]$ .

Вычисление  $G_{\alpha}^{mn}$  с использованием (2.6) при учете лишь линейных по коэффициентам разложения членов приводит к результатам

$$(m_{\alpha} kT)^{1/2} G_{\alpha i}^{10} = \sum_{\beta} B_{\alpha\beta}^{(1)} (w_{\alpha i} - w_{\beta i}) + \sum_{\beta} B_{\alpha\beta}^{(2)} \left( \frac{h_{\alpha i}}{m_{\alpha} p_{\alpha}} - \frac{h_{\beta i}}{m_{\beta} p_{\beta}} \right) + \sum_{\beta} \left( C_{\alpha\beta}^{(1)} w_{\beta i} + C_{\alpha\beta}^{(2)} \frac{h_{\beta i}}{m_{\beta} p_{\beta}} \right)$$

$$G_{\alpha i k}^{20} = \sum_{\beta} \left( B_{\alpha\beta}^{(3)} \frac{\pi_{\alpha i k}}{p_{\alpha}} + B_{\alpha\beta}^{(4)} \frac{\pi_{\beta i k}}{p_{\beta}} \right) + \sum_{\beta} C_{\alpha\beta}^{(3)} \frac{\pi_{\beta i k}}{p_{\beta}}$$

$$\frac{1}{2} (m_{\alpha} kT)^{1/2} G_{\alpha i}^{11} = \sum_{\beta} \left( B_{\alpha\beta}^{(5)} \frac{h_{\alpha i}}{p_{\alpha}} + B_{\alpha\beta}^{(6)} \frac{h_{\beta i}}{p_{\beta}} \right) + \frac{5}{2} \sum_{\beta} \frac{B_{\alpha\beta}^{(2)}}{m_{\alpha}} (w_{\alpha i} - w_{\beta i}) + \sum_{\beta} \left( C_{\alpha\beta}^{(4)} \frac{h_{\beta i}}{p_{\beta}} + \frac{5}{2} \frac{C_{\alpha\beta}^{(2)}}{m_{\alpha}} w_{\beta i} \right)$$

(3.19)

$$\begin{aligned}
 G_{\alpha}^{(01)} &= (R_{\alpha}^*)^{(01)} + \sum_{\beta} \frac{2B_{\alpha\beta}}{m_{\alpha} + m_{\beta}} (a_{\alpha}^{(01)} - a_{\beta}^{(01)}) + \\
 &+ \sum_{\beta} \frac{B_{\alpha\beta}^{(2)}}{m_{\alpha} + m_{\beta}} \left( \frac{a_{\alpha}^{(02)}}{m_{\alpha}} - \frac{a_{\beta}^{(02)}}{m_{\beta}} \right) \\
 G_{\alpha_j}^{(02)} &= (R_{\alpha}^*)^{(02)} + \sum_{\beta} \frac{20}{m_{\alpha}} \frac{B_{\alpha\beta}^{(2)}}{m_{\alpha} + m_{\beta}} (a_{\alpha}^{(01)} - a_{\beta}^{(01)}) + \\
 &+ \sum_{\beta} (B_{\alpha\beta}^{(7)} a_{\alpha}^{(02)} + B_{\alpha\beta}^{(8)} a_{\beta}^{(02)})
 \end{aligned} \tag{3.20}$$

Коэффициенты  $B_{\alpha\beta}^{(n)}$  для  $n = 1 \div 6$  вычислены в работе [11] и записываются в виде линейных комбинаций известных интегралов Чепмена — Кацлинга  $\Omega_{\alpha\beta}^{lr}$

$$\Omega_{\alpha\beta}^{lr} = \left( \frac{2\pi kT}{\mu_{\alpha\beta}} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \gamma^{2r+3} e^{-\gamma^2} (1 - \cos^l \chi) \sigma_{\alpha\beta} \sin \chi d\chi d\gamma \tag{3.21}$$

где  $\gamma = (\mu_{\alpha\beta} / 2kT)^{1/2} g_{\alpha\beta}$ ;  $\chi$  — угол рассеяния в системе центра масс;  $\mu_{\alpha\beta}$  — приведенная масса молекул  $\alpha$  и  $\beta$ . Для  $B_{\alpha\beta}^{(7)}$  и  $B_{\alpha\beta}^{(8)}$  имеем

$$\begin{aligned}
 B_{\alpha\beta}^{(7)} &= -\frac{32}{15} n_{\alpha} n_{\beta} \frac{\mu_{\alpha\beta}^2}{(m_{\alpha} + m_{\beta})^2} \left[ 4\Omega_{\alpha\beta}^{22} + \left( 10 \frac{m_{\alpha}}{m_{\beta}} + 25 \frac{m_{\beta}}{m_{\alpha}} \right) \Omega_{\alpha\beta}^{14} + \right. \\
 &\left. + \frac{m_{\beta}}{m_{\alpha}} (4\Omega_{\alpha\beta}^{13} - 20\Omega_{\alpha\beta}^{12}) \right]
 \end{aligned} \tag{3.22}$$

$$B_{\alpha\beta}^{(8)} = -\frac{32}{15} n_{\alpha} n_{\beta} \frac{\mu_{\alpha\beta}^2}{(m_{\alpha} + m_{\beta})^2} [4\Omega_{\alpha\beta}^{22} - 35\Omega_{\alpha\beta}^{14} - (4\Omega_{\alpha\beta}^{13} - 20\Omega_{\alpha\beta}^{12})]$$

Для  $(R_{\alpha}^*)^{(01)}$  и  $(R_{\alpha}^*)^{(02)}$  ниже приводятся выражения, вычисленные в нулевом приближении ( $f_{\alpha} = f_{\alpha}^{(0)}$ )

$$m_A (R_A^*)_0^{(01)} = m_B (R_B^*)_0^{(01)} = -3C_{AB}^{(4)} [1 - \exp(-\Delta\mu/kT)] \tag{3.23}$$

$$m_A^2 (R_A^*)_0^{(02)} = m_B^2 (R_B^*)_0^{(02)} = -15C_{AB}^{(2)} [1 - \exp(-\Delta\mu/kT)]$$

Здесь использовано соотношение [3]

$$n_C n_D f_C^{(0)} f_D^{(0)} = n_A n_B f_A^{(0)} f_B^{(0)} \exp(-\Delta\mu/kT)$$

где  $\Delta\mu = \mu_A + \mu_B - \mu_C - \mu_D$  ( $\mu_s$  — химический потенциал  $s$ -компоненты). Выражения для  $(R_C^*)_0^{m'n}$  и  $(R_D^*)_0^{m'n}$  получаются из (3.23) заменой индексов  $A$  и  $B$  на  $C$  и  $D$ .

Коэффициенты  $C_{\alpha\beta}^{(n)}$  записываются в виде линейных комбинаций интегралов

$$\Lambda^{\tau sl} = \left( \frac{2\pi kT}{\mu_{AB}} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \gamma^{\tau+3} \zeta^s \cos^l \chi \gamma^3 e^{-\gamma^2} \sigma_{AB}^* \sin \chi d\chi d\gamma \quad (\zeta^2 = \gamma^2 - \Delta\epsilon)$$

Прямой расчет по (3.7) с учетом (3.2) дает

$$k_f^{(0)} = 8\Lambda^{(000)}, \quad k_r^{(0)} = (\mu_{CD}/\mu_{AB})^{3/2} k_f^{(0)} \exp(\Delta\epsilon) \tag{3.24}$$

<sup>1</sup> Для реакции  $A + B \rightleftharpoons C + D$   $\Delta\mu$  совпадает с определением «химического сродства» реакции [15].

поэтому  $C_{\alpha\beta}^{(n)}$  удобно представить с помощью  $k_f^{(0)}$ ,  $k_r^{(0)}$  и безразмерных отношений  $A^{rs1} = \Lambda^{rs1} / \Lambda^{(000)}$ . В приложении приводятся соответствующие выражения для  $C_{AA}^{(n)}$ ,  $C_{BA}^{(n)}$ ,  $C_{CA}^{(n)}$  и  $C_{DA}^{(n)}$ . Коэффициенты  $C_{RB}^{(n)}$  ( $R = A, B, C, D$ ) следуют из них при одновременной перемене индексов  $A \leftrightarrow B$ ,  $C \leftrightarrow D$ , а  $C_{RC}^{(n)}$  и  $C_{RD}^{(n)}$  получаются из двух предыдущих групп коэффициентов переменной индексов  $A \leftrightarrow C$ ,  $B \leftrightarrow D$  заменой  $k_f^{(0)}$  на  $k_r^{(0)}$  и перестановкой  $r$  и  $s$  в выражениях для  $A^{rs1}$ .

4. Неравновесные поправки к константам скоростей реакций. Вычисление  $k_f^{(1)}$  и  $k_r^{(1)}$  производится на основании (3.9). В частности, для  $k_f^{(1)}$  имеем

$$n_A n_B k_f^{(1)} = \frac{1}{2} C_{AB}^{(1)} \left( \frac{a_A^{(01)}}{m_A} + \frac{a_B^{(01)}}{m_B} \right) + \frac{1}{8} C_{AB}^{(2)} \left( \frac{a_A^{(02)}}{m_A^2} + \frac{a_B^{(02)}}{m_B^2} \right) \quad (4.1)$$

(Выражение для  $k_r^{(1)}$  следует из (4.1) при замене индексов  $A \leftrightarrow C$ ,  $B \leftrightarrow D$ .)

Для определения  $a_\alpha^{(0,1)}$  и  $a_\alpha^{(0,2)}$  используются уравнения (3.16). Коэффициенты при  $n_\alpha a_\alpha^{(01)}$  и  $n_\alpha a_\alpha^{(02)}$  в выражениях для  $G_\alpha^{(01)}$  и  $G_\alpha^{(02)}$  (3.18) для молекул с не сильно различающимися массами имеют порядок обратного времени между столкновениями  $\alpha$ - и  $\beta$ -молекул ( $\tau_{\alpha\beta}^{-1} = 16/3 n_\beta \Omega_{\alpha\beta}^{11}$ ). Тогда в соответствии с условием (3.12) первые два члена в левых частях уравнений (3.16) могут быть опущены. Заметим, что пренебрежение ими может оказаться недействительным, если  $m_\beta \gg m_\alpha$ , поскольку в этом случае соответствующие коэффициенты в правых частях имеют порядок  $\left( \frac{m_\alpha}{m_\beta} \tau_{\alpha\beta}^{-1} \right)$

и условие (3.12) может быть нарушено<sup>1</sup>.

Отвлекаясь от этого случая, представим уравнения для  $a_A^{01}$  и  $a^{(02)}$  в виде:

$$\begin{aligned} \sum_s \frac{2B_{As}^{(1)}}{m_A + m_s} (a_A^{(01)} - a_s^{(02)}) + \sum_s \frac{B_{As}^{(2)}}{m_A + m_s} \left( \frac{a_A^{(02)}}{m_A} - \frac{a_s^{(02)}}{m_s} \right) = \\ = \left( \frac{3C_{AB}^{(1)}}{m_A} - 2n_A n_B k_f^{(0)} \frac{n_A}{n} \Delta \varepsilon \right) [1 - \exp(-\Delta\mu/kT)] \\ \sum_s (B_{As}^{(7)} a_A^{(02)} + B_{As}^{(8)} a_s^{(02)}) + \sum_s \frac{20}{m_A} \frac{B_{As}^{(2)}}{m_A + m_s} (a_A^{(01)} - a_s^{(01)}) = \\ = \frac{15C_{AB}^{(2)}}{m_A^2} [1 - \exp(-\Delta\mu/kT)] \end{aligned} \quad (4.2)$$

Аналогичные уравнения записываются для других компонент. Отметим, что члены с теплотой химической реакции оставлены лишь в (4.2), где они имеют один порядок с  $(R_A^*)^{(01)}$ , и опущены в коэффициентах при  $a_A^{(01)}$  и  $a_A^{(02)}$ , где они предполагаются малыми по сравнению с вкладом от упругих столкновений.

<sup>1</sup> Это обстоятельство объясняет, по-видимому, неприменимость обычного разложения по полиномам (в рамках метода Чепмена — Энскога [1-4]) для вычисления  $k_f^{(1)}/k_f^{(0)}$  в случае «лорентцевского» газа, что было впервые отмечено в работе [16].

Решение системы (4.2), (4.3) с учетом дополнительного условия  $\sum_s n_s a_s^{(01)} = 0$  записывается с помощью громоздких определителей. Вид их несколько упрощается для «максвелловских» молекул, когда  $B_{As}^{(2)} = 0$ , и уравнения для  $a_s^{(01)}$  и  $a_s^{(02)}$  решаются отдельно.

Для численных оценок воспользуемся моделью реакции, в которой взаимодействие молекул описывается столкновениями твердых упругих шариков с диаметрами  $d_A$  и  $d_B$ , причем реакция имеет место, если относительная энергия молекул вдоль линии центров превышает энергию активации  $\epsilon^*$ . Для этой модели [2]

$$\sigma_{AB}^* = \begin{cases} 0 & \epsilon < \epsilon^* \\ \frac{1}{4} d_{AB}^2 (1 - \epsilon/\epsilon^*) & \epsilon \geq \epsilon^* \end{cases} \quad (4.4)$$

где

$$\epsilon = \frac{1}{2} \mu_{AB} g_{AB}^2, \quad d_{AB} = \frac{1}{2} (d_A + d_B)$$

Тогда

$$\begin{aligned} C_{AB}^{(2)} &= \frac{1}{3} n_A n_B \mu_{AB}^2 k_f^{(0)} (2E + 1) \\ C_{BA}^{(2)} &= \frac{4}{15} n_A n_B \mu_{AB}^2 k_f^{(0)} (E^2 - E - \frac{1}{4}) \\ k_f^{(0)} &= \pi d_{AB}^2 \left( \frac{8kT}{\pi \mu_{AB}} \right)^{1/2} e^{-E}, \quad E = \epsilon^*/kT \end{aligned} \quad (4.5)$$

При вычислении коэффициентов в левых частях (4.2), (4.3) необходимо иметь в виду, что для  $A-B$  и  $C-D$ -взаимодействий число упругих столкновений выше порога реакции уменьшается; так что при  $\epsilon \geq \epsilon^*$  вместо  $\sigma_{\alpha\beta}$  в интегралах (3.21) должна формально использоваться величина  $\sigma_{\alpha\beta} - \sigma_{\alpha\beta}^*$ . Однако, если относительное число неупругих столкновений в газе мало, влиянием этого различия при вычислении  $a_s^{(01)}$  и  $a_s^{(02)}$  можно пренебречь, поскольку учет его (так же как и использование  $(R_A^*)_0^{mn}$  вместо  $(R_A^*)^{mn}$ ) дает поправки лишь второго порядка малости.

Для оценки вклада  $a_s^{(01)}$  и  $a_s^{(02)}$  в  $k_f^{(1)}$  рассмотрим частный случай, когда  $m_s = m$ ,  $d_s = d$  для всех  $s$ . Используя для упругих столкновений модель твердых шариков, имеем

$$\begin{aligned} B_{AS}^{(4)} &= -\frac{4}{3} n_A n_S (\pi kT m)^{1/2} d^2, & B_{AS}^{(2)} &= \frac{1}{10} m B_{AS}^{(1)} \\ B_{AS}^{(7)} &= \frac{62}{15} n_A n_S \left( \frac{\pi kT}{m} \right)^{1/2} d^2, & B_{AS}^{(8)} &= -2 n_A n_S \left( \frac{\pi kT}{m} \right)^{1/2} d^2 \end{aligned}$$

Простые вычисления<sup>1</sup> (для  $\Delta E = 0$ ) приводят к результатам

$$n_A a_A^{(01)} = n_B a_B^{(01)} = -\frac{3}{4} n_A n_B (2E + 1) e^{-E} [1 - \exp(-\Delta\mu/kT)] \quad (4.6)$$

$$n_A a_A^{(02)} = n_B a_B^{(02)} = -\frac{30}{31} n_A n_B \left( E^2 - 2E - \frac{3}{4} \right) e^{-E} [1 - \exp(-\Delta\mu/kT)]$$

$$\begin{aligned} k_f^{(1)}/k_f^{(0)} &= -\frac{1}{16} [(2E + 1)^2 + \frac{4}{31} (E^2 - E - \frac{1}{4}) (E^2 - 2E - \frac{3}{4})] \times \\ &\times \frac{n_A - n_B}{n} e^{-E} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta\mu}{kT}\right) \right] \end{aligned} \quad (4.7)$$

<sup>1</sup> При расчете пренебрегается вкладом от  $B_{AS}^{(2)}$  в уравнениях (4.2) из-за его малости.



Для сравнения заметим, что соответствующее выражение для  $k_f^{(1)}/k_f^{(0)}$ , полученное в [4], может быть представлено в виде

$$k_f^{(1)}/k_f^{(0)} = -\frac{1}{124} \left( E^2 - E - \frac{1}{4} \right)^2 e^{-E} \frac{n_A + n_B}{n} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\Delta\mu}{kT} \right) \right] \quad (4.8)$$

Различие в (4.7) и (4.8) связано с тем, что в [4] игнорировался вклад в  $k_f^{(1)}$  от коэффициентов  $a^{(0)}$ . Поскольку  $a^{(0)} = 3(T_s - T)/T$ , это соответствовало предположению об одинаковой поступательной температуре компонент смеси. Между тем химическая реакция неизбежно вызывает появление разности температур ( $a^{(0)} \neq 0$ ), что в свою очередь сказывается на величинах  $k_f^{(1)}$ . Так, для  $E = 5$  при  $n_c, n_D \rightarrow 0$  ( $\Delta\mu/kT \rightarrow \infty$ ) расчет по (4.7) дает  $k_f^{(1)}/k_f^{(0)} = 0.056$ , а по (4.8)  $k_f^{(1)}/k_f^{(0)} = 0.021$ . Детальные расчеты для случаев произвольного отношения масс и диаметров молекул, а также при  $\Delta E \neq 0$  показывают, что пренебрежение вкладом  $a^{(0)}$  может вносить еще большие ошибки.

**5. Коэффициенты переноса.** Уравнения (3.13) — (3.15) с учетом выражений (3.17) — (3.19) описывают диффузию, вязкость и перенос тепла в химически реагирующей газовой смеси. Удобно представить их в виде

$$\begin{aligned} & - \left( \frac{\partial p_\alpha}{\partial x_i} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} \right) - \left( \frac{\partial \pi_{\alpha ik}}{\partial x_k} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \frac{\partial \pi_{ik}}{\partial x_k} \right) = \\ & = \sum_{\beta} \frac{n_\alpha n_\beta kT}{n [D_{\alpha\beta}]_1} [w_{\alpha i} - (1 - \gamma_{\alpha\beta}^*) w_{\beta i}] + \sum_{\beta} \left[ \zeta_{\alpha\beta} \frac{h_{\alpha i}}{m_\alpha n_\alpha} - (\zeta_{\alpha\beta} - \zeta_{\alpha\beta}^*) \frac{h_{\beta i}}{m_\beta n_\beta} \right] \end{aligned} \quad (5.1)$$

$$- 2y_\alpha \varepsilon_{ik} = \sum_{\beta} a_{\alpha\beta}' \frac{\pi_{\beta ik}}{y_\beta} \quad (5.2)$$

$$- y_\alpha \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{T}{p} \sum_{\beta} \frac{kT}{m_\alpha} [\zeta_{\alpha\beta} w_{\alpha i} - (\zeta_{\alpha\beta} - \zeta_{\alpha\beta}^*) w_{\beta i}] = \sum_{\beta} b_{\alpha\beta}' \frac{h_{\beta i}}{y_\beta} \quad (5.3)$$

Здесь  $y_\alpha = n_\alpha/n$ ,  $[D_{\alpha\beta}]_1$  — первое приближение к коэффициенту взаимной диффузии  $\alpha$ - и  $\beta$ -молекул в методе Чепмена — Энскога [8]

$$a_{\alpha\beta}' = a_{\alpha\beta} + a_{\alpha\beta}^*, \quad b_{\alpha\beta}' = b_{\alpha\beta} + b_{\alpha\beta}^* \quad (5.4)$$

Выражения для коэффициентов  $a_{\alpha\beta}$ ,  $b_{\alpha\beta}$  и  $\zeta_{\alpha\beta}$  приводятся в [11], а для коэффициентов  $a_{\alpha\beta}^*$ ,  $b_{\alpha\beta}^*$ ,  $\gamma_{\alpha\beta}^*$  и  $\zeta_{\alpha\beta}^*$ , связанных с вкладом химических столкновений, имеем

$$\begin{aligned} \gamma_{\alpha\beta}^* &= {}^3/_{16} C_{\alpha\beta}^{(1)} / \mu_{\alpha\beta} n_\alpha n_\beta \Omega_{\alpha\beta}^{11}, \quad \zeta_{\alpha\beta}^* = -C_{\alpha\beta}^{(2)} / kT \\ a_{\alpha\beta}^* &= -C_{\alpha\beta}^{(3)} / p^2, \quad b_{\alpha\beta}^* = -\frac{2}{5} \frac{T}{p^2} C_{\alpha\beta}^{(4)} \end{aligned} \quad (5.5)$$

Разрешая (5.2) и (5.3), находим

$$\pi_{\alpha ik} = -2\eta_\alpha \varepsilon_{ik} \quad (5.6)$$

$$h_{\alpha i} = -\lambda_\alpha \frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{T}{p} \sum_{\delta=1}^N \sum_{\nu=1}^N \frac{kT}{m_\delta} y_\alpha \frac{|b'|_{\delta\alpha}}{|b'|} [\zeta_{\delta\nu} (w_{\delta i} - w_{\nu i}) + \zeta_{\delta\nu}^* w_{\nu i}] \quad (5.7)$$

$$\eta_\alpha = y_\alpha \sum_{\beta=1}^N \frac{y_\beta |a'|_{\beta\alpha}}{|a'|}, \quad \lambda_\alpha = y_\alpha \sum_{\delta=1}^N \frac{y_\delta |b'|_{\delta\alpha}}{|b'|} \quad (5.8)$$

Здесь  $|A|$  и  $|A|_{\rho\alpha}$  — соответственно определитель системы уравнений и алгебраическое дополнение элемента  $\rho\alpha$  определителя.

Суммируя (5.6) по  $\alpha$ , приходим к обычному выражению для тензора вязких напряжений с коэффициентом вязкости смеси  $\eta = \sum_{\alpha} \eta_{\alpha}$ . Для полного потока тепла в смеси имеем

$$\mathbf{q}' = \mathbf{q} + \mathbf{q}^* = -\lambda \nabla T + \sum_{\alpha} (^{5/2}kT + E_{\alpha}) n_{\alpha} \mathbf{w}_{\alpha} - \quad (5.9)$$

$$- \frac{kT^2}{\rho} \sum_{\alpha=1} \sum_{\delta=1} \sum_{\nu=1} \frac{y_{\delta} |b'|_{\delta\alpha}}{m_{\delta} |b'|} [\zeta_{\delta\nu} w_{\delta} - (\zeta_{\delta\nu} - \zeta_{\delta\nu}^*) w_{\nu}]$$

где  $\lambda = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}$  — коэффициент теплопроводности смеси. Подставляя (5.7)

в (5.1), приходим к системе уравнений диффузии

$$\sum_{\beta} \frac{n_{\alpha} n_{\beta} kT}{n [D_{\alpha\beta}]_1} [w_{\alpha i} - (1 - \gamma_{\alpha\beta}^*) w_{\beta i}] = - \left( \frac{\partial p_{\alpha}}{\partial x_i} - \frac{\rho_{\alpha}}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} \right) -$$

$$- 2 \left( \eta_{\alpha} - \frac{\rho_{\alpha}}{\rho} \eta \right) \frac{\partial \varepsilon_{ik}}{\partial x_k} + \sum_{\beta} \left[ \zeta_{\alpha\beta} \frac{\lambda_{\alpha}}{m_{\alpha} n_{\alpha}} - (\zeta_{\alpha\beta} - \zeta_{\alpha\beta}^*) \frac{\lambda_{\beta}}{m_{\beta} n_{\beta}} \right] \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (5.10)$$

которые могут быть разрешены относительно диффузионных скоростей с учетом условия  $\sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{w}_{\alpha} = 0$ . (В (5.10) опущен для простоты громоздкий член, дающий поправки второго приближения к коэффициентам диффузии).

Соотношения (5.6) — (5.10) обобщают соответствующие результаты, полученные в [11] для многокомпонентной газовой смеси без химических реакций. Заметим, что структура выражений для коэффициентов вязкости и теплопроводности смеси, остается той же, изменяются лишь элементы определителей в соответствии с (5.4). При конкретных расчетах, необходимо учитывать, кроме того, что интегралы  $\Omega_{\alpha\beta}^{i*}$  для упругих столкновений  $A - B$  и  $C - D$  молекул выше порога реакции должны вычисляться как бы с «урезанным» сечением рассеяния  $\sigma_{\alpha\beta} - \sigma_{\alpha\beta}^*$ . В отличие от результатов п. 4 здесь учет этого обстоятельства дает вклад того же порядка, что и вычисление самих «неупругих» интегралов столкновений.

В работе [10] выражения для коэффициентов переноса в реагирующих смесях газов были получены недавно с помощью обобщенного метода Чепмена — Энскога. При этом наряду с обычными членами от упругих столкновений вычислялись соответствующие «скобочные» выражения для химических столкновений. Для коэффициента вязкости смеси  $\eta$  полученные здесь и в [10] результаты практически совпадают. Для коэффициентов теплопроводности и членов, описывающих термодиффузию, здесь получены заметно более простые выражения (порядок определителей снижается с  $2N + 1$  и  $2N$  до  $N + 1$  и  $N$ ). Это является следствием уже отмечавшегося ранее факта [11], что использование обобщенного метода Грэда позволяет уже в приближении 13 моментов (или 17 моментов для многоатомного газа [13]) получать значения кинетических коэффициентов в приближении, эквивалентном полному второму приближению в разложении по полиномам Сонина [17]. Более предпочтительной оказывается и запись уравнений диффузии в форме (5.10), где учтено, в частности, влия-

ние вязкого переноса импульса на диффузию компонент [11]. Так, для установившегося вязкого течения смеси, когда  $\partial p / \partial x_i = 2\eta \partial \epsilon_{ik} / \partial x_k$ , уравнения (5.10) принимают вид

$$\sum_{\beta} \frac{n_{\alpha} n_{\beta} kT}{n [D_{\alpha\beta}]_1} [w_{\alpha i} - (1 - \gamma_{\alpha\beta}^*) w_{\beta i}] = \quad (5.11)$$

$$= -p \frac{\partial y_{\alpha}}{\partial x_i} - \left( y_{\alpha} - \frac{\eta_{\alpha}}{\eta} \right) \frac{\partial p}{\partial x_i} + \sum_{\beta} \left[ \zeta_{\alpha\beta} \frac{\lambda_{\alpha}}{m_{\alpha} n_{\alpha}} - (\zeta_{\alpha\beta} - \zeta_{\alpha\beta}^*) \frac{\lambda_{\beta}}{m_{\beta} n_{\beta}} \right] \frac{\partial T}{\partial x_i}$$

где член с градиентом давления описывает бародиффузию в вязком потоке.

Для конкретных оценок вклада химических реакций в коэффициенты переноса воспользуемся сечением реакции (4.4). Отношения соответствующих членов к вкладам от упругих столкновений имеют при этом порядок величины  $\exp(-E)$ , умноженной на полиномы не выше третьей степени от  $E$ . В общем случае в них входят также отношения масс и эффективных поперечников рассеяния молекул.

Рассмотрим для простоты частный случай, когда  $m_s = m$  и  $d_s = d$  для всех  $s$  и  $\Delta E = 0$ , приняв для упругих столкновений модель твердых шариков. Вычисляя соответствующие определители, имеем

$$\eta = \eta_{\text{упр}} (1 + \Delta_{\eta}), \quad \lambda = \lambda_{\text{упр}} (1 + \Delta_{\lambda})$$

где <sup>1</sup> для случая  $y_C, y_D \rightarrow 0$

$$\Delta_{\eta} = \Delta_{\lambda} = 1/3 A^{400} \exp(-E) Y_A Y_B \quad (5.12)$$

а при условии полного пренебрежения продуктами реакции ( $Y_C, Y_D = 0$ , двухкомпонентная смесь  $A$ - и  $B$ -молекул)

$$\Delta_{\eta} = -5/4 \exp(-E) y_A y_B \quad (5.13)$$

$$\Delta_{\lambda} = -1/4 (29/3 A^{400} - 25 A^{200} + 105/4) \exp(-E) y_A y_B$$

Здесь

$$A^{400} = E^2 + 4E + 6, \quad A_{200} = E + 2$$

Различие в результатах (5.12) и (5.13) связано с тем, что в первом случае ( $Y_C, Y_D \rightarrow 0$ ) учитываются парциальные вклады в  $\Delta_{\eta}$  и  $\Delta_{\lambda}$  от всех четырех компонент, а во втором случае — лишь вклады  $A$ - и  $B$ -молекул. Эта разница отмечалась в работе [4] в связи с расчетом неравновесных поправок к константам скоростей реакций. Фактически полное пренебрежение продуктами реакции, используемое во многих работах [1, 2, 5, 8] для оценки  $k_f^{(1)} / k_f^{(0)}$ , соответствует отказу от условия микроскопической обратимости (3.2), т. е. предполагает  $\sigma_{CD}^* = 0$ .

Рассмотрим еще диффузию в реагирующем газе с  $m_s = m$  и  $d_s = d$ . Полагая, что выполнены условия  $\nabla y_A = \nabla y_B$  и  $\nabla y_C = \nabla y_D$  и устремляя к нулю  $Y_C, Y_D$  (но не градиенты этих величин), можно заметно упростить решение уравнений диффузии (5.11). Используя, кроме того, вычисления  $\eta_{\alpha}$  и  $\lambda_{\alpha}$  для предыдущего случая, приходим к выражениям для диффузионных потоков компонент вида

$$J_{\alpha} = m n_{\alpha} w_{\alpha} = -\rho D [\nabla y_{\alpha} + k_P^{\alpha} \nabla \ln p + k_T^{\alpha} \nabla \ln T]$$

$$D = D_{\text{упр}} / (1 + \Delta_D), \quad \Delta_D = 3/4 \exp(-E)$$

$$k_P^A = 15/32 (1 + 8/15 A^{400} y_A) \exp(-E) y_A y_B$$

$$k_T^A = 5/236 [29/3 A^{400} (1 + 8/29 y_A) - 395/4 A^{200} + 1095/8] \exp(-E) y_A y_B$$

<sup>1</sup> При расчете пренебрегается квадратичными от  $\exp(-E)$  членами.

Замена  $y_A \leftrightarrow y_B$  дает  $k_P^B$  и  $k_T^B$ . Численные оценки для  $E = 4$  при  $y_A = y_B = 0.5$  приводит к результатам ( $y_C, y_D \rightarrow 0$ )

$$\begin{aligned} \Delta_{\eta} &= \Delta_{\lambda} = 0.058, & \Delta_D &= 0.014 \\ k_P^A &= k_P^B = 0.026 & k_T^A &= k_T^B = -0.004 \end{aligned}$$

Как видно, поправки к вязкости и теплопроводности при этих условиях составляют несколько процентов. В случае полного пренебрежения продуктами реакции те же оценки дают

$$\Delta_{\eta} = -0.006, \quad \Delta_{\lambda} = -0.283$$

Заметим, что учет химических столкновений приводит к отличным от нуля значениям коэффициентов баро- и термодиффузии даже тогда, когда их классические значения (для смеси с одинаковыми массами и диаметрами молекул) тождественно обращаются в нуль.

*Приложение. Коэффициенты  $C_{\alpha\beta}^{(n)}$ .*

$$C_{AA}^{(1)} = -\lambda_{AB}^{(1)} \left( A^{200} + \frac{3}{2} \frac{m_A}{m_B} \right), \quad C_{BA}^{(1)} = \lambda_{AB}^{(1)} \left( A^{200} - \frac{3}{2} \right)$$

$$C_{CA}^{(1)} = \lambda_{AB}^{(1)} \left( \kappa A^{111} + \frac{3}{2} \frac{m_C}{m_B} \right)$$

$$C_{DA}^{(1)} = -\lambda_{AB}^{(1)} \left( \kappa A^{111} - \frac{3}{2} \frac{m_D}{m_B} \right)$$

$$C_{AA}^{(2)} = -\lambda_{AB}^{(2)} \left[ A^{400} + \frac{5}{2} \left( \frac{m_A}{m_B} - 1 \right) A^{200} - \frac{15}{4} \frac{m_A}{m_B} \right]$$

$$C_{BA}^{(2)} = \lambda_{AB}^{(2)} \left[ A^{400} - 5A^{200} + \frac{15}{4} \right]$$

$$C_{CA}^{(2)} = \lambda_{AB}^{(2)} \left[ \kappa \left( A^{131} - \frac{5}{2} A^{111} \right) + \frac{5}{2} \frac{m_C}{m_B} \left( A^{020} - \frac{3}{2} \right) \right]$$

$$C_{DA}^{(2)} = -\lambda_{AB}^{(2)} \left[ \kappa \left( A^{131} - \frac{5}{2} A^{111} \right) - \frac{5}{2} \frac{m_D}{m_B} \left( A^{020} - \frac{3}{2} \right) \right]$$

$$C_{AA}^{(3)} = -\lambda_{AB}^{(3)} \left( \frac{m_B}{m_A} A^{400} + 5A^{200} + \frac{15}{4} \frac{m_A}{m_B} \right)$$

$$C_{BA}^{(3)} = -\lambda_{AB}^{(3)} (A^{400} - 5A^{200} + 15/4)$$

$$C_{CA}^{(3)} = \lambda_{AB}^{(3)} \left( \frac{m_D}{m_A} A^{220} + 5\kappa A^{111} + \frac{15}{4} \frac{m_C}{m_B} \right)$$

$$C_{DA}^{(3)} = \lambda_{AB}^{(3)} \left( \frac{m_C}{m_A} A^{220} - 5\kappa A^{111} + \frac{15}{4} \frac{m_D}{m_B} \right)$$

$$\begin{aligned} C_{AA}^{(4)} &= -\lambda_{AB}^{(4)} \left[ \frac{m_B}{m_A} A^{600} + \left( \frac{11}{2} - \frac{10}{2} \frac{m_B}{m_A} \right) A^{400} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{5}{2} \left( \frac{5}{2} \frac{m_B}{m_A} + 3 \frac{m_A}{m_B} - 5 \right) A^{200} + \frac{15}{4} \left( \frac{5}{2} + \frac{m_A^2}{m_B^2} \right) \right] \end{aligned}$$

$$C_{BA}^{(4)} = \lambda_{AB}^{(4)} (A^{600} - 21/2 A^{400} + 105/4 A^{200} - 105/8)$$

$$C_{CA}^{(4)} = \lambda_{AB}^{(4)} \left\{ \kappa \left[ \frac{m_D}{m_A} \left( A^{331} - \frac{5}{2} A^{311} - \frac{5}{2} A^{131} + \frac{25}{4} A^{111} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{15}{2} \frac{m_C}{m_B} A^{111} \right] + \kappa^2 \left[ \frac{11}{2} A^{220} - \frac{25}{4} (A^{200} + A^{020}) + \frac{75}{8} \right] + \frac{15}{4} \frac{m_C^2}{m_B^2} \right\}$$

$$C_{DA}^{(4)} = -\lambda_{AB}^{(4)} \left\{ \kappa \left[ \frac{m_D}{m_B} \left( A^{331} - \frac{5}{2} A^{311} - \frac{5}{2} A^{131} + \frac{25}{4} A^{111} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{15}{2} \frac{m_D}{m_A} A^{111} \right] - \kappa^2 \left[ \frac{11}{2} A^{220} - \frac{25}{4} (A^{200} + A^{020}) + \frac{75}{8} \right] - \frac{15}{4} \frac{m_C^2}{m_A^2} \right\}$$

Здесь

$$\lambda_{AB}^{(4)} = \frac{2}{3} \mu_{AB} k_j^{(0)} n_A n_B, \quad \lambda_{AB}^{(2)} = \frac{2}{5} \mu_{AB} \lambda_{AB}^{(1)}$$

$$\lambda_{AB}^{(3)} = \frac{2}{5} \frac{\lambda_{AB}^{(1)}}{m_A + m_B}, \quad \lambda_{AB}^{(4)} = \frac{4}{5} \frac{\mu_{AB}}{m_A + m_B} \lambda_{AB}^{(1)}, \quad \kappa = \left( \frac{m_C m_D}{m_A m_B} \right)^{1/2}$$

Поступило 4 II 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Prigogine I., Xhroet E. On the perturbation of Maxwell distribution function by chemical reactions in gases. *Physica*, 1949, vol. 15, p. 913.
2. Present R. D. On the velocity distribution in a chemically reacting gas. *J. Chem. Phys.*, 1959, vol. 31, p. 747.
3. Ross J., Masur P. Some deductions from a formal statistical mechanical theory of chemical kinetics. *J. Chem. Phys.*, 1961, vol. 35, p. 19.
4. Руун С. В., Росс Дж. Composition dependence of nonequilibrium effects in gas phase reactions. *J. Chem. Phys.*, 1964, vol. 40, p. 2572.
5. Ступоченко Е. В., Осипов А. И. Нарушение максвелловского распределения при химических реакциях. *Теоретическая и экспериментальная химия*, 1967, т. 3, вып. 1, стр. 76.
6. Present R. D. Chapman — Enskog method in chemical kinetics. *J. Chem. Phys.*, 1968, vol. 48, p. 4875.
7. Алексеев Б. В. К теории обобщенного метода Энского. *Теоретическая и экспериментальная химия*, 1969, т. 5, вып. 4, стр. 541.
8. Чепмен С., Коулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
9. Людвиг Г., Хейль М. Теория пограничного слоя с диссоциацией и ионизацией. Сб. «Проблемы механики», вып. 4, М., Изд-во иностр. лит., 1963.
10. Алексеев Б. В. Явления переноса в реагирующих смесях газов. Сб. «Численные методы в теории разреженных газов», ВЦ АН СССР, 1969, стр. 140 (см. также Докл. АН СССР, 1968, т. 1182, стр. 288).
11. Жданов В. М., Каган Ю. М., Сазыкин А. А. Влияние вязкого переноса импульса на диффузию в газовой смеси. *ЖЭТФ*, 1962, т. 42, вып. 3, стр. 857.
12. Жданов В. М. К кинетической теории многоатомного газа. *ЖЭТФ*, 1967, т. 53, вып. 12, стр. 2099.
13. Алиевский М. Я., Жданов В. М. Явления переноса и релаксация в многоатомных газовых смесях. *ЖЭТФ*, 1968, т. 55, вып. 7, стр. 221.
14. Grad H. Asymptotic of the Boltzmann equation. *Phys. Fluids*, 1963, vol. 6, p. 147.
15. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск, «Наука», 1966.
16. Takayanagi K. On the theory of chemically reacting gas. *Progr. Theoret. Phys.*, 1951, vol. 6, p. 486.
17. Muckenfuss C., Curtiss C. Thermal conductivity of the multicomponent gaseous mixtures. *J. Chem. Phys.*, 1958, vol. 29, p. 1273.