

УДК 533.72

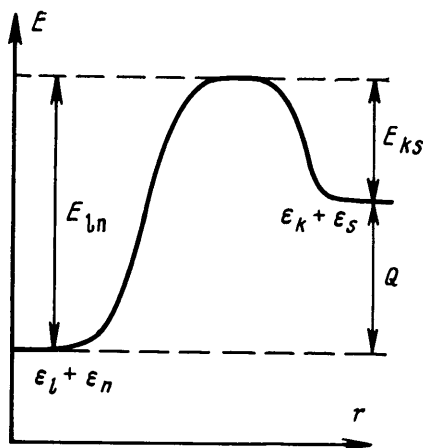
О КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЯХ ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

В. А. РЫКОВ

(Москва)

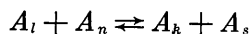
Получена система кинетических уравнений для смеси реагирующих газов. Столкновение частиц, приводящее к химической реакции, рассматривается в предположении изотропного рассеивания. Доказывается выполнение законов сохранения, H -теорема и проводится рассмотрение состояния равновесия. Выписывается условие, при котором модель неупругого столкновения частиц обеспечивает выполнение принципа детального баланса. Для описания движения разреженных газов с внутренними степенями свободы и химическими реакциями используется систему кинетических уравнений Больцмана [1-3]. Все предположения, которые обычно делаются при выводе кинетического уравнения Больцмана [1], считаются выполненными и ниже. Одно из таких предположений, состоящее в учете лишь парных взаимодействий между молекулами, накладывает ограничение на характер химических реакций, которые соответственно парности взаимодействий должны быть только бимолекулярного типа. Для изучения в чистом виде влияния химических реакций на движение газа

часто не принимают во внимание возбуждение внутренних степеней свободы [4-6]. Здесь тоже ограничимся таким упрощенным рассмотрением, так как это не уменьшает общности исследования интеграла столкновений, связанного лишь с химическими реакциями.



1. О столкновении молекул, приводящем к химической реакции. Пусть сталкиваются две молекулы: одна сорта l , другая сорта n . Молекулы будем приближенно задавать в виде сфер с диаметрами σ_l , σ_n и массой m_l , m_n соответственно. Внутренние энергии молекул суть ϵ_l и ϵ_n . Пусть в результате реакции образуются новые молекулы сорта k и сорта s с диаметрами σ_k , σ_s , массами m_k , m_s и

внутренними энергиями ϵ_k , ϵ_s . Уравнение реакции имеет вид



На фигуре представлено характерное изменение потенциальной энергии системы молекул $A_l + A_n$ вдоль координаты реакции r (см. [7]). Чтобы столкновение $A_l + A_n$ привело к химической реакции с поглощением тепла Q (эндотермическая реакция), необходимо преодолеть потенциальный барьер E_{ln} . Чтобы пошла обратная реакция, необходимо преодолеть потенциальный барьер E_{ks} . В результате обратной реакции выделяется количество тепла Q (экзотермическая реакция), которое реализуется в виде кинетической энергии поступательного движения частиц A_l и A_n . Как видно из фигуры, справедливы соотношения

$$E_{ln} - E_{ks} = Q, \quad \epsilon_k + \epsilon_s - \epsilon_l - \epsilon_n = Q \quad (1.1)$$

В качестве начальных параметров, которые определяют столкновение, выберем скорости сталкивающихся частиц \mathbf{c}_l , \mathbf{c}_n и единичный вектор \mathbf{k} , указывающий направление линии центров частиц. Вероятность того, что столкновение частиц A_l и A_n приведет к образованию частиц A_k и A_s , задается выражением [2]

$$P_{ln}^{ks} = p_{ln}^{ks} X(1/2\mu_{ln} |(\mathbf{c}_n - \mathbf{c}_l) \cdot \mathbf{k}|^2 - E_{ln}) \quad (1.2)$$

$$\mu_{ln} = m_l m_n (m_l + m_n)^{-1}$$

где $X(Z)$ — ступенчатая функция Хевисайда, μ_{ln} — приведенная масса частиц.

Формула (1.2) означает, что если кинетическая энергия относительно движения частиц вдоль линии центров превышает потенциальный барьер E_{ln} , то с вероятностью p_{ln}^{ks} может произойти химическая реакция. Чтобы при столкновении частиц действительно произошла химическая реакция, выполнения одного условия $1/2\mu_{ln} |(\mathbf{c}_n - \mathbf{c}_l) \cdot \mathbf{k}|^2 > E_{ln}$ недостаточно, необходимо еще, чтобы сталкивающиеся реальные молекулы были определенным образом ориентированы относительно друг друга. Учет этого свойства в формуле (1.2) осуществляется постоянной величиной p_{ln}^{ks} , называемой стерическим фактором. Так как столкновение может быть упругим или неупругим, то сумма вероятностей упругого и неупругого столкновений должна быть равна единице. Поэтому вероятность упругого столкновения частиц A_l и A_n есть $(1 - P_{ln}^{ks})$. Упругое столкновение будем рассматривать на основе представления молекул в виде жестких упругих сфер.

Выражение, аналогичное (1.2), можно записать и для столкновения частиц A_k и A_s .

$$P_{ks}^{ln} = p_{ks}^{ln} X(1/2\mu_{ks} |(\mathbf{c}_s - \mathbf{c}_k) \cdot \mathbf{k}|^2 - E_{ks}) \quad (1.3)$$

где μ_{ks} — приведенная масса частиц, \mathbf{c}_k и \mathbf{c}_s — их скорости.

Пусть при столкновении частиц A_l и A_n происходит их превращение в A_k и A_s . Скорости \mathbf{c}_l , \mathbf{c}_n и вектор \mathbf{k} заданы. Требуется определить скорости \mathbf{c}_k и \mathbf{c}_s образовавшихся частиц. Для нахождения шести компонентов векторов \mathbf{c}_k и \mathbf{c}_s имеем четыре скалярных уравнения: векторное уравнение сохранения импульса и уравнение сохранения энергии. Остаточный произвол связан с выбором направления вектора относительной скорости образовавшихся частиц, которое характеризуется двумя параметрами. Пусть

$$m_0 = m_l + m_n, \quad M_l = m_l / m_0, \quad M_n = m_n / m_0$$

так что $M_l + M_n = 1$. Так как при столкновении масса сохраняется, имеем

$$m_0 = m_k + m_s, \quad M_k = m_k / m_0, \quad M_s = m_s / m_0$$

Во время столкновения центр масс движется равномерно с поступательной скоростью \mathbf{G} , которая определяется равенством

$$m_0 \mathbf{G} = m_l \mathbf{c}_l + m_n \mathbf{c}_n = m_k \mathbf{c}_k + m_s \mathbf{c}_s \quad (1.4)$$

Равенство (1.4) представляет собой закон сохранения импульса. К уравнению (1.4) присоединяем закон сохранения энергии

$$1/2 m_l c_l^2 + \varepsilon_l + 1/2 m_n c_n^2 + \varepsilon_n = 1/2 m_k c_k^2 + \varepsilon_k + 1/2 m_s c_s^2 + \varepsilon_s$$

Используя (1.1), получим

$$1/2 m_l c_l^2 + 1/2 m_n c_n^2 = 1/2 m_k c_k^2 + 1/2 m_s c_s^2 + Q \quad (1.5)$$

Введем вектор относительной скорости

$$\mathbf{g}_{sh} = \mathbf{c}_s - \mathbf{c}_h \quad (1.6)$$

Тогда из (1.4) и (1.6) находим

$$\mathbf{c}_h = \mathbf{G} - M_s \mathbf{g}_{sh}, \quad \mathbf{c}_s = \mathbf{G} + M_h \mathbf{g}_{sh} \quad (1.7)$$

Отсюда видно, что в системе координат, связанной с центром инерции масс, импульсы образовавшихся частиц есть

$$m_h(\mathbf{c}_h - \mathbf{G}) = -\mu_{hs} \mathbf{g}_{sh}, \quad m_s(\mathbf{c}_s - \mathbf{G}) = \mu_{hs} \mathbf{g}_{sh}$$

т. е. импульсы равны по величине и противоположны по направлению. Введем вектор относительной скорости до столкновения

$$\mathbf{g}_{ni} = \mathbf{c}_n - \mathbf{c}_i \quad (1.8)$$

Тогда из (1.4) и (1.8) получим

$$\mathbf{c}_i = \mathbf{G} - M_n \mathbf{g}_{ni}, \quad \mathbf{c}_n = \mathbf{G} + M_l \mathbf{g}_{ni} \quad (1.9)$$

Из уравнения (1.5), используя (1.7), (1.9), легко получить

$$1/2 \mu_{ln} g_{ni}^2 = 1/2 \mu_{hs} g_{sh}^2 + Q \quad (1.10)$$

Здесь через g_{ni} и g_{sh} обозначены модули векторов \mathbf{g}_{ni} и \mathbf{g}_{sh} . Уравнение (1.10) определяет модуль вектора относительной скорости после столкновения. Вектор \mathbf{G} задан равенством (1.4). Таким образом, в равенствах (1.7), определяющих \mathbf{c}_h и \mathbf{c}_s , неизвестно лишь направление вектора \mathbf{g}_{sh} . Вообще говоря, это направление должно находиться из расчета полной картины квантовомеханического взаимодействия частиц, причем модель частиц должна учитывать все факторы, влияющие на результат соударения. К сожалению, таких расчетов в настоящее время не имеется, поэтому далее примем простейшую гипотезу [4], состоящую в том, что направление вектора относительной скорости задается случайным единичным вектором ω . Начало ω находится в конце вектора \mathbf{G} , а конец представляет собой случайную точку, равномерно распределенную на поверхности сферы единичного радиуса. Формулы (1.7) теперь имеют вид

$$\mathbf{c}_h = \mathbf{G} - M_s (2/\mu_{hs})^{1/2} (\mu_{ln} g_{ni}^2 / 2 - Q)^{1/2} \omega \quad (1.11)$$

$$\mathbf{c}_s = \mathbf{G} + M_h (2/\mu_{hs})^{1/2} (\mu_{ln} g_{ni}^2 / 2 - Q)^{1/2} \omega$$

Если рассматривается столкновение частиц A_h и A_s , в результате которого образуются частицы A_l и A_n , то по аналогии с предыдущим выражения для скоростей \mathbf{c}_l и \mathbf{c}_n запишутся

$$\mathbf{c}_l = \mathbf{G} - M_n (2/\mu_{ln})^{1/2} (1/2 \mu_{hs} g_{sh}^2 + Q)^{1/2} \omega' \quad (1.12)$$

$$\mathbf{c}_n = \mathbf{G} + M_l (2/\mu_{ln})^{1/2} (1/2 \mu_{hs} g_{sh}^2 + Q)^{1/2} \omega'$$

где ω' — случайный единичный вектор.

Выбранная модель сферических частиц означает отказ от учета детальной структуры многоатомных молекул и состояния их внутренних степеней свободы. Уровень моделирования, недостаточный для определения результатов неупругого столкновения реальных молекул, приводит к необходимости вероятностного задания направления вектора относительной скорости частиц после столкновения. Равновероятное направление вектора относительной скорости частиц после соударения можно рассматривать как некоторый наиболее ожидаемый результат неупругих столкновений реальных молекул при всевозможных их относительных ориентациях и внутренних состояниях. Отметим еще, что бимолекулярная реакция, как правило, идет через образование активированного комплекса с характерным временем жизни τ , гораздо

меньшим среднего времени между соударениями частиц t_0 . Условие $\tau \ll t_0$ позволяет принять в системе кинетических уравнений, что столкновение частиц происходит мгновенно. В течение времени τ активированный комплекс может совершать вращательное движение как одно целое, что также способствует созданию изотропии в распределении направлений вектора ω .

2. Вывод интегралов неупругих столкновений и запись системы кинетических уравнений. Для простоты рассмотрения ограничимся смесью, состоящей только из четырех сортов молекул: A_l, A_n, A_k, A_s . Пусть $f_i(\mathbf{c}_i, \mathbf{r}, t)$ ($i = l, n, k, s$) — функции распределения молекул по скоростям, t — время, \mathbf{r} — радиус-вектор точки наблюдения, \mathbf{c}_i — скорости частиц разных сортов. Общий вид системы кинетических уравнений следующий:

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{c}_i \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{r}} = I_i + I_i^r, \quad i = \{l, n, k, s\} \quad (2.1)$$

$$I_i = \sum_j \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \right)^2 \iint [f_i(\mathbf{c}_i') f_j(\mathbf{c}_j') - f_i(\mathbf{c}_i) f_j(\mathbf{c}_j)] \times$$

$$\times |(\mathbf{c}_i - \mathbf{c}_j) \cdot \mathbf{k}| [1 - (\delta_{jl} \delta_{in} + \delta_{jn} \delta_{il}) P_{ln}^{hs} - (\delta_{jk} \delta_{is} + \delta_{js} \delta_{ik}) P_{ks}^{ln}] d\mathbf{c}_j d\mathbf{k}$$

Символ \sum_j означает сумму по всем значениям индекса $j = \{l, n, k, s\}$,

I_i — интегралы упругих столкновений, I_i^r — интегралы неупругих столкновений.

Особенностью принятой модели неупругого столкновения является то, что прямому столкновению частиц соответствует не одно, как это обычно имеет место, а множество обратных столкновений. Поэтому вывод интегралов неупругих столкновений должен быть несколько модифицирован.

Рассмотрим вывод интеграла I_k^r . Интеграл столкновений I_k^r состоит из двух частей: первая часть I_{ln}^{+k} дает количество частиц сорта k , которые образуются в единице фазового объема за единицу времени в результате реакций частиц сортов n и l ; вторая часть I_{ks}^{-k} дает количество частиц сорта k , которые выбывают из-за неупругих столкновений с частицами сорта s .

Интеграл I_{ks}^{-k} получается аналогично интегралу упругих прямых столкновений. Отличие состоит лишь в присутствии множителя, которым задается вероятность неупругого соударения

$$I_{ks}^{-k} = f_k(\mathbf{c}_k) \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_k + \sigma_s}{2} \right)^2 \iint f_s(\mathbf{c}_s) |\mathbf{g}_{sk} \cdot \mathbf{k}| P_{ks}^{ln} d\mathbf{c}_s d\mathbf{k}$$

Займемся выводом I_{ln}^{+k} . Количество неупругих столкновений молекул сорта l с молекулами сорта n за единицу времени дается интегралом

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_l + \sigma_n}{2} \right)^2 \iiint f_l(\mathbf{c}_l) f_n(\mathbf{c}_n) |\mathbf{g}_{nl} \cdot \mathbf{k}| P_{ln}^{ks} d\mathbf{c}_l d\mathbf{c}_n d\mathbf{k}$$

Количество неупругих столкновений, в результате которых образуются молекулы сорта k со скоростями из интервала $[\mathbf{c}_k, \mathbf{c}_k + \Delta \mathbf{c}_k]$, дается выражением

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_l + \sigma_n}{2} \right)^2 \iiint f_l(\mathbf{c}_l) f_n(\mathbf{c}_n) |\mathbf{g}_{nl} \cdot \mathbf{k}| P_{ln}^{ks} \times \\ \times \prod_{j=1}^3 [\chi(c_{kj} + \Delta c_{kj} - G_j + M_s(2/\mu_{ks})^{1/2} (\mu_{ln} g_{nl}^2/2 - Q)^{1/2} \omega_j) -$$

$$-\chi(c_{kj} - G_j + M_s(2/\mu_{ks})^{1/2}(\mu_{ln} g_{nl}^2/2 - Q)^{1/2} \omega_j)] dc_l dc_n dk \frac{d\omega}{4\pi}$$

Здесь $d\omega$ — элемент телесного угла, содержащий вектор ω , $1/4\pi$ — плотность распределения случайного вектора ω , индексом $j = \{1, 2, 3\}$ отмечены компоненты векторов. Наличие в подынтегральном выражении произведения квадратных скобок выделяет из всех неупругих столкновений только те, при которых скорости молекулы сорта k принадлежат заданному интервалу. Деля полученное выражение на $\Delta c_k = \Delta c_{k1} \Delta c_{k2} \Delta c_{k3}$ и затем переходя к пределу $\Delta c_{k1} \rightarrow 0$, $\Delta c_{k2} \rightarrow 0$, $\Delta c_{k3} \rightarrow 0$, получим количество частиц сорта k , которые рождаются в результате неупругих столкновений за единицу времени в единице фазового объема около точки с координатами $(\mathbf{r}, \mathbf{c}_k)$. Пользуясь понятием обобщенной производной от ступенчатой функции, запишем предел каждой квадратной скобки, деленной на соответствующее ей Δc_{kj} , в виде δ -функции Дирака

$$\delta(c_{kj} - G_j + M_s(2/\mu_{ks})^{1/2}(\mu_{ln} g_{nl}^2/2 - Q)^{1/2} \omega_j)$$

Учитывая это, приходим к выражению

$$I_{ln}^{+k} = \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_l + \sigma_n}{2} \right)^2 \iiint f_l(\mathbf{c}_l) f_n(\mathbf{c}_n) |\mathbf{g}_{nl} \cdot \mathbf{k}| P_{ln}^{ks} \times \\ \times \delta(\mathbf{c}_k - \mathbf{G} + M_s(2/\mu_{ks})^{1/2}(\mu_{ln} g_{nl}^2/2 - Q)^{1/2} \omega) dc_l dc_n dk \frac{d\omega}{4\pi}$$

Здесь принято условное обозначение $\delta(\mathbf{z}) = \delta(z_1) \delta(z_2) \delta(z_3)$. Преобразуем I_{ln}^{+k} к более удобной форме. Введем новые переменные

$$\mathbf{G} = M_l \mathbf{c}_l + M_n \mathbf{c}_n, \quad \mathbf{g}_{nl} = \mathbf{c}_n - \mathbf{c}_l$$

и проведем интегрирование по \mathbf{G} и \mathbf{k}

$$I_{ln}^{+k} = \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_l + \sigma_n}{2} \right)^2 \iint f_l(\mathbf{c}_k - M_n \mathbf{g}_{nl} + M_s(2/\mu_{ks})^{1/2}(\mu_{ln} g_{nl}^2/2 - Q)^{1/2} \omega) \times \\ \times f_n(\mathbf{c}_k + M_l \mathbf{g}_{nl} + M_s(2/\mu_{ks})^{1/2}(\mu_{ln} g_{nl}^2/2 - Q)^{1/2} \omega) p_{ln}^{ks} \times \\ \times (\mu_{ln} g_{nl}^2/2 - E_{ln}) \chi(\mu_{ln} g_{nl}^2/2 - E_{ln}) \mu_{ln}^{-1} g_{nl}^{-1} dg_{nl} d\omega$$

Перейдем к сферической системе координат

$$\mathbf{g}_{nl} = g_{nl} \omega', \quad dg_{nl} = g_{nl}^2 dg_{nl} d\omega'$$

и совершим по формуле (1.10) переход от переменной g_{nl} к g_{sk} . Затем перейдем к декартовой системе координат, положив

$$g_{sk}^2 dg_{sk} d\omega = dg_{sk}, \quad g_{sk} \omega = \mathbf{g}_{sk}$$

Восстанавливая интегрирование по \mathbf{k} , получаем

$$I_{ln}^{+k} = \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_k + \sigma_s}{2} \right)^2 \iiint \lambda f_l(\mathbf{c}_l) f_n(\mathbf{c}_n) |\mathbf{g}_{sk} \cdot \mathbf{k}| P_{ks}^{ln} dg_{sk} dk \frac{d\omega'}{4\pi} \\ \mathbf{c}_l = \mathbf{c}_k + M_s \mathbf{g}_{sk} - M_n(2/\mu_{ln})^{1/2}(\mu_{ks} g_{sk}^2/2 + Q)^{1/2} \omega' \\ \mathbf{c}_n = \mathbf{c}_k + M_s \mathbf{g}_{sk} + M_l(2/\mu_{ln})^{1/2}(\mu_{ks} g_{sk}^2/2 + Q)^{1/2} \omega' \\ \lambda = (\sigma_l + \sigma_n)^2 p_{ln}^{ks} m_k^2 m_s^2 [(\sigma_k + \sigma_s)^2 p_{ks}^{ln} m_l^2 m_n^2]^{-1} \quad (2.2)$$

Переходя в I_n^{+h} к переменной интегрирования $\mathbf{c}_s = \mathbf{g}_{sh} + \mathbf{c}_h$ и объединяя I_n^{+h} и I_{hs}^{-h} в I_k^r , окончательно получаем

$$I_k^r = \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_h + \sigma_s}{2} \right)^2 \iiint [\lambda f_l(\mathbf{c}_l) f_n(\mathbf{c}_n) - f_h(\mathbf{c}_h) f_s(\mathbf{c}_s)] |\mathbf{g}_{sh} \cdot \mathbf{k}| P_{hs}{}^{ln} d\mathbf{c}_s d\mathbf{k} \frac{d\omega'}{4\pi}$$

$$\mathbf{c}_l = \mathbf{G} - M_n(2/\mu_{ln})^{1/2} (\mu_{hs} \mathbf{g}_{sh}^2 / 2 + Q)^{1/2} \boldsymbol{\omega}'$$

$$\mathbf{c}_n = \mathbf{G} + M_l(2/\mu_{ln})^{1/2} (\mu_{hs} \mathbf{g}_{sh}^2 / 2 + Q)^{1/2} \boldsymbol{\omega}'$$

$$\mathbf{G} = M_h \mathbf{c}_h + M_s \mathbf{c}_s$$

Аналогично записываются выражения I_s^r, I_l^r, I_n^r

$$I_s^r = \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_h + \sigma_s}{2} \right)^2 \iiint [\lambda f_l(\mathbf{c}_l) f_n(\mathbf{c}_n) - f_s(\mathbf{c}_s) f_h(\mathbf{c}_h)] |\mathbf{g}_{sh} \cdot \mathbf{k}| P_{hs}{}^{ln} d\mathbf{c}_h d\mathbf{k} \frac{d\omega'}{4\pi}$$

$$I_l^r = \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_l + \sigma_n}{2} \right)^2 \iiint [\lambda^{-1} f_h(\mathbf{c}_h) f_s(\mathbf{c}_s) - f_l(\mathbf{c}_l) f_n(\mathbf{c}_n)] |\mathbf{g}_{nl} \cdot \mathbf{k}| P_{ln}{}^{hs} d\mathbf{c}_n d\mathbf{k} \frac{d\omega'}{4\pi}$$

$$I_n^r = \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_l + \sigma_n}{2} \right)^2 \iiint [\lambda^{-1} f_h(\mathbf{c}_h) f_s(\mathbf{c}_s) - f_n(\mathbf{c}_n) f_l(\mathbf{c}_l)] |\mathbf{g}_{nl} \cdot \mathbf{k}| P_{ln}{}^{hs} d\mathbf{c}_l d\mathbf{k} \frac{d\omega'}{4\pi}$$

причем там, где интегрирование ведется по переменным \mathbf{c}_l или \mathbf{c}_n , векторы \mathbf{c}_h и \mathbf{c}_s заданы формулами (1.11); там же, где интегрируется по \mathbf{c}_h или \mathbf{c}_s , векторы \mathbf{c}_l и \mathbf{c}_n заданы формулами (1.12). Это замечание относится и ко всем аналогичным случаям, которые встретятся ниже.

Итак, входящие в систему кинетических уравнений (2.1) интегралы I_i^r полностью определены. Имеют место следующие тождества:

$$\left(\frac{\sigma_l + \sigma_n}{2} \right)^2 \iiint \psi_i(\mathbf{c}_i) [f_h(\mathbf{c}_h) f_s(\mathbf{c}_s) - \lambda f_l(\mathbf{c}_l) f_n(\mathbf{c}_n)] |\mathbf{g}_{nl} \cdot \mathbf{k}| P_{ln}{}^{hs} d\mathbf{c}_l d\mathbf{c}_n d\mathbf{k} \frac{d\omega'}{4\pi} =$$

$$= \lambda \left(\frac{\sigma_h + \sigma_s}{2} \right)^2 \iiint \psi_i(\mathbf{c}_i) [f_h(\mathbf{c}_h) f_s(\mathbf{c}_s) - \lambda f_l(\mathbf{c}_l) f_n(\mathbf{c}_n)] |\mathbf{g}_{sh} \cdot \mathbf{k}| P_{hs}{}^{ln} d\mathbf{c}_s d\mathbf{c}_h d\mathbf{k} \frac{d\omega'}{4\pi} \quad (2.3)$$

$$i = \{l, n, k, s\}$$

Здесь $\psi_i(\mathbf{c}_i)$ — произвольные функции, не нарушающие сходимости интегралов. Для доказательства тождеств в левых частях (2.3) делается переход от переменных интегрирования \mathbf{c}_l и \mathbf{c}_n к переменным \mathbf{G} и \mathbf{g}_{nl} . Далее производятся те же преобразования, что и при упрощении интеграла I_n^{+h} , которые осуществляют переход от переменной \mathbf{g}_{nl} к \mathbf{g}_{sh} . Вводя \mathbf{c}_h и \mathbf{c}_s вместо \mathbf{G} и \mathbf{g}_{sh} , приходим к правым частям (2.3). Следствием этих тождеств будет равенство

$$\sum_i \int \psi_i(\mathbf{c}_i) I_i^r d\mathbf{c}_i = \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_h + \sigma_s}{2} \right)^2 \iiint [\psi_s(\mathbf{c}_s) + \psi_h(\mathbf{c}_h) - \psi_l(\mathbf{c}_l) - \psi_n(\mathbf{c}_n)] [\lambda f_l(\mathbf{c}_l) f_n(\mathbf{c}_n) - f_h(\mathbf{c}_h) f_s(\mathbf{c}_s)] |\mathbf{g}_{sh} \cdot \mathbf{k}| P_{hs}{}^{ln} d\mathbf{c}_s d\mathbf{c}_h d\mathbf{k} \frac{d\omega'}{4\pi} \quad (2.4)$$

3. Законы сохранения. Макроскопические уравнения сохранения массы, импульса и энергии реагирующего газа основаны на равенстве нулю следующей суммы:

$$\sum_i \int \psi_i(\mathbf{c}_i) (I_i + I_i^r) d\mathbf{c}_i = 0 \quad (3.1)$$

$$\psi_i = \{m_i, m_i \mathbf{c}_i, m_i \mathbf{c}_i^2 / 2 + \varepsilon_i\}, \quad i = \{l, n, k, s\}$$

Докажем равенство (3.1). Из теории кинетических уравнений для частиц, взаимодействующих упругим образом, известно [9], что

$$\sum_i \int \psi_i I_i d\mathbf{c}_i = 0, \quad \psi_i = \{m_i, m_i \mathbf{c}_i, m_i \mathbf{c}_i^2 / 2 + \varepsilon_i\}$$

Поэтому необходимо доказать лишь равенство

$$\sum_i \int \psi_i I_i^r d\mathbf{c}_i = 0 \quad (3.2)$$

Справедливость последнего следует из представления (2.4), в котором

$$\psi_k + \psi_s - \psi_l - \psi_n = 0, \quad \psi_i = \{m_i, m_i \mathbf{c}_i, m_i \mathbf{c}_i^2 / 2 + \varepsilon_i\} \quad (3.3)$$

Действительно, если $\psi_i = \{m_i, m_i \mathbf{c}_i, m_i \mathbf{c}_i^2 / 2 + \varepsilon_i\}$, то равенство (3.3) выражает законы сохранения массы, импульса и энергии в отдельном столкновении, которые выполняются здесь.

4. H-теорема и равновесное состояние системы.

Функции распределения, описывающие поведение реагирующей смеси в однородном состоянии, определяются из системы уравнений

$$\partial f_i / \partial t = I_i + I_i^r, \quad i = \{l, n, k, s\}. \quad (4.1)$$

Для доказательства того, что функции f_i стремятся в пределе к максвелловским распределениям, введем в рассмотрение функцию $H(t)$, определяемую следующим образом:

$$H(t) = \sum_i \int f_i \ln(\lambda_i f_i) d\mathbf{c}_i \quad (4.2)$$

где

$$\lambda_l = \lambda_n = \lambda^{1/2}, \quad \lambda_k = \lambda_s = 1$$

Дифференцируя $H(t)$ и используя уравнения (4.1) для $\partial f_i / \partial t$, получим

$$\frac{dH}{dt} = \sum_i \int \ln(\lambda_i f_i) I_i d\mathbf{c}_i + \sum_i \int \ln(\lambda_i f_i) I_i^r d\mathbf{c}_i \quad (4.3)$$

Из теории интегралов упругих столкновений [9] известно, что

$$\sum_i \int \ln(\lambda_i f_i) I_i d\mathbf{c}_i = \sum_i \int \ln f_i I_i d\mathbf{c}_i \leq 0 \quad (4.4)$$

Докажем, что и

$$\sum_i \int \ln(\lambda_i f_i) I_i^r d\mathbf{c}_i \leq 0 \quad (4.5)$$

Для этого воспользуемся тождеством (2.4), в котором положим

$$\psi_i = \ln(\lambda_i f_i)$$

В результате получим

$$\sum_i \int \ln(\lambda_i f_i) I_i^r d\mathbf{c}_i = -\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_k + \sigma_s}{2} \right)^2 \iiint \ln \left[\frac{\lambda f_i(\mathbf{c}_i) f_n(\mathbf{c}_n)}{f_k(\mathbf{c}_k) f_s(\mathbf{c}_s)} \right] \times \\ \times [\lambda f_i(\mathbf{c}_i) f_n(\mathbf{c}_n) - f_k(\mathbf{c}_k) f_s(\mathbf{c}_s)] |g_{sk} \cdot \mathbf{k}| P_{ks}^{ln} d\mathbf{c}_k d\mathbf{c}_s d\mathbf{k} \frac{d\omega'}{4\pi} \quad (4.6)$$

Отсюда видно, что подынтегральная функция в правой стороне (4.6) всегда положительна или равна нулю, т. е. справедливо неравенство (4.5).

Из (4.4), (4.5) и (4.3) следует, что $dH/dt \leq 0$, и поэтому $H(t)$ не может увеличиваться. Полученный результат носит название H -теоремы. Из определения (4.2) следует, что $H(t)$ ограничена и приближается к определенному пределу для больших значений t . В этом пределе функции распределения таковы, что каждая сумма в правой части уравнения (4.3) равна нулю

$$\sum_i \int \ln f_i I_i d\mathbf{c}_i = 0 \quad (4.7)$$

$$\sum_i \int \ln(\lambda_i f_i) I_i^r d\mathbf{c}_i = 0 \quad (4.8)$$

В [9] показано, что для выполнения равенства (4.7) необходимо и достаточно, чтобы функции f_i были максвелловскими

$$f_i = n_i (m_i / 2\pi kT)^{3/2} \exp(-m_i c_i^2 / 2kT) \quad (4.9)$$

Здесь n_i — плотность частиц газа сорта i , T — температура, одинаковая для всех компонентов газовой смеси. Из (4.6) следует, что равенство (4.8) эквивалентно равенству

$$\lambda f_i(\mathbf{c}_i) f_n(\mathbf{c}_n) = f_k(\mathbf{c}_k) f_s(\mathbf{c}_s) \quad (4.10)$$

где \mathbf{c}_i и \mathbf{c}_n заданы формулой (1.12). Подставляя в (4.10) выражения функций f_i (4.9), получим

$$n_k n_s / n_i n_n = \lambda (m_i m_n / m_k m_s)^{3/2} \exp(-Q / kT) \quad (4.11)$$

Таким образом, в состоянии равновесия плотности различных компонентов газовой смеси связаны соотношением (4.11), которое носит название закона действующих масс. До сих пор параметры p_{ln}^{ks} и p_{ks}^{ln} рассматривались как независимые. Связь между ними устанавливается принципом детального баланса. В системе координат центра инерции сталкивающихся частиц принцип детального баланса имеет вид [3]

$$\int |q_{nl} \cdot \mathbf{k}| P_{ln}^{ks} \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_l + \sigma_n}{2} \right)^2 d\mathbf{k} \left(\frac{m_l m_n}{m_o} \right)^3 dg_{nl} \frac{d\omega}{4\pi} = \\ = \int |g_{sk} \cdot \mathbf{k}| P_{ks}^{ln} \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_k + \sigma_s}{2} \right)^2 d\mathbf{k} \left(\frac{m_k m_s}{m_o} \right)^3 dq_{sk} \frac{d\omega'}{4\pi} \quad (4.12)$$

где переменные g_{nl} и g_{sk} связаны равенством (4.10).

Совершив в (4.12) интегрирование по \mathbf{k} и представив дифференциалы dg_{nl} и dq_{sk} в сферической системе координат

$$dg_{nl} = g_{nl}^2 dg_{nl} d\omega', \quad dq_{sk} = g_{sk}^2 dg_{sk} d\omega'$$

получим

$$\begin{aligned} & \lambda (\mu_{ln} g_{nl}^2 / 2 - E_{ln}) \chi (\mu_{ln} g_{nl}^2 / 2 - E_{ln}) d(\mu_{ln} g_{nl}^2 / 2 - E_{ln}) d\omega d\omega' = \\ & = \left(\frac{m_k m_s}{m_l m_n} \right)^3 \left(\frac{\mu_{ks} g_{sk}^2}{2} - E_{ks} \right) \chi \left(\frac{\mu_{ks} g_{sk}^2}{2} - E_{ks} \right) d \left(\frac{\mu_{ks} g_{sk}^2}{2} - E_{ks} \right) d\omega d\omega' \end{aligned}$$

С учетом (1.10) отсюда следует, что равенство (4.12) справедливо, если

$$\lambda = (m_k m_s / m_l m_n)^3 \quad (4.13)$$

Подставляя в (4.13) выражение λ (2.2), приходим к соотношению между p_{ln}^{ks} и p_{ks}^{ln}

$$(\sigma_l + \sigma_n)^2 p_{ln}^{ks} m_l m_n = (\sigma_k + \sigma_s)^2 p_{ks}^{ln} m_k m_s$$

Закон действующих масс (4.11) при условии (4.13) имеет вид

$$n_k n_s / n_l n_n = (m_k m_s / m_l m_n)^{3/2} \exp(-Q / kT)$$

Поступило 19 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Коган М. Н. Динамика разреженного газа. М., «Наука», 1967.
2. Бонд Дж., Уотсон К., Уэлч Дж. Физическая теория газовой динамики. М., «Мир», 1968.
3. Нагнибеда Е. А., Рыдалевская М. А. О принципе детального равновесия и кинетических уравнениях для смеси реагирующих газов. Вестн. Ленингр. ун-та, Сер. мат.-мех.-астр., 1970, вып. 4, № 19.
4. Алексеев Б. В. Явления переноса в реагирующих смесях газов. Сб. «Численные методы в теории разреженных газов», Тр. ВЦ АН СССР, 1969.
5. Денисюк С. А., Малама Ю. Г., Лебедев С. Н., Полак Л. С. Решение задач физической и химической кинетики методом Монте-Карло. Сб. «Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике», М., «Наука», 1969.
6. Иосидзава И. Решение задачи о химически реагирующем газе методом Монте-Карло. Сб. «Вычислительные методы в динамике разреженных газов», М., «Мир», 1969.
7. Кондратьев В. Н. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во, АН СССР, 1958.
8. Фаулер Р., Гуггенгейм Э. Статистическая термодинамика. М., Изд-во иностр. лит., 1949.
9. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория жидкостей. М., Изд-во иностр. лит., 1961.