

УРАВНЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ  
НЕОДНОРОДНЫХ ГАЗАХ. УЧЕТ ВНУТРЕННИХ СТЕПЕНЕЙ  
СВОБОДЫ

В. М. ЖДАНОВ, П. П. СКАЧКОВ

(Москва, Свердловск)

В [1] развита схема рассмотрения неравновесных явлений в неоднородной газовой смеси с бимолекулярными химическими реакциями типа  $A+B \rightleftharpoons C+D$  на основе метода Града [2, 3]. Ниже эта схема обобщается на случай газовой смеси, состоящей из молекул, обладающих внутренними степенями свободы. Одновременный учет химических реакций и внутренних степеней свободы позволяет дать более строгое описание рассматриваемой системы и выявить некоторые новые эффекты, связанные, в частности, с появлением перекрестных членов в выражениях для скорости реакции и диагональной части тензора давлений.

1. Уравнения гидродинамики и соотношения переноса. Состояние  $\alpha$ -компоненты газовой смеси, в которой происходит обратимая химическая реакция  $A+B \rightleftharpoons C+D$ , описывается функцией распределения  $f_{\alpha i} = f_{\alpha i}(\mathbf{v}, E_{\alpha i}, \mathbf{r}, t)$ , удовлетворяющей кинетическому уравнению вида <sup>1)</sup>

$$(1.1) \quad \frac{\partial n_{\alpha} f_{\alpha i}}{\partial t} + (\mathbf{v} \nabla) n_{\alpha} f_{\alpha i} = \sum_{jkl, \beta} J_{\alpha\beta}(kl|ij) + \sum_{jkl} J_{\alpha}^{*}(kl|ij)$$

$$(1.2) \quad J_{\alpha\beta}(kl|ij) = \int n_{\alpha} n_{\beta} (f'_{\alpha k} f'_{\beta l} - f_{\alpha i} f_{\beta j}) g_{\alpha\beta} \sigma_{\alpha\beta}(kl|ij, g, \Omega) d\Omega d\mathbf{v}_{\beta}$$

$$J_{\alpha}^{*}(kl|ij) = \int (\lambda n_C n_D f_{Ck} f_{Dl} - n_A n_B f_{Ai} f_{Bj}) g_{AB} \sigma_{AB}^{*}(kl|ij, g, \Omega) d\Omega d\mathbf{v}_B,$$

$$\lambda = \left( \frac{m_A m_B}{m_C m_D} \right)^3$$

(Интегралы  $J_{\alpha}^{*}$  для других компонент получаются соответствующей перестановкой индексов.)

Здесь  $\mathbf{v}$  — скорость молекулы,  $E_{\alpha i}$  — внутренняя энергия молекулы сорта  $\alpha$  в  $i$ -состоянии,  $n_{\alpha}$  — численная плотность молекул сорта  $\alpha$ ,  $\sigma_{\alpha\beta}$  — сечение рассеяния для столкновений, не сопровождающихся химическими превращениями частиц,  $\sigma_{AB}^{*}$  — сечение столкновений для реакции  $A(i) + B(j) \rightleftharpoons C(k) + D(l)$ ,  $g_{\alpha\beta} = |\mathbf{v}_{\alpha} - \mathbf{v}_{\beta}|$  — относительная скорость сталкивающихся частиц,  $\Omega$  — телесный угол рассеяния. Функция распределения  $f_{\alpha i}$  нормирована так, что

$$\sum_i \int f_{\alpha i} d\mathbf{v} = 1$$

Умножая (1.1) на 1,  $m_{\alpha} v_{\alpha}$  и  $m_{\alpha} (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 / 2 + E_{\alpha i}$ , ( $\mathbf{u}$  — среднемассовая скорость смеси), интегрируя по скоростям и суммируя по всем состояниям,

<sup>1)</sup> В [1], как и в некоторых других работах [4, 5] интеграл  $J_{\alpha}^{*}$  в кинетическом уравнении записывался при  $\lambda=1$ . Это справедливо, однако, если функция распределения определена в обычном фазовом пространстве, а не в пространстве скоростей. Вводимое здесь уточнение приводит в дальнейшем к корректной форме записи закона действующих масс (см., в частности, [6]).

приходим к уравнениям гидродинамики смеси (последние два просуммированы по  $\alpha$ )

$$(1.3) \quad dn_\alpha/dt + n_\alpha \operatorname{div} \mathbf{u} + \operatorname{div} n_\alpha \mathbf{w}_\alpha = R_\alpha^*$$

$$(1.4) \quad \rho \frac{du_r}{dt} + \frac{\partial P_{rs}}{\partial x_s} = 0$$

$$(1.5) \quad \frac{dnE}{dt} + nE \operatorname{div} \mathbf{u} + P_{rs} \frac{\partial u_r}{\partial x_s} + \operatorname{div} \mathbf{q} = 0$$

где  $\mathbf{w}_\alpha = \mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u}$  — диффузионная скорость  $\alpha$ -компоненты,  $P_{rs} = P\delta_{rs} + \pi_{rs}$  — тензор давлений,  $\mathbf{q} = \mathbf{q}^{tr} + \mathbf{q}^{in}$  — поток тепла в смеси,  $nE$  — полная энергия смеси. При этом

$$(1.6) \quad P = \sum_\alpha n_\alpha E_\alpha^{tr}, \quad n = \sum_\alpha n_\alpha, \quad \rho = \sum_\alpha m_\alpha n_\alpha$$

$$nE = \sum_\alpha n_\alpha (E_\alpha^{tr} + E_\alpha^{in}) = kT \sum_\alpha \left( \frac{3}{2} + \langle \varepsilon_\alpha \rangle \right)$$

$$\langle \varepsilon_\alpha \rangle = \sum_i \varepsilon_{\alpha i} \exp(-\varepsilon_{\alpha i}) \left[ \sum_i \exp(-\varepsilon_{\alpha i}) \right]^{-1}, \quad \varepsilon_{\alpha i} = E_{\alpha i} / kT$$

(Индексы  $tr$  и  $in$  относятся к поступательным и внутренним степеням свободы соответственно.) Скорость реакции можно представить в виде

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

$$(1.7) \quad k_f = \sum_{ijkl} \int f_A f_B f_C f_D g_{AB} \sigma_{AB}^* (kl|ij, g, \Omega) d\Omega dv_A dv_B$$

$$k_r = \sum_{ijkl} \lambda \int f_C f_D f_A f_B g_{AB} \sigma_{AB}^* (kl|ij, g, \Omega) d\Omega dv_A dv_B$$

где  $k_f$ ,  $k_r$  соответствуют константам скорости прямой и обратной реакции.

Уравнение (1.5) удобно преобразовать к уравнению для температуры  $T$ , которое с учетом (1.3) и соотношения (1.6) записывается в виде

$$(1.8) \quad n c_v \frac{dT}{dt} + P_{rs} \frac{\partial u_r}{\partial x_s} + \operatorname{div} \mathbf{q} - kT \sum_\alpha \left( \frac{3}{2} + \langle \varepsilon_\alpha \rangle \right) \operatorname{div} n_\alpha \mathbf{w}_\alpha =$$

$$= kT \sum_\alpha \langle \varepsilon_\alpha \rangle R_\alpha^* = -kTR_A^* \Delta \varepsilon$$

$$c_v = \frac{3}{2} k + c^{in}, \quad c_\alpha^{in} = k \frac{\partial}{\partial T} \langle \varepsilon_\alpha \rangle = k (\langle \varepsilon_\alpha^2 \rangle - \langle \varepsilon_\alpha \rangle^2)$$

$$\Delta \varepsilon = (\langle \varepsilon_C \rangle + \langle \varepsilon_D \rangle) - (\langle \varepsilon_A \rangle + \langle \varepsilon_B \rangle), \quad c^{in} = \sum_\alpha c_\alpha^{in}$$

Величина  $kT\Delta\varepsilon$  имеет смысл теплоты химической реакции.

Входящие в уравнения (1.3) — (1.5) и (1.8) неравновесные параметры можно определить с помощью обобщенного метода моментов [2], используя разложение функции распределения в ряд по неприводимым тензорным полиномам Эрмита от скорости молекул и по полиномам Вальдмана

от дискретных значений  $\varepsilon_{\alpha i}$

$$(1.9) \quad f_{\alpha i} = f_{\alpha i}^{(0)} \sum_{m, n, q} a_{\alpha}^{m n q} H_{\alpha}^{m n}(\xi_{\alpha}) P_{\alpha}^{(q)}(\varepsilon_{\alpha i})$$

$$(1.10) \quad n_{\alpha} f_{\alpha i}^{(0)} = m_{\alpha}^3 \exp(-\xi_{\alpha}^2/2 - \varepsilon_{\alpha i} + \mu_{\alpha})$$

$$\xi_{\alpha} = \gamma_{\alpha}^{1/2} \mathbf{c}, \quad \mathbf{c} = \mathbf{v} - \mathbf{u}, \quad \gamma_{\alpha} = m_{\alpha}/kT$$

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

$$Q_{\alpha} = \sum_i \exp(-\varepsilon_{\alpha i})$$

где  $\mu_{\alpha}$  — безразмерный (отнесенный к  $kT$ ) химический потенциал  $\alpha$ -компоненты смеси.

Как и в [2], воспользуемся приближением 17 моментов к функции распределения. При этом для исследования векторных и тензорных свойств переноса достаточно использовать ту часть этого приближения, которая не включает в себя скалярных коэффициентов разложения. Тогда  $f_{\alpha i}$  берется в виде

$$(1.11) \quad f_{\alpha i} = f_{\alpha i}^{(0)} \left[ 1 + \gamma_{\alpha}^{1/2} \mathbf{w}_{\alpha} \xi_{\alpha} + \frac{1}{2} \frac{\pi_{\alpha r s}}{p_{\alpha}} \left( \xi_{\alpha r} \xi_{\alpha s} - \frac{1}{3} \xi_{\alpha}^2 \delta_{r s} \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{5} \frac{\gamma_{\alpha}^{1/2}}{p_{\alpha}} \mathbf{h}_{\alpha}^{tr} \xi_{\alpha} (\xi_{\alpha}^2 - 5) + \frac{k}{c_{\alpha}^{in}} \frac{\gamma_{\alpha}^{1/2}}{p_{\alpha}} \mathbf{h}_{\alpha}^{in} \xi_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha i} - \langle \varepsilon_{\alpha} \rangle) \right] \\ \mathbf{h}_{\alpha}^{tr} = \mathbf{q}_{\alpha}^{tr} - \frac{3}{2} p_{\alpha} \mathbf{w}_{\alpha}, \quad \mathbf{h}_{\alpha}^{in} = \mathbf{q}_{\alpha}^{in} - \langle \varepsilon_{\alpha} \rangle p_{\alpha} \mathbf{w}_{\alpha}, \quad p_{\alpha} = n_{\alpha} kT$$

Здесь  $\pi_{\alpha r s}$  — парциальный тензор вязких напряжений,  $\mathbf{q}_{\alpha}^{tr}$  и  $\mathbf{q}_{\alpha}^{in}$  — парциальные потоки тепла.

Метод получения соответствующих уравнений переноса практически не отличается от использованного в [2], необходимо лишь дополнительное вычисление моментов относительно интегралов столкновений  $J_{\alpha}^*$ , которые вычисляются при тех же предположениях. Левые части этих уравнений сохраняют тот же вид, что и в случае многоатомной смеси без химических реакций и могут быть существенно упрощены за счет предположения о том, что параметры смеси слабо меняются на длинах и за времена порядка длины и времени свободного пробега молекул [2, 3].

Соответствующие линейные алгебраические уравнения для векторных и тензорных величин, обобщающие результаты работы [2], записываются в виде

$$(1.12) \quad - \left( \frac{\partial p_{\alpha}}{\partial x_r} - \frac{\rho_{\alpha}}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_r} \right) - \left( \frac{\partial \pi_{\alpha r s}}{\partial x_s} - \frac{\rho_{\alpha}}{\rho} \frac{\partial \pi_{r s}}{\partial x_s} \right) = \\ = \sum_{\beta} \omega_{\alpha \beta} [w_{\alpha r} - (1 - \gamma_{\alpha \beta}^*) w_{\beta r}] + \\ + \sum_{\beta} \omega_{\alpha \beta} \left[ \vartheta_{\alpha \beta} \frac{h_{\alpha r}^{tr}}{m_{\alpha} p_{\alpha}} - (\vartheta_{\alpha \beta} - \vartheta_{\alpha \beta}^*) \frac{h_{\beta r}^{tr}}{m_{\beta} p_{\beta}} \right] + \\ + \sum_{\beta} \omega_{\alpha \beta} \left[ E_{\alpha \beta}^* \frac{h_{\alpha r}^{in}}{c_{\alpha}^{in} n_{\alpha} T} - (E_{\beta \alpha}^* - v_{\beta \alpha}^*) \frac{h_{\beta r}^{in}}{c_{\beta}^{in} n_{\beta} T} \right]$$

$$(1.13) \quad -2y_\alpha \varepsilon_{rs} = \sum_{\beta} a_{\alpha\beta}'' \frac{\pi_{\beta rs}}{y_{\beta}} \quad \left( y_{\alpha} = \frac{p_{\alpha}}{p} \right)$$

$$(1.14) \quad -y_{\alpha} \frac{\partial T}{\partial x_r} - \frac{T}{p} \sum_{\beta} \frac{\omega_{\alpha\beta}}{m_{\alpha}} [\vartheta_{\alpha\beta} w_{\alpha r} - (\vartheta_{\alpha\beta} - \vartheta_{\alpha\beta}^*) w_{\beta r}] =$$

$$= \sum_{\beta} b_{\alpha\beta}'' \frac{h_{\beta r}{}^{tr}}{y_{\beta}} + \sum_{\beta} b_{\alpha\beta}''' \frac{k}{c_{\beta}{}^{in}} \frac{h_{\beta r}{}^{in}}{y_{\beta}}$$

$$- y_{\alpha} \frac{c_{\alpha}{}^{in}}{k} \frac{\partial T}{\partial x_r} - \frac{T}{p} \sum_{\beta} \omega_{\alpha\beta} [E_{\alpha\beta}^* w_{\alpha r} - (E_{\alpha\beta}^* - \nu_{\alpha\beta}^*) w_{\beta r}] =$$

$$= \sum_{\beta} g_{\alpha\beta}'' \frac{h_{\beta r}{}^{tr}}{y_{\beta}} + \sum_{\beta} g_{\alpha\beta}''' \frac{k}{c_{\beta}{}^{in}} \frac{h_{\beta r}{}^{in}}{y_{\beta}}$$

$$(1.15) \quad \omega_{\alpha\beta} = \frac{n_{\alpha} n_{\beta} k T}{n [D_{\alpha\beta}]_1}, \quad \vartheta_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta} \left( \frac{2}{5} \frac{\Omega_{\alpha\beta}{}^{12}}{\Omega_{\alpha\beta}{}^{11}} - 1 \right)$$

$$E_{\alpha\beta}^* = \langle (\varepsilon_{\alpha i} - \langle \varepsilon_{\alpha} \rangle) (\gamma^2 - \gamma \gamma' \cos \chi) \rangle_{\alpha\beta} / \Omega_{\alpha\beta}{}^{11},$$

$$E_{\beta\alpha}^* = \langle (\varepsilon_{\beta j} - \langle \varepsilon_{\beta} \rangle) (\gamma^2 - \gamma \gamma' \cos \chi) \rangle_{\alpha\beta} / \Omega_{\alpha\beta}{}^{11}$$

$$\gamma_{\alpha\beta}^* = -C_{\alpha\beta}^{(1)} / \omega_{\alpha\beta}, \quad \vartheta_{\alpha\beta}^* = -C_{\alpha\beta}^{(2)} = -C_{\alpha\beta}^{(2')} / \omega_{\alpha\beta},$$

$$\nu_{\alpha\beta}^* = -C_{\alpha\beta}^{(1)*\alpha} / \omega_{\alpha\beta}, \quad \nu_{\beta\alpha}{}^{1*} = -C_{\alpha\beta}^{(1)*\beta} / \omega_{\alpha\beta}$$

Коэффициенты  $a_{\alpha\beta}''$ ,  $b_{\alpha\beta}''$ ,  $b_{\alpha\beta}'''$ ,  $g_{\alpha\beta}''$  и  $g_{\alpha\beta}'''$  можно представить в виде  $A_{\alpha\beta}'' = A_{\alpha\beta} + A_{\alpha\beta}^*$ ,  $A_{\alpha\beta}''' = A_{\alpha\beta}' + A_{\alpha\beta}^{*}$ , причем все  $A_{\alpha\beta}$  и  $A_{\alpha\beta}'$  вычислены в [2], а для  $A_{\alpha\beta}^*$  имеем

$$(1.16) \quad a_{\alpha\beta}^* = -\frac{C_{\alpha\beta}^{(3)}}{p^2}, \quad b_{\alpha\beta}^* = -\frac{2TC_{\alpha\beta}^{(4)}}{(5p^2)}, \quad b_{\alpha\beta}^{*'} = -\frac{TC_{\alpha\beta}^{(2)*\beta}}{m_{\alpha} p^2}$$

$$g_{\alpha\beta}^* = -\frac{TC_{\alpha\beta}^{(2)*\alpha}}{(m_{\alpha} p^2)}, \quad g_{\alpha\beta}^{*'} = -\frac{TC_{\alpha\beta}^{(1)*\alpha\beta}}{p^2}$$

Величины  $C_{\alpha\beta}^{(n)}$ , представляющие собой линейные комбинации интегралов  $\Lambda^{rst}$  с «химическим» сечением столкновений, записаны в [1] для одноуровневой химической реакции. Соответствующее обобщение на случай многоатомных смесей заключается в переопределении интегралов  $\Lambda^{rst}$  так, что

$$(1.17) \quad \Lambda^{rst} = \left( \frac{kT}{2\pi\mu_{AB}} \right)^{1/2} (Q_A Q_B)^{-1} \sum_{ijkl} \int_0^{\infty} d\gamma \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \chi d\chi \times$$

$$\times [\gamma^{r+3s} \cos^l \chi \exp(-\gamma^2 - \varepsilon_{A_i} - \varepsilon_{B_j}) \sigma_{AB}^*(kl/ij)] =$$

$$= \langle \gamma^r \zeta^s \cos^l \chi \rangle_{AB}^*, \quad \gamma = (\mu_{AB}/2kT)^{1/2} g, \quad \zeta^2 = \gamma^2 - \Delta\varepsilon$$

Учет внутренних степеней свободы приводит к тому, что помимо обобщенных выражений  $C_{\alpha\beta}^{(n)}$  появляются также коэффициенты  $C_{\alpha\beta}^{(n)\varepsilon\gamma}$ , которые можно получить из  $C_{\alpha\beta}^{(n)}$  при помощи перехода в соответствующих

выражениях от  $\Lambda^{rsi}$  к  $\Lambda_{\epsilon\gamma}^{rsi}$  причем

$$\Lambda_{\epsilon\alpha}^{rsi} = \langle \gamma^r \zeta^s \cos^i \chi(\epsilon_{\alpha i} - \langle \epsilon_{\alpha} \rangle) \rangle_{AB}^*$$

$$\Lambda_{\epsilon\beta}^{rsi} = \langle \gamma^r \zeta^s \cos^i \chi(\epsilon_{\beta j} - \langle \epsilon_{\beta} \rangle) \rangle_{AB}^*$$

$$\Lambda_{\epsilon_{\alpha}\epsilon_{\beta}}^{rsi} = \langle \gamma^r \zeta^s \cos^i \chi(\epsilon_{\alpha i} - \langle \epsilon_{\alpha} \rangle)(\epsilon_{\beta j} - \langle \epsilon_{\beta} \rangle) \rangle_{AB}^*$$

В [1] коэффициенты  $C_{\alpha\beta}^{(n)}$  записывались с помощью  $k_f^{(0)}$ ,  $k_r^{(0)}$  и безразмерных отношений  $A^{rsi} = \Lambda^{rsi}/\Lambda^{000}$ . Аналогичная запись справедлива и здесь. При этом

$$(1.18) \quad k_f^{(0)} = 8\Lambda^{000}, \quad k_r^{(0)} = \left( \frac{m_A m_B}{m_C m_D} \right)^{1/2} \frac{Q_A Q_B}{Q_C Q_D} k_f^{(0)}$$

Кроме того, при переходе к  $C_{\alpha\beta}^{(n)\epsilon\gamma}$  следует иметь в виду, что члены в этих выражениях, не содержащие  $A^{rsi}$ , в действительности имеют множитель  $A^{000} = 1$ , который должен заменяться на  $A_{\epsilon\gamma}^{000} = \Lambda_{\epsilon\gamma}^{000}/\Lambda^{000}$ .

Разрешая уравнения (1.13), (1.14) относительно  $\pi_{\alpha rs}$ ,  $h_{\alpha r}^{tr}$  и  $h_{\alpha r}^{in}$ , получим

$$(1.19) \quad \pi_{\alpha rs} = -2\eta_{\alpha} \epsilon_{rs}, \quad \pi_{rs} = -2\eta \epsilon_{rs}$$

$$(1.20) \quad \eta_{\alpha} = -y_{\alpha} \begin{vmatrix} a_{\alpha\beta}'' y_{\beta} \\ \delta_{\alpha\gamma} & 0 \end{vmatrix} |a_{\beta\gamma}''|^{-1}, \quad \eta = \sum_{\alpha} \eta_{\alpha}$$

$$(1.21) \quad \mathbf{q} = -\lambda \text{grad } T + \sum_{\alpha} \left( \frac{5}{2} + \langle \epsilon_{\alpha} \rangle \right) p_{\alpha} \mathbf{w}_{\alpha} +$$

$$+ \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{w_{\alpha\beta}}{m_{\alpha} n_{\alpha}} D_{\alpha}^T [\mathbf{w}_{\alpha} - (1 - d_{\alpha}^*) \mathbf{w}_{\beta}], \quad \lambda = \sum_{\alpha} (\lambda_{\alpha}^{tr} + \lambda_{\alpha}^{in})$$

$$(1.22) \quad \lambda_{\alpha}^{tr} = -y_{\alpha} \begin{vmatrix} b_{\beta\gamma}'' b_{\beta\gamma}''' y_{\beta} \\ g_{\beta\gamma}'' g_{\beta\gamma}''' y_{\beta} \frac{c_{\beta}^{in}}{k} \\ \delta_{\alpha\gamma} & 0 & 0 \end{vmatrix} \Delta^{-1}, \quad \Delta = \begin{vmatrix} b_{\beta\gamma}'' b_{\beta\gamma}''' \\ g_{\beta\gamma}'' g_{\beta\gamma}''' \end{vmatrix}$$

$$\lambda_{\alpha}^{in} = -y_{\alpha} \frac{c_{\alpha}^{in}}{k} \begin{vmatrix} b_{\beta\gamma}'' b_{\beta\gamma}''' y_{\beta} \\ g_{\beta\gamma}'' g_{\beta\gamma}''' y_{\beta} \frac{c_{\beta}^{in}}{k} \\ 0 & \delta_{\alpha\gamma} & 0 \end{vmatrix} \Delta^{-1}$$

Здесь под  $a_{\alpha\beta}''$ ,  $b_{\alpha\beta}''$ ,  $b_{\alpha\beta}'''$ ,  $g_{\alpha\beta}''$  и  $g_{\alpha\beta}'''$  подразумеваются квадратные блоки порядка  $N$  ( $N$  — число компонент в смеси), составленные из соответствующих элементов;  $y_{\beta}$ ,  $y_{\beta} c_{\beta}^{in}/k$ ,  $\delta_{\alpha\beta}$  представляют собой столбцы и строки, состоящие из  $N$  элементов ( $\delta_{\alpha\beta}$  — символ Кронекера).

В (1.21), кроме того, введен коэффициент термодиффузии  $D_{\alpha}^T$  для многоатомной газовой смеси [2] и поправочный коэффициент  $d_{\alpha}^* = D_{\alpha}^{T*}/D_{\alpha}^T$ ,

причем

$$(1.23) \quad D_{\alpha}^T = -\frac{m_{\alpha}}{k} \left[ \frac{\vartheta_{\alpha\beta}}{m_{\alpha}} \lambda_{\alpha}^{tr} + \frac{k}{c_{\alpha}^{in}} E_{\alpha\beta}^* \lambda_{\alpha}^{in} \right]$$

$$(1.24) \quad D_{\alpha}^{T*} = \frac{m_{\alpha}}{k} \left[ \frac{C_{\alpha\beta}^{(2)}}{m_{\alpha}\omega_{\alpha\beta}} \lambda_{\alpha}^{tr} + \frac{k}{c_{\alpha}^{in}} \frac{C_{\alpha\beta}^{(1)\varepsilon\beta}}{m_{\alpha}\omega_{\alpha\beta}} \lambda_{\alpha}^{in} \right]$$

Используя (1.19)–(1.24), перепишем уравнения диффузии (1.14) в следующем виде:

$$(1.25) \quad \sum_{\beta} \omega_{\alpha\beta} [w_{\alpha r} - (1 - \gamma_{\alpha\beta}^*) w_{\beta r}] = -p \frac{\partial y_{\alpha}}{\partial x_r} - \left( y_{\alpha} - \frac{\rho_{\alpha}}{\rho} \right) \frac{\partial p}{\partial x_r} + \\ + 2 \left( \eta_{\alpha} - \frac{\rho_{\alpha}}{\rho} \eta \right) \frac{\partial \varepsilon_{rs}}{\partial x_s} - \sum_{\beta} \omega_{\alpha\beta} \left[ \frac{D_{\alpha}^T}{m_{\alpha} n_{\alpha}} - (1 - d_{\beta}^*) \frac{D_{\beta}^T}{m_{\beta} n_{\beta}} \right] \frac{\partial \ln T}{\partial x_r}$$

где  $d_{\beta}^* = D_{\beta}^{T*} / D_{\beta}^T$ , а  $D_{\beta}^T$  и  $D_{\beta}^{T*}$  получаются из (1.23) и (1.24) заменой индексов.

Соотношения (1.19)–(1.25) обобщают соответствующие результаты, полученные в [2] для многоатомной газовой смеси без химических реакций. При этом структура выражений для коэффициентов вязкости  $\eta$  и теплопроводности  $\lambda$  остается той же, однако элементы определителей записываются с учетом вклада от химических реакций в соответствии с (1.16). Некоторые поправки возникают и в уравнениях диффузии за счет коэффициентов  $\gamma_{\alpha\beta}^*$  и  $d_{\beta}^*$ , причем уравнения уже не имеют обычного симметричного вида, характерного для записи этих уравнений в форме Стефана — Максвелла [2, 7]. Несимметричная поправка  $d_{\alpha}^*$  возникает и при записи термодиффузионного члена в выражении для потока тепла (1.21). Отсутствие симметрии связано с тем, что в отличие от обычных неупругих столкновений, сопровождающихся переходами по внутреннему спектру при столкновении любой пары частиц, соударения, приводящие к химической реакции, имеют место лишь для выделенных компонент в соответствии со схемой  $A+B \rightleftharpoons C+D$ .

Полученные выше выражения могут служить основой для расчета коэффициентов переноса в химически реагирующей многоатомной смеси, если из независимых квантовомеханических расчетов, либо из эксперимента известен конкретный вид неупругих сечений рассеяния, в частности сечения реакции  $\sigma_{AB}^*(kl|ij, g, \chi)$ . Для одноуровневой схемы и некоторых простых моделей реакции расчет поправок к коэффициентам переноса, возникающих за счет химической реакции, можно довести до конца [1, 3].

**2. Скалярные неравновесные явления.** В случае векторных и тензорных свойств переноса влияние химических реакций проявляется главным образом в возникновении дополнительных поправок к соответствующим коэффициентам переноса. Однако при рассмотрении скалярных явлений одновременный учет внутренних степеней свободы и химических реакций приводит к появлению новых качественных особенностей, проявляющихся, в частности, в структуре выражений для диагональной части тензора давлений  $P$  и скорости химической реакции  $R_{\alpha}^*$ . Для анализа неравновесных вкладов в эти величины достаточно использовать лишь часть разложения функции распределения (1.9), связанную со скалярными коэффициентами разложения. Ограничиваясь для простоты лишь первыми неисчезающими членами, имеем [2]

$$(2.1) \quad f_{\alpha i} = f_{\alpha i}^{(0)} \left[ 1 + \frac{1}{3} \frac{\Delta E_{\alpha}^{tr}}{kT} (\xi_{\alpha}^2 - 3) + \frac{\Delta E_{\alpha}^{in}}{c_{\alpha}^{in} T} (\varepsilon_{\alpha i} - \langle \varepsilon_{\alpha} \rangle) \right]$$

Подставляя (2.1) в (1.7) и пренебрегая при вычислении  $k_f$  и  $k_r$  квадратичными по моментам членами, находим

$$(2.2) \quad R_A^* = R_A^{(0)} + R_A^{(1)}, \quad R_A^{(0)} = -n_A n_B k_f^{(0)} [1 - \exp(-\Delta\mu)]$$

$$R_A^{(1)} = - \sum_{\beta} \left( \frac{2}{3} \frac{\Delta E_{\beta}^{tr}}{kT} a_{\beta}^{tr} - \frac{\Delta E_{\beta}^{in}}{c_{\beta}^{in} T} a_{\beta}^{in} \right)$$

$$(2.3) \quad m_{\alpha} a_{\alpha}^{tr} = n_A n_B k_f^{(0)} [ (A^{200-3/2}) \mu_{AB} (1-\delta_{\alpha C}) (1-\delta_{\alpha D}) - \exp(-\Delta\mu) (A^{020-3/2}) \mu_{CD} (1-\delta_{\alpha A}) (1-\delta_{\alpha B}) ]$$

$$a_{\alpha}^{in} = -n_A n_B k_f^{(0)} A_{\varepsilon_{\alpha}}^{000} [ (1-\delta_{\alpha C}) (1-\delta_{\alpha D}) - \exp(-\Delta\mu) (1-\delta_{\alpha A}) (1-\delta_{\alpha B}) ]$$

При этом использовано соотношение

$$\lambda n_{CnD} f_{Ck}^{(0)} f_{Di}^{(0)} = n_A n_B f_{Ai}^{(0)} f_{Bj}^{(0)} \exp(-\Delta\mu)$$

следующее из (1.10) и сохранения полной энергии частиц при бинарном столкновении. Здесь  $\Delta\mu = \mu_A + \mu_B - (\mu_C + \mu_D)$  — безразмерное (отнесенное к  $kT$ ) сродство химической реакции [8].

Уравнения для  $\Delta E_{\alpha}^{tr}$  и  $\Delta E_{\alpha}^{in}$  получаются умножением (1.1) на  $(\xi_{\alpha}^2 - 3)$  и  $(\varepsilon_{\alpha i} - \varepsilon_{\alpha})$ , интегрированием по скоростям и суммированием по  $i$ . Исключая из левой части уравнений появляющуюся в них производную  $dT/dt$  с помощью (1.8) и пренебрегая при вычислении правой части квадратичными по моментам членами, находим

$$(2.4) \quad n_{\alpha} \frac{d}{dt} \Delta E_{\alpha}^{tr} + \frac{c_{\alpha}^{in}}{c_{\alpha}} p_{\alpha} \operatorname{div} \mathbf{u} = - \frac{2}{3} \sum_{\beta} c_{\alpha\beta} \frac{n_{\beta} \Delta E_{\beta}^{tr}}{y_{\beta}} +$$

$$+ \sum_{\beta} \frac{k}{c_{\beta}^{in}} c_{\alpha\beta} \frac{n_{\beta} \Delta E_{\beta}^{in}}{y_{\beta}} - a_{\alpha}^{tr} kT [1 - \exp(-\Delta\mu)] + \frac{3}{2} y_{\alpha} \frac{k^2 T}{c_{\alpha}} R_A^* \Delta \varepsilon$$

$$(2.5) \quad n_{\alpha} \frac{d}{dt} \Delta E_{\alpha}^{in} - \frac{c_{\alpha}^{in}}{c_{\alpha}} p_{\alpha} \operatorname{div} \mathbf{u} = \frac{2}{3} \sum_{\beta} d_{\alpha\beta} \frac{n_{\beta} \Delta E_{\beta}^{tr}}{y_{\beta}} -$$

$$- \sum_{\beta} \frac{k}{c_{\beta}^{in}} d_{\alpha\beta} \frac{n_{\beta} \Delta E_{\beta}^{in}}{y_{\beta}} + a_{\alpha}^{in} kT [1 - \exp(-\Delta\mu)] - y_{\alpha} \frac{c_{\alpha}^{in} kT}{c_{\alpha}} R_A^* \Delta \varepsilon,$$

Коэффициенты  $c_{\alpha\beta}$ ,  $c_{\alpha\beta}'$ ,  $d_{\alpha\beta}$  и  $d_{\alpha\beta}'$  вычислены в [2] и выражаются через характерные частоты упругих и неупругих столкновений  $\tau_{\alpha\beta}^{-1}$  и  $\tau_{E_{\alpha\beta}}^{-1}$ . Если  $\tau_{\alpha\beta} \approx \tau_{E_{\alpha\beta}}$  (легкий обмен энергией), то, рассматривая случай, когда макроскопические параметры смеси слабо меняются на длинах и за времена порядка длины и времени свободного пробега частиц, можно пренебречь в левых частях (2.4), (2.5) производными по времени. Решая получаемую систему алгебраических выражений и подставляя выражение для  $\Delta E_{\alpha}^{tr}$  и  $\Delta E_{\alpha}^{in}$  в (2.2), имеем

$$(2.6) \quad R_A^{(1)} = -v \operatorname{div} \mathbf{u} - \kappa kT [1 - \exp(-\Delta\mu)]$$

$$(2.7) \quad v = \frac{1}{c_{\alpha}} \begin{vmatrix} c_{\alpha\beta}^{00} & c_{\alpha\beta}^{01} & y_{\alpha} c_{\alpha}^{in} \\ c_{\alpha\beta}^{10} & c_{\alpha\beta}^{11} & y_{\alpha} c_{\alpha}^{in} \\ a_{\beta}^{tr} & a_{\beta}^{in} & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} c_{\alpha\beta}^{00} & c_{\alpha\beta}^{01} \\ c_{\alpha\beta}^{10} & c_{\alpha\beta}^{11} \end{vmatrix}^{-1}$$

а  $\kappa$  получается из (2.7) заменой  $y_{\alpha} c_{\alpha}^{in}$  и  $y_{\alpha} c_{\alpha}^{in}$  на  $a_{\alpha}^{tr}$  и  $a_{\alpha}^{in}$  и умножением на  $c_{\alpha}/p$ . При этом, как и выше, под  $c_{\alpha\beta}^{mn}$  и  $y_{\alpha} c_{\alpha}^{in}$ ,  $y_{\alpha} c_{\alpha}^{in}$  и т. п. подразумеваются квадратные блоки и строки из  $N$  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 определителя. Последнее связано с тем, что система уравнений для  $\Delta E_{\alpha}^{tr}$  и  $\Delta E_{\alpha}^{in}$  должна быть доопределена условием, следующим из (1.6)

$$(2.8) \quad \sum_{\alpha} n_{\alpha} (\Delta E_{\alpha}^{tr} + \Delta E_{\alpha}^{in}) = 0$$

причем здесь в отличие от [2], эти слагаемые удобно выбрать таким образом, чтобы выполнялось условие  $c_{\alpha\beta}^{10} = c_{\alpha\beta}^{01}$ . Заметим, что условие (2.8) приводит также к тому, что из выражения для  $R_{\alpha}^*$  выпадают члены, пропорциональные теплоте химической реакции.

Поскольку по определению

$$(2.9) \quad P = \left( nkT + \frac{2}{3} \sum_{\alpha} n_{\alpha} \Delta E_{\alpha}^{tr} \right),$$

подставляя в (2.9) значения  $\Delta E_{\alpha}^{tr}$ , найденные из решения алгебраической системы уравнений, следующих из (2.4), (2.5), находим

$$(2.10) \quad P = nkT - \zeta \operatorname{div} \mathbf{u} - \xi kT [1 - \exp(-\Delta\mu)] - \chi R_A^* \Delta \epsilon kT$$

где  $\zeta$  — коэффициент объемной вязкости

$$(2.11) \quad \zeta = -\frac{P}{c_v} \begin{vmatrix} c_{\alpha\beta}^{00} & c_{\alpha\beta}^{01} & y_{\alpha} c^{in} \\ c_{\alpha\beta}^{10} & c_{\alpha\beta}^{11} & y_{\alpha} c_{\alpha}^{in} \\ y_{\beta} & 0 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} c_{\alpha\beta}^{00} & c_{\alpha\beta}^{01} \\ c_{\alpha\beta}^{10} & c_{\alpha\beta}^{11} \end{vmatrix}^{-1}$$

а  $\xi$  получается из (2.11) заменой  $y_{\alpha} c^{in}$  и  $y_{\alpha} c_{\alpha}^{in}$  на  $a_{\alpha}^{tr}$  и  $a_{\alpha}^{in}$  и умножением на  $c_v/p$ , а  $\chi$  — заменой  $y_{\alpha} c^{in}$  на  $(c^{in} - c_v) y_{\alpha}$  и умножением на  $(-1/p)$ .

Структура выражений для  $R_{\alpha}^*$  и  $P$  отличается от обычно используемых соотношений наличием перекрестных членов ( $\sim \operatorname{div} \mathbf{u}$  в  $R_{\alpha}^*$  и  $\sim [1 - \exp(-\Delta\mu)]$  в выражении для  $P$ ). Скалярная часть тензора давлений содержит, кроме того, член, пропорциональный теплоте химической реакции. Наличие указанных перекрестных членов следует из общего рассмотрения в рамках термодинамики необратимых процессов [9], где, однако, соответствующие соотношения записываются лишь при выполнении условия  $\Delta\mu \ll 1$ . Отметим, что коэффициенты  $\nu$  и  $\xi$ , как это и должно быть, удовлетворяют соотношениям взаимности Онзагера, т. е.  $\nu = -\xi$ .

Наличие дополнительных вкладов в  $R_{\alpha}^*$  и  $P$  при одновременном учете внутренних степеней свободы и химических реакций отмечалось при формальном рассмотрении методом Чепмена — Энскога в работе [4], однако соответствующие коэффициенты не вычислялись. Выражения, полученные выше, позволяют рассчитать все скалярные кинетические коэффициенты, если известны сечения соответствующих неупругих процессов.

Поступила 17 II 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жданов В. М., Скачков П. П. Уравнения переноса в химически реагирующих неоднородных газах. Изв. АН СССР, МЖГ, 1972, вып. 3, стр. 124.
2. Алиевский М. Я., Жданов В. М. Явления переноса и релаксация в многоатомных газовых смесях. ЖЭТФ, 1968, т. 55, вып. 7, стр. 221.
3. 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.
4. Людвиг Г., Хейль М. Теория пограничного слоя с диссоциацией и ионизацией. Сб. «Проблемы механики», вып. 4. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
5. 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. 118, стр. 288).
6. Нагнибеда Е. А., Рыдалевская М. А. О принципе детального равновесия и кинетических уравнениях для смеси реагирующих газов. Вестн. ЛГУ, 1970, № 19, стр. 140.
7. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
8. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск, «Наука», 1966.
9. Де Грот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М., «Мир», 1964.