

УДК 533.72

© 1997 г. В.С. ГАЛКИН

## СООТНОШЕНИЯ СТЕФАНА – МАКСВЕЛЛА В НЕРАВНОВЕСНЫХ СМЕСЯХ МНОГОАТОМНЫХ РЕАГИРУЮЩИХ ГАЗОВ

В произвольном приближении по полиномам Сонина получены соотношения Стефана – Максвелла в неравновесных (по внутренним степеням свободы молекул) течениях многокомпонентных смесей газов.

Вывод соотношений Стефана – Максвелла, выражающих диффузионные термодинамические силы в многокомпонентных смесях через диффузионные скорости и градиент температуры в указанном выше приближении, при помощи обычного алгоритма метода Чепмена – Энскога приводит к громоздким формулам. Принципиальное усовершенствование алгоритма дано в [1]. В [2] предложена модификация метода Чепмена – Энскога, обеспечивающая более наглядный и простой вывод этих формул. При этом в случае многоатомных газов рассмотрение фактически было ограничено так называемым неравновесным (обобщенным) приближением Эйкена, когда пренебрегается вкладом неупругих процессов в коэффициенты переноса [3].

В данной заметке учтен этот вклад и она завершает [2].

Рассмотрим систему интегральных уравнений обобщенного метода Чепмена – Энскога для векторной (по  $\mathbf{c}_\Omega$ ) части  $\varphi_\Omega$  поправки к локально-максвелловской функции распределения

$$f_\Omega^{(0)} \left[ \left( W_\Omega^2 - \frac{5}{2} \right) \mathbf{c}_\Omega \nabla \ln T + \frac{n}{n_\Omega} \mathbf{d}_\Omega \mathbf{c}_\Omega \right] = I_\Omega(\varphi) \equiv \sum_{L'L} \int \{ \varphi \} dA_{\Omega L}^{L'} \quad (1)$$

$$f_\Omega^{(0)} = n_\Omega \left( \frac{h_\Omega}{\pi} \right)^{3/2} e^{-W_\Omega^2}, \quad h_\Omega = \frac{m_\Omega}{2kT}, \quad W_\Omega = \sqrt{h_\Omega} \mathbf{c}_\Omega$$

$$n = \sum_\Omega n_\Omega, \quad \rho = \sum_\Omega m_\Omega n_\Omega$$

$$\mathbf{d}_\Omega = \nabla \frac{n_\Omega}{n} + \left( \frac{n_\Omega}{n} - \frac{m_\Omega n_\Omega}{\rho} \right) \nabla \ln p = \frac{1}{p} \int m_\Omega \mathbf{c}_\Omega I_\Omega(\varphi) d\mathbf{c}_\Omega, \quad p = nkT \quad (2)$$

Здесь  $\Omega \equiv i\omega$ ,  $\Psi \equiv j\psi$  и т.д., где  $i, j$  характеризуют сорт, а  $\omega, \psi$  внутреннее энергетическое состояние молекул;  $n_\Omega$  – числовая плотность молекул  $i$ -го сорта, обладающих внутренней энергией  $E_\Omega$ ;  $m_\Omega, \mathbf{c}_\Omega$  – масса и собственная скорость  $\Omega$ -частицы. Далее,  $I_\Omega(\varphi)$  – сумма линейризованных интегралов столкновений, описывающих упругие и неупругие процессы, их подробная сводка дана в [4]. В (1) интегралы неупругих столкновений симметризованы [3], так что  $I_\Omega(\varphi)$  – самосопряженный оператор. Для экономии места в последнем члене (1) опущено суммирование по номеру неупругого процесса, предполагаются учтенными множителями, уменьшающие фазовые объемы при наличии тождественных частиц [4]. Величина  $L' = \Delta\Lambda\Gamma\dots$  включает индексы

частиц после столкновения,  $\Omega L = \Omega \Psi(L - \Psi)$ ,  $L - \Psi = \Sigma \dots$  – до столкновений. Например, в случае парных межмолекулярных взаимодействий  $2 \rightleftharpoons 2$  (обмены поступательной, вращательной и колебательной энергиями, бимолекулярные химические реакции) имеем

$$L' = \Delta\Lambda, \quad L = \Psi, \quad \{\varphi\} = \varphi'_\Delta + \varphi'_\Lambda - \varphi_\Omega - \varphi_\Psi, \quad g_{\Omega\Psi} = |\mathbf{c}_\Omega - \mathbf{c}_\Psi| \quad (3)$$

$$dA_{\Omega\Psi}^{\Delta\Lambda} = \frac{1}{2} \left[ \frac{s_\Omega s_\Psi}{s_\Delta s_\Lambda} \left( \frac{m_\Omega m_\Psi}{m_\Delta m_\Lambda} \right)^3 f_\Delta^{(0)\prime} f_\Lambda^{(0)\prime} + f_\Omega^{(0)} f_\Psi^{(0)} \right] g_{\Omega\Psi} d\sigma_{\Omega\Psi}^{\Delta\Lambda} d\mathbf{c}_\Psi$$

Здесь  $s_\Omega$  – статистический вес энергетического состояния  $\Omega$ -частицы,  $\sigma$  – эффективное сечение. В случае диссоциации ( $2 \rightleftharpoons 3$ , модель Людвига – Хейля)

$$L' = \Delta\Lambda\Gamma, \quad L = \Psi, \quad \{\varphi\} = \varphi'_\Delta + \varphi'_\Lambda + \varphi'_\Gamma - \varphi_\Omega - \varphi_\Psi$$

$$dA_{\Omega\Psi}^{\Delta\Lambda\Gamma} = \frac{1}{2} \left[ \frac{s_\Omega s_\Psi h^3}{s_\Delta s_\Lambda s_\Gamma} \left( \frac{m_\Omega m_\Psi}{m_\Delta m_\Lambda m_\Gamma} \right)^3 f_\Delta^{(0)\prime} f_\Lambda^{(0)\prime} f_\Gamma^{(0)\prime} + f_\Omega^{(0)} f_\Psi^{(0)} \right] g_{\Omega\Psi} d\sigma_{\Omega\Psi}^{\Delta\Lambda\Gamma} d\mathbf{c}_\Psi$$

Чтобы преобразовать (1), положим [2]

$$\varphi_\Omega = \varphi_\Omega^\circ + \psi_\Omega, \quad \varphi_\Omega^\circ = 2h_\Omega \mathbf{V}_\Omega \mathbf{c}_\Omega, \quad \int f_\Omega^{(0)} \psi_\Omega \mathbf{c}_\Omega d\mathbf{c}_\Omega = 0, \quad \mathbf{V}_\Omega = \frac{1}{n_\Omega} \int \varphi_\Omega^\circ f_\Omega^{(0)} \mathbf{c}_\Omega d\mathbf{c}_\Omega \quad (4)$$

Здесь  $\mathbf{V}_\Omega$  – диффузионная скорость. Из (1) исключаем  $\mathbf{d}_\Omega$  с помощью (2), разлагаем возникающий интегральный оператор от  $\varphi^\circ$  по полиномам Сонина  $S_{\frac{3}{2}}^{(m)}(W_\Omega^2)$  [2]. В результате (1) приводится к виду

$$\begin{aligned} f_\Omega^{(0)} \left[ \left( W_\Omega^2 - \frac{5}{2} \right) \mathbf{c}_\Omega \nabla \ln T - \mathbf{c}_\Omega \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{\Psi} \frac{n\sqrt{\pi}}{2n_\Omega} \frac{m! q_{\Omega\Psi}^{(m)}}{\Gamma(\frac{5}{2} + m)} S_{\frac{3}{2}}^{(m)}(W_\Omega^2) (\mathbf{V}_\Psi - \mathbf{V}_\Omega) \right] = \\ = I_\Omega(\Psi) - \frac{f_\Omega^{(0)} \mathbf{c}_\Omega}{n_\Omega kT} \int m_\Omega \mathbf{c}_\Omega I_\Omega(\Psi) d\mathbf{c}_\Omega \end{aligned} \quad (5)$$

Величина  $q_{\Omega\Psi}^{(m)}$  определена ниже,  $\Gamma$  – гамма-функция. Из (5) следует  $\psi_\Omega = \psi_\Omega^T + \psi_\Omega^V$ , слагаемые определяются соответственно первым и вторым членами левой части (5). В силу определения (4) разложение  $\psi_\Omega$  по  $S_{\frac{3}{2}}^{(p)}$  не будет содержать слагаемого с  $p = 0$ , а второй член правой части (5) не дает вклада в уравнения для коэффициентов разложения [2]. Это упрощает выкладки и придает теории большую последовательность. Учитывая в разложении по полиномам Сонина слагаемые вплоть до  $N$ -го порядка включительно, запишем

$$\psi_\Omega^T = 2h_\Omega \mathbf{c}_\Omega \sum_{p=1}^N a_{\Omega p}^{(N)} S_{\frac{3}{2}}^{(p)}(W_\Omega^2) \nabla \ln T \quad (6)$$

Умножая уравнения для  $\psi_\Omega^T$  на  $W_\Omega S_{\frac{3}{2}}^{(q)}$  и интегрируя по  $\mathbf{c}_\Omega$ , после некоторых преобразований находим систему уравнений для коэффициентов  $a_{\Omega p}^{(N)}$

$$\sum_{p=1}^N \sum_{\Psi} q_{\Omega\Psi}^{(m,p)} a_{\Psi p}^{(N)} = \frac{15}{4} \frac{n_\Omega}{n} \delta_{1m}, \quad m = 1, \dots, N \quad (7)$$

$$q_{\Omega\Psi}^{(m,p)} = \frac{m_\Omega}{p} \sum_{\Lambda} \left\{ \delta_{\Omega\Psi} [\boldsymbol{\eta}_\Omega^{(m)}, \boldsymbol{\eta}_\Omega^{(p)}]_{\beta}^{L'} + \delta_{\epsilon\Psi} \sqrt{\frac{m_\epsilon}{m_\Omega}} [\boldsymbol{\eta}_\Omega^{(m)}, \boldsymbol{\eta}_\epsilon^{(p)}]_{\beta}^{L'} + \dots + \right.$$

$$+ \delta_{\Delta\Psi} \sqrt{\frac{m_{\Delta}}{m_{\Omega}}} [\eta_{\Omega}^{(m)}, \eta_{\Delta}^{(p)'}]_B^{L'} + \delta_{\Lambda\Psi} \sqrt{\frac{m_{\Lambda}}{m_{\Omega}}} [\eta_{\Omega}^{(m)}, \eta_{\Lambda}^{(p)'}]_B^{L'} + \dots \quad (8)$$

$$\eta_{\Omega}^{(m)} = w_{\Omega} S_{\frac{3}{2}}^{(m)}(W_{\Omega}^2)$$

$$A = L'\epsilon(L - \Psi), \quad L' = \Delta\Lambda \dots, \quad B = \Omega\epsilon(L - \Psi), \quad L - \Psi = \Sigma \dots$$

$$[\eta_{\Omega}^{(m)}, \eta_{\Psi}^{(p)'}]_B^{L'} = \int \eta_{\Omega}^{(m)} \eta_{\Psi}^{(p)} dA_B^{L'} dc_{\Omega}, \quad [\eta_{\Omega}^{(m)}, \eta_{\Delta}^{(p)'}]_B^{L'} = - \int \eta_{\Omega}^{(m)} \eta_{\Delta}^{(p)'} dA_B^{L'} dc_{\Omega} \quad (9)$$

По сравнению с (1) набор индексов  $A$  отличается от  $L'L$  заменой  $\Psi$  на  $\epsilon$ . В (8) удержаны лишь слагаемые для случая (3), когда индексы  $L - \Psi$  опускаются. Для диссоциации-рекомбинации дополнительные члены выписываются очевидным образом. В (7), (8)  $\delta$  – символ Кронекера. Слагаемые (8), различающиеся только глухими индексами, можно просуммировать [4].

Входящая в (5) величина  $q_{\Omega\Psi}^{(m)}$  получается из (8) так: опускается первый член, пропорциональный  $\delta_{\Omega\Psi}$ , полагается  $p = 0$ , полученное умножается на  $-1$ .

При определении  $\Psi_{\Omega}^V$  применяется методика представления [2]

$$\rho_{\Omega} V_{\Omega} = \sum_{\Gamma} \left( \delta_{\Omega\Gamma} - \frac{\rho_{\Omega}}{\rho} \right) w_{\Gamma}, \quad \rho_{\Omega} = m_{\Omega} n_{\Omega}$$

Неоднородная часть уравнения для  $\Psi_{\Omega}^V$  преобразуется с использованием закона сохранения импульса сталкивающихся частиц. В итоге

$$\Psi_{\Omega}^V = -2h_{\Omega} c_{\Omega} \sum_{p=1}^N \sum_{\Gamma} d_{\Omega p}^{\Gamma(N)} S_{\frac{3}{2}}^{(p)}(W_{\Omega}^2) (V_{\Gamma} - V_{\Omega}) \quad (10)$$

$$\sum_{p=1}^N \sum_{\Psi} q_{\Omega\Psi}^{(m,p)} d_{\Psi p}^{\Gamma(N)} = q_{\Omega\Gamma}^{(m,0)}, \quad \sum_{\Gamma} d_{\Omega p}^{\Gamma(N)} = 0, \quad m \in [1, N]$$

Здесь  $\Gamma$  пробегает все номера "компонентов"  $\Omega$ -смеси, как и  $\Psi$ .

Теперь, используя выражение (2)  $d_{\Omega}$  через  $L_{\Omega}(\Phi^{\circ} + \Psi)$ , формулы (4), (6)–(10) и примененную методику получения уравнений для коэффициентов разложения  $\Psi_{\Omega}$  по  $S_{\frac{3}{2}}^{(p)}$ , найдем соотношения Стефана – Максвелла

$$d_{\Omega} = \frac{2}{3} \sum_{\Psi} q_{\Omega\Psi}^{(0)} h_{\Omega\Psi}^{(N)} (V_{\Psi} - V_{\Omega}) - \frac{2}{3} \sum_{p=1}^N \sum_{\Psi} q_{\Omega\Psi}^{(0,p)} d_{\Psi p}^{(N)} \nabla \ln T \quad (11)$$

$$h_{\Omega\Psi}^{(N)} = 1 + \frac{1}{q_{\Omega\Psi}^{(0)}} \sum_{p=1}^N \sum_{\Gamma} q_{\Omega\Gamma}^{(0,p)} d_{\Gamma p}^{\Psi(N)}$$

Используя полученное решение, выражение для теплового потока поступательной энергии сразу записывается через  $\nabla T$  и диффузионные скорости [2].

**Заключение.** Формулы (11) являются решением поставленной задачи, т.е. соотношениями Стефана – Максвелла для неравновесных течений смесей многоатомных химически реагирующих газов в произвольном приближении по полиномам Сонина, описываемых уравнениями газодинамики с поуровневой кинетикой. Структура полученных соотношений такая же, как и в смеси одноатомных газов [1, 2], но коэффициенты при разностях диффузионных скоростей и градиенте температуры зависят не только от концентраций химических компонентов, температуры и сечений упругих столкновений, но и от сечений неупругих столкновений и заселенностей. В частных случаях заселенности могут быть функциями некоторых макропараметров, подстановка их в (11) дает более простые соотношения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-01-00236а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесников А.Ф., Тирский Г.А. Уравнения гидродинамики для частично ионизованных многокомпонентных смесей газов с коэффициентами переноса в высших приближениях // Молекулярная газодинамика. М.: Наука, 1982. С. 20–44.
2. Галкин В.С., Макашев Н.К. Модификация первого приближения метода Чепмена – Энскога для смеси газов // Изв. РАН. МЖТ. 1992. № 4. С. 178–185.
3. Галкин В.С., Коган М.Н., Макашев Н.К. Обобщенный метод Чепмена – Энскога. I. Уравнения неравновесной газовой динамики // Уч. зап. ЦАГИ. 1974. Т. 5. № 5. С. 66–76.
4. Алексеев Б.В., Грушин И.Т. Процессы переноса в реагирующих газах и плазме. М.: Энергоатомиздат, 1994. 433 с.

Москва

Поступила в редакцию  
16.V.1996