



Колесниченко А.В.

Термодинамический вывод новой формы соотношений Стефана–Максвелла и алгебраических уравнений для коэффициентов переноса, соотнесенных с диффузионно-тепловыми процессами в многокомпонентной сплошной среде

Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Колесниченко А.В. Термодинамический вывод новой формы соотношений Стефана–Максвелла и алгебраических уравнений для коэффициентов переноса, соотнесенных с диффузионно-тепловыми процессами в многокомпонентной сплошной среде // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2014. № 91. 47 с. URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2014-91>

**Ордена Ленина
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ
имени М.В. Келдыша
Российской академии наук**

А.В. Колесниченко

**Термодинамический вывод новой формы
соотношений Стефана–Максвелла
и алгебраических уравнений
для коэффициентов переноса, соотнесенных
с диффузионно-тепловыми процессами
в многокомпонентной сплошной среде**

Москва — 2014

Колесниченко А.В.

Термодинамический вывод новой формы соотношений Стефана–Максвелла и алгебраических уравнений для коэффициентов переноса, соотнесённых с диффузионно-тепловыми процессами в многокомпонентной сплошной среде.

Методами термодинамики необратимых процессов с использованием принципа взаимности Онзагера–Казимира получены определяющие соотношения для термодинамических потоков диффузии и тепла в газовой смеси, в частности, выведены точные соотношения Стефана–Максвелла для потоков многокомпонентной диффузии и соответствующее им выражение для потока тепла. Наличие точных определяющих соотношений «силы через потоки» позволило феноменологически получить точные алгебраические формулы, связывающие между собой коэффициенты бинарной и многокомпонентной диффузии, термодиффузионные отношения, коэффициенты термодиффузии и теплопроводности. Все выведенные соотношения по структуре полностью тождественны аналогичным соотношениям, полученным в кинетической теории многокомпонентных смесей одноатомных газов умеренной плотности в рамках первого приближения метода Чепмена–Энскога. Поскольку термодинамический подход, в отличие от кинетического, не связан с постулированием конкретного вида межмолекулярного потенциала, то полученные в работе результаты носят универсальный характер и пригодны для описания диффузионно-тепловых процессов для широкого класса сплошных сред (многоатомных смесей газов, плотных газов, жидких растворов и т.п.).

Ключевые слова: необратимая термодинамика, массо- и теплоперенос.

Aleksander Vladimirovich Kolesnichenko

Thermodynamic derivation of the new form Stefan–Maxwell relations and algebraic equations for the transport coefficients correlated with diffusion-thermal processes in multicomponent continuous medium.

Methods of thermodynamics of irreversible processes, using the principle of reciprocity of Onsager–Casimir obtained defining relations for the thermodynamic diffusion and heat flows in the gas mixture, in particular, derived exact Stefan–Maxwell relations for multicomponent diffusion flows and their corresponding expression for the heat flow. Accurate defining relations "forces through flows" allowed to obtain phenomenologically algebraic formulas relating the coefficients of binary and multicomponent diffusion, thermodiffusion relations, the coefficients of thermal diffusion and thermal conduction. All relations derived completely identical in structure similar relations obtained in the kinetic theory of multicomponent mixtures of monatomic gases of moderate density within the first approximation of the Chapman–Enskog. Since the thermodynamic approach is not associated with a specific microscopic model postulating the medium, the results of this work are universal and suitable for the description of a wide class of continuous media (polyatomic gas mixtures, dense gases, liquid solutions, etc.).

Key words: irreversible thermodynamics, mass and heat transfer.

Введение

Изучение явлений окружающего нас материального мира часто удобно осуществлять с помощью математических моделей для сред, полей и процессов, которые позволяют осмысливать наблюдения и развивать методы прогнозирования предстоящих событий. Каждая такая модель представляет собой определённую схематизацию изучаемого физического явления, учитывающую не всю полноту свойственных ему факторов, а лишь некоторую их часть, характеризующую явление с той или иной стороны. Одним из общих методов схематизации движения жидкостей, газов и других деформируемых тел, является метод, основанный на построении новых континуальных моделей среды с усложнёнными физико-химическими свойствами (*Седов, 1973*). Схематизация, при которой происходит замена реальной природной среды, состоящей из отдельных молекул, непрерывным континуумом, оказывается весьма удобной для применения мощного математического аппарата непрерывных функций и, как показала практика, в подавляющем большинстве случаев вполне эффективна для изучения множества наблюдаемых природных явлений и процессов (см., например, *Оран, Борис, 1990*).

Существует великое множество интересных и актуальных задач, которые можно и нужно решать в рамках уже введённых в научный арсенал и ставших классическими моделей сплошных сред. Мне представляется уместным отметить здесь исключительную роль академика Л.И. Седова, который впервые в нашей стране поставил вопрос о необходимости построения неклассических моделей сплошных сред с усложнёнными физико-химическими и тепловыми свойствами, которые позволяют дать описание новых механических эффектов и разрешать важные проблемы, возникающие во всевозможных механических приложениях. В частности, им впервые была обоснована фундаментальная роль термодинамических представлений и кинетических закономерностей физики и химии при конструировании моделей континуальной механики для получения определяющих материальных уравнений, которые совместно с основными законами сохранения описывают движение и физико-химические явления и процессы (см. *Седов, 1962*). В связи с построением новых актуальных моделей сплошных сред возникает проблема получения на единых основаниях фундаментальных соотношений, которые содержали бы в себе как частные случаи соответствующие базовые закономерности, плодотворность которых уже продемонстрирована и доказана в механике, физике и химии при изучении материальных сред и полей.

Очевидно, что в качестве фундаментальной основы получения замкнутых систем соответствующих дифференциальных уравнений должны лежать универсальные законы, которые могут служить базой для введения различных гипотез и закономерностей, подлежащих проверке при моделировании разнообразных физических явлений. Как хорошо известно, таким опорным базисом при теоретическом построении моделей сплошных сред служат универсальные за-

коны механики о сохранении массы, количества движения и момента количества движения, универсальные законы термодинамики о сохранении энергии (первый закон термодинамики), об изменении или сохранении энтропии (второй закон термодинамики), законы химической кинетики и т. п. Важно особо отметить, что законы неравновесной термодинамики при моделировании новых континуальных моделей играют ключевую роль, поскольку используются также для установления определяющих материальных соотношений, выражающих специфические свойства конкретной сплошной среды (Де Гроот., Мазур, 1964; Дьярмати, 1974). Современная неравновесная термодинамика включает в себя несколько относительно новых направлений, таких как: теории с внутренними переменными (Пригожин, Кондепуди, 2002), новые формулировки рациональной термодинамики (Трусделл, 1984), теории, включающие флуктуации или основанные на кинетической теории газов (Кайзер, 1990), теория информации или нелинейные динамические системы (Анищенко и др. 2003). Все подобного рода научные направления опираются на общую идею, согласно которой модели механики сплошной среды и сопряжённую им неравновесную термодинамику необходимо разрабатывать параллельно в близком соотношении между собой. Они предполагают, что используемая в модели модифицированная термодинамика заранее определяется гипотезой о локальном термодинамическом равновесии, но может отличаться от другой в зависимости от выбранных переменных, определения энтропии и потока энтропии, интерпретации второго закона и т.п. Вместе с тем, в последнее десятилетие широкое распространение получила так называемая расширенная необратимая термодинамика, выходящая за пределы гипотезы о локальном равновесии за счёт модификации таких базовых и концептуальных понятий, как энтропия, температура, давление или химический потенциал (см. Жоу, Касас-Баскес, Лебон, 2006). Эта теория вводит в рассмотрение в качестве дополнительных независимых переменных диссипативные термодинамические потоки (типа потока тепла, диффузии или тензора вязких напряжений), фигурирующие в уравнениях баланса массы, импульса и энергии. Это позволяет разработать формализм для получения как определяющих материальных уравнений для классических переменных, задаваемых обычными законами баланса, так и для нахождения соответствующих эволюционных дифференциальных уравнений (совместимых со вторым законом термодинамики) для диссипативных потоков, описывающих реакцию системы на воздействие высокочастотных (коротковолновых) возмущений – путём введения функций памяти и обобщённых коэффициентов переноса, зависящих от частоты и волнового вектора (Колесниченко, 2014b).



Академик Л.И.Седов

В серии опубликованных в последнее время работ (Колесниченко, 1979; 1980; 1998; 2002; 2003; 2004a,b; 2005a,b; 2014a,b,c; Колесниченко, Турский,

1979; Колесниченко, Маров, 1999; 2014) была предпринята попытка конструирования на основе систематического использования термодинамики необратимых процессов континуальных моделей сжимаемых сред, включающих модели ламинарного движения многокомпонентных систем с учётом процессов диффузии, теплопередачи и вязкости, а также химических превращений, модели турбулентного движения химически активных газов, модели структурированного турбулентного течения однородной жидкости, модели турбулизованного движения электропроводной среды, взаимодействующей с внешним электромагнитным полем. Настоящая работа, посвящённая формулировке общих законов баланса массы, количества движения и энергии в многокомпонентной химически активной газовой смеси, является до некоторой степени исходной для термодинамического моделирования многокомпонентной турбулентности, отражённого в упоминаемых выше работах автора. В ней рассмотрена методика термодинамического вывода точных определяющих соотношений «силы через потоки» для многокомпонентной сплошной среды. Наличие этих соотношений позволяет получить ряд важных алгебраических формул, связывающих между собой многокомпонентные и бинарные коэффициенты диффузии, термодиффузионные отношения, коэффициенты термодиффузии и многокомпонентной диффузии, истинный и парциальный коэффициенты теплопроводности. Все эти функциональные связи находятся в полном согласии с аналогичными результатами газокINETической теории многокомпонентных смесей одноатомных газов, полученными в рамках второго приближения метода Чепмена–Энскога (см. *Curtiss, 1968; Ферцигер, Канер, 1976*). Однако, в отличие от газокINETического, приведённый здесь термодинамический подход не связан с конкретизацией микроскопической модели взаимодействия молекул. Это доказывает универсальный характер полученных результатов, которые могут быть использованы для моделирования широкого класса сплошных сред.

1. Законы сохранения и уравнения балансов

1.1. Общий вид уравнения баланса

Рассмотрим феноменологический подход к моделированию ламинарного течения газовой N -компонентной смеси. Очевидно, что с точки зрения макроскопических свойств подобную газовую среду можно рассматривать как континуальную и для её адекватного описания воспользоваться феноменологическими методами механики смесей, позволяющими, при использовании принципов неравновесной термодинамики, получить систему гидродинамических уравнений со всеми необходимыми замыкающими соотношениями (см., например, *Де Гроот, Мазур, 1964*). Заметим, что подобный феноменологический подход позволяет разработать также замкнутые полуэмпирические модели развитых турбулентных течений реагирующих газовых сред (*Marov., Kolesnichenko, 2013.*).

В отличие от гидродинамики одножидкостного континуума, смесь будем

охарактеризовывать рядом дополнительных параметров, определяющих её химический состав. К переменным состояниям смеси будем относить среднemasсовую плотность $\rho(x_j, t)$, гидродинамическую скорость $u(x_j, t)$, термодинамическое давление $p(x_j, t)$, температуру $T(x_j, t)$ и концентрации $n_\alpha(x_j, t)$ отдельных химических компонентов. Далее параметрам системы, относящимся к различным компонентам смеси, будем присваивать нижние индексы, в качестве которых используются буквы греческого алфавита α, β, \dots . Переменные состояния будем считать непрерывными функциями времени t и пространственных (эйлеровых) координат x_1, x_2, x_3 .

Как известно (см., например, *de Groot, Mazur, 1964*), в основе гидродинамической модели реагирующей смеси лежат дифференциальные уравнения в частных производных (являющиеся следствием интегральных законов сохранения) и определяющие соотношения для потоков диффузии, тепла и тензора вязких напряжений. Эти уравнения должны быть дополнены соответствующими уравнениями химической кинетики, уравнениями состояния для давления (термическое уравнение состояния) и внутренней энергии (калорическое уравнение состояния). Кроме этого, необходимо знание термодинамических функций (таких как внутренняя энергия, энтропия или теплоёмкость среды), формул для различных коэффициентов молекулярного переноса и скоростей химических реакций. Дифференциальные уравнения движения требуют задания начальных и краевых условий, которые, описывая геометрию рассматриваемой термо- и гидродинамической системы (материальный объект, имеющий чётко заданные границы) и обмен массой, импульсом и энергией с внешней средой, должны быть сформулированы *ad hoc* для каждой конкретной гидродинамической задачи.

Рассмотрим сначала общий вид уравнения баланса для различных физических параметров, характеризующих состояние смеси и её динамику (например, массы, количества движения, внутренней энергии и пр.). Локальное изменение какой-либо полевой величины $\Lambda = \int_W (\mathcal{A}\rho) dW$ за единицу времени

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \int_W (\mathcal{A}\rho) dW = \int_W \frac{\partial}{\partial t} (\mathcal{A}\rho) dW$$

равно разности между скоростью образования $\int_W \sigma_{(\mathcal{A})} dW$ величины Λ в нем изменяющем своего положения (в системе координат x_1, x_2, x_3) объёме жидкости

W и скоростью оттока $\oint_{\partial W} (\mathcal{J}'_{(\mathcal{A})j} n_j) d\Sigma$ этой величины через поверхность ∂W ,

ограничивающую объём W . Здесь $\partial(\dots)/\partial t$ – локальная производная Эйлера по времени; $\mathcal{A}(x_j, t)$ – удельное значение экстенсивного параметра Λ ; $\sigma_{(\mathcal{A})}(x_j, t)$

– плотность внутреннего источника признака \mathcal{A} (скорость производства (>0) или уничтожения (<0) признака $\mathcal{A}(x_j, t)$ в единице объёма); $J'_{(\mathcal{A})j}(x_j, t)$ – молекулярный поток признака \mathcal{A} (равный сумме всех видов переноса $\mathcal{A}(x_j, t)$ через единичную поверхность), включающий конвективную часть ($\rho \mathcal{A} u_j$) и кондуктивный субстанциональный поток $J_{(\mathcal{A})j}$, определяющий поверхностные воздействия рассматриваемой системы на интегральную величину Λ ($J'_{(\mathcal{A})j} \equiv \rho \mathcal{A} u_j + J_{(\mathcal{A})j}$); n_j – нормальный единичный вектор с внешней стороны поверхности ∂W , ограничивающей объём жидкости W , а $d\Sigma$ – величина площади на ∂W . Таким образом, интегральная форма уравнения баланса (сохранения) величины Λ имеет вид

$$\begin{aligned} \int_W \frac{\partial}{\partial t} (\mathcal{A} \rho) dW &= \int_W \sigma_{(\mathcal{A})} dW - \oint_{\partial W} (\rho \mathcal{A} u_j n_j) d\Sigma - \oint_{\partial W} (J_{(\mathcal{A})j} n_j) d\Sigma = \\ &= \int_W \left\{ \sigma_{(\mathcal{A})} - \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \mathcal{A} u_j) - \frac{\partial}{\partial x_j} J_{(\mathcal{A})j} \right\} dW, \end{aligned}$$

где второе равенство в правой части записано с учётом теоремы Гаусса–Остроградского. Здесь и всюду далее использовано правило Эйнштейна: если в одном члене уравнения индекс повторяется дважды, то по нему производится суммирование. Поскольку это уравнение справедливо для любого объёма W , покоящегося относительно системы координат x_1, x_2, x_3 , то интегральному уравнению баланса (когда подынтегральные выражения являются непрерывными функциями координат) можно придать дифференциальную (локальную) форму

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathcal{A}) = - \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \mathcal{A} u_j + J_{(\mathcal{A})j}) + \sigma_{(\mathcal{A})}. \quad (1.1)$$

Заметим, что выбор потока $J_{(\mathcal{A})j}$ и источника $\sigma_{(\mathcal{A})}$ в уравнении (1.1), вообще говоря, неоднозначен, поскольку замена $J_{(\mathcal{A})j}$ на $(J_{(\mathcal{A})j} + B_j)$ и $\sigma_{(\mathcal{A})}$ на $(\sigma_{(\mathcal{A})} + \partial B_j / \partial x_j)$ (где B_j – компонента некоторого произвольного вектора) не изменит уравнения баланса (1.1). При выборе вектора B_j в каждом конкретном случае необходимо принимать во внимание физический смысл величины \mathcal{A} и при прочих равных условиях руководствоваться соображениями удобства.

Отметим также, что если область жидкости W содержит некоторую поверхность сильного разрыва G , такую, что все подынтегральные функции в поверхностных интегралах по δW при стягивании δW к G имеют конечные значения (различные на разных сторонах G), то с помощью интегрального уравнения баланса можно получить универсальные динамические и термодинами-

ческие условия на сильных разрывах для материальных сред

$$-\left[\rho \mathcal{A} u_j \mathbf{n}_j\right] + \left[\mathbf{n}_j J_{(\mathcal{A})j}\right] = \sigma_{(\mathcal{A})}^G.$$

Здесь прямые скобки означают скачок какой-либо характеристики $\mathcal{A}(x_j, t)$ на разрыве, а величина $\sigma_{(\mathcal{A})}^G$ является поверхностной плотностью распределения интенсивности производства признака $\mathcal{A}(x_j, t)$ на G (очевидно, что для сохраняющихся величин $\sigma_{(\mathcal{A})}^G = 0$).

Проанализируем теперь случаи различных параметров \mathcal{A} в (1.1), описывающих регулярное движение смеси реагирующих газов.

1.2. Уравнения баланса масс

Классическим примером уравнения баланса (1.1) является хорошо известное уравнение непрерывности жидкости

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_j) = 0, \quad (1.2)$$

отражающее факт сохранения полной массы смеси в произвольной внутренней точке среды при её движении. В этом случае: $\mathcal{A} \equiv 1$, $\Lambda \equiv M = \int_W \rho dW$,

$J_{(M)j} \equiv 0$, $\sigma_{(M)} \equiv 0$. Для многокомпонентной среды массовая плотность $\rho(x_j, t)$ и j -я (декартова) компонента $u_j(x_j, t)$ гидродинамической скорости течения определяются формулами

$$\rho \equiv \sum_{\alpha=1}^N \rho_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} n_{\alpha}, \quad \rho u_j \equiv \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} n_{\alpha} u_{\alpha j}, \quad (1.3)$$

где $n_{\alpha}(x_j, t)$, $\rho_{\alpha}(x_j, t)$, m_{α} и $u_{\alpha j}(x_j, t)$ – соответственно числовая плотность (на единицу объёма смеси), массовая плотность, молекулярная масса и j -я компонента гидродинамической скорости частиц сорта α .

Далее будет использоваться операторное соотношение

$$\rho \frac{d}{dt} \mathcal{A} = \frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathcal{A}) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \mathcal{A} u_j), \quad (1.4)$$

дающее связь между субстанциональным и локальным изменениями характеристики $\mathcal{A}(x_j, t)$ и позволяющее записать дифференциальное уравнение баланса (1.1) в субстанциональной форме

$$\rho \frac{d}{dt} \mathcal{A} = - \frac{\partial}{\partial x_j} J_{(\mathcal{A})j} + \sigma_{(\mathcal{A})}. \quad (1.1^*)$$

Соотношение (1.4) является следствием уравнения непрерывности (1.2) и определения субстанциональной (лагранжевой) производной по времени

$$\frac{d}{dt} \mathcal{A} \equiv \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial t} + u_j \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial x_j}, \quad (1.5)$$

описывающей скорость изменения $\mathcal{A}(x_j, t)$ в сопутствующей системе координат, связанной с элементом среды, движущимся со скоростью u_j . Часто удобно выразить баланс массы (1.2) в терминах удельного объёма смеси $v(x_j, t) (\equiv 1/\rho)$. Если положить в (1.4) $\mathcal{A} \equiv v$, то получим следующую форму уравнения (2.1.2):

$$\rho \frac{d}{dt} v = \frac{\partial u_j}{\partial x_j}. \quad (1.6)$$

Субстанциональные уравнения балансов для отдельных химических компонентов смеси имеют вид

$$\rho \frac{d}{dt} z_\alpha \equiv \frac{\partial}{\partial t} (\rho z_\alpha) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho z_\alpha u_j) = - \frac{\partial}{\partial x_j} J_{\alpha j} + \sum_{s=1}^r v_{\alpha s} \xi_s, \quad (\alpha = 1, 2, \dots, N). \quad (1.7)$$

Здесь $z_\alpha(x_j, t) \equiv n_\alpha/\rho$ – удельная (на единицу массы суммарного континуума) числовая плотность α -компоненты; $J_{\alpha j}(x_j, t) \equiv n_\alpha(u_{\alpha j} - u_j)$ – j -я декартова компонента молекулярного потока диффузии частиц сорта α ; $\sigma_{(z_\alpha)} \equiv \sigma_\alpha(x_j, t) = \sum_{s=1}^r v_{\alpha s} \xi_s$ – «источниковый член», представляющий собой интенсивность производства частиц (атомов и молекул) сорта α за счёт химических реакций; $\xi_s(x_j, t)$ – скорость протекания s -ой химической реакции ($s = 1, 2, \dots, r$); $v_{\alpha s}$ – стехиометрические коэффициенты вещества сорта α в s -ой реакции, которые положительны для продуктов реакции и отрицательны для реагентов. Заметим, что уравнения (1.7) линейно зависимы, поскольку справедливы следующие соотношения:

$$\sum_{\alpha=1}^N m_\alpha z_\alpha(x_j, t) = 1 \quad (1), \quad \sum_{\alpha=1}^N m_\alpha J_{\alpha j}(x_j, t) = 0 \quad (2),$$

$$\sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \sigma_{\alpha}(x_j, t) = \sum_{s=1}^r \xi_s \left[\sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} v_{\alpha s} \right] = 0 \quad (3), \quad (1.8)$$

причём тождества (1.8^(1,2)) являются следствием определений (1.3) для массовой плотности ρ и гидродинамической скорости u_j полного континуума, а соотношение (1.8⁽³⁾) есть следствие закона сохранения массы в химических реакциях, $\sum_{\alpha} m_{\alpha} v_{\alpha s} = 0$, ($s = 1, 2, \dots, r$). В связи с этим одно из дифференциальных уравнений (1.7) всегда можно исключить из рассмотрения, заменив его алгебраическим интегралом (1.8⁽²⁾).

1.3. Сохранение импульса и уравнение движения смеси

Уравнение движения для многокомпонентной смеси в субстанциональной форме имеет вид

$$\rho \frac{d}{dt} u_i = - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + \rho \sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} F_{\alpha i}, \quad (1.9)$$

где $p(x_j, t)$ – термодинамическое давление смеси; $\tau_{ij}(x_j, t)$ – компонента симметричного (следствие закона сохранения момента количества движения) тензора вязких напряжений, связанного с процессами молекулярного переноса количества движения всех компонентов смеси; $F_{\alpha j}(x_j, t)$ – j -я декартова компонента суммарной внешней силы, действующей на одну частицу сорта α . В дальнейшем силу тяжести будем выделять в явном виде, тогда

$$F_{\alpha j} \equiv m_{\alpha} g_j + F_{\alpha j}^*, \quad \rho \sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} F_{\alpha j} = -\rho g \delta_{j3} + \sum_{\alpha=1}^N n_{\alpha} F_{\alpha j}^*, \quad (1.10)$$

где $g_j = \{0, 0, -g\}$, g – ускорение свободного падения; $F_{\alpha j}^*(x_j, t)$ – сила негравитационного происхождения (например, электромагнитная сила Лоренца). При написании формулы (1.10) было учтено, что ось Oz направлена вверх, по нормали к эквипотенциальной поверхности силы тяжести (координата $x_3 \equiv z$ отсчитывается от некоторой начальной эквипотенциальной поверхности).

Уравнение (1.10) можно рассматривать как постулат, на котором основана механика многокомпонентной среды. Физический смысл этого уравнения станет гораздо яснее, если его записать в виде уравнения баланса

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u_i) = - \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_i u_j + p \delta_{ij} - \tau_{ij}) + \rho \sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} F_{\alpha i}. \quad (1.11)$$

Сопоставление (1.9^{*}) с общим уравнением баланса (1.1) даёт для источника, со-

ответствующего i -ой компоненте полного импульса $\sigma_{(u_i)}(x_j, t)$, выражение $\sigma_{(u_i)}(x_j, t) \equiv \rho \sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} F_{\alpha i}$, из которого следует, что полный импульс сохраняется в отсутствие внешних сил.

1.4. Уравнения энергетического баланса

Рассмотрим здесь краткий вывод разнообразных уравнений энергетического баланса для реагирующей смеси при ламинарном режиме течения в случае консервативных внешних полей.

Баланс потенциальной энергии. Определим удельную потенциальную энергию газовой смеси соотношением

$$\Psi(x_j, t) = \sum_{\alpha=1}^N \psi_{\alpha} z_{\alpha}, \quad (1.12)$$

где $\psi_{\alpha}(x_j)$ – скалярный потенциал (на одну частицу сорта α), удовлетворяющий условию $F_{\alpha i} = -\partial \psi_{\alpha} / \partial x_i$, $\partial \psi_{\alpha} / \partial t = 0$. Соответствующее уравнение баланса получим, исходя из операторного соотношения (1.4). Полагая для этого $\mathcal{A} \equiv \Psi(x_j, t)$, будем иметь

$$\begin{aligned} \rho \frac{d}{dt} \Psi &= \sum_{\alpha=1}^N \psi_{\alpha} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho z_{\alpha}) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho z_{\alpha} u_i) \right] + \\ &+ \sum_{\alpha=1}^N \rho z_{\alpha} \left(\frac{\partial \psi_{\alpha}}{\partial t} + u_i \frac{\partial \psi_{\alpha}}{\partial x_i} \right) = \sum_{\alpha=1}^N \psi_{\alpha} \rho \frac{dz_{\alpha}}{dt} - u_i \sum_{\alpha=1}^N n_{\alpha} F_{\alpha i} = \\ &= -\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\sum_{\alpha=1}^N \psi_{\alpha} J_{\alpha i} \right) + \sum_{\alpha=1}^N J_{\alpha i} \frac{\partial \psi_{\alpha}}{\partial x_i} - u_i \sum_{\alpha=1}^N n_{\alpha} F_{\alpha i} + \sum_{\alpha=1}^N \psi_{\alpha} \sigma_{\alpha}. \end{aligned}$$

Предполагая далее, что плотность внутреннего источника потенциальной энергии обращается в нуль $\left(\sigma_{(\Psi)}^{(i)} \equiv \sum_{\alpha=1}^N \psi_{\alpha} \sigma_{\alpha} = 0 \right)$, что справедливо в случае, когда в химических реакциях выполняется условие сохранения потенциальной энергии (см., например, *Дьярмати, 1974*):

$$\sum_{\alpha=1}^N \psi_{\alpha} v_{\alpha s} = 0, \quad (s = 1, 2, \dots, r), \quad (1.13)$$

окончательно получим

$$\rho \frac{d}{dt} \Psi \equiv \frac{\partial}{\partial t} (\rho \Psi) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho \Psi u_i) = - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\sum_{\alpha=1}^N \Psi_{\alpha} J_{\alpha i} \right) + \sum_{\alpha=1}^N J_{\alpha i} \frac{\partial \Psi_{\alpha}}{\partial x_i} - u_i \sum_{\alpha=1}^N n_{\alpha} F_{\alpha i}. \quad (1.14)$$

Сопоставляя теперь это уравнение и уравнение (1.1), записанное при $\mathcal{A} \equiv \Psi(x_j, t)$, получим для субстанционального потока $J_{(\Psi)j}(x_j, t)$ и объёмного источника $\sigma_{(\Psi)}(x_j, t)$ потенциальной энергии многокомпонентной смеси следующие выражения:

$$J_{(\Psi)j}(x_j, t) \equiv \sum_{\alpha=1}^N \Psi_{\alpha} J_{\alpha j}, \quad \sigma_{(\Psi)}(x_j, t) \equiv - \sum_{\alpha=1}^N J_{\alpha j} F_{\alpha j} - u_i \sum_{\alpha=1}^N n_{\alpha} F_{\alpha i}. \quad (1.15)$$

Сохранение полной энергии смеси. Балансовое уравнение (закон сохранения) для полной энергии многокомпонентного континуума в субстанциональной форме имеет вид

$$\rho \frac{d}{dt} U_{tot} \equiv \frac{\partial}{\partial t} (\rho U_{tot}) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho U_{tot} u_j) = - \frac{\partial}{\partial x_j} (J_{(U_{tot})j}), \quad (1.16)$$

где

$$U_{tot}(x_j, t) = \frac{1}{2} |\mathbf{u}|^2 + \Psi(x_j, t) + E(x_j, t) \quad (1.17)$$

– полная удельная энергия среды; $\frac{1}{2} |\mathbf{u}|^2 (\equiv \frac{1}{2} u_j u_j)$, $E(x_j, t)$ – соответственно кинетическая и внутренняя удельная энергия газовой смеси (которая фактически определяется этим соотношением);

$$J_{(U_{tot})i}(x_j, t) \equiv q_i + (p \delta_{ij} - \tau_{ij}) u_j + \sum_{\alpha=1}^N \Psi_{\alpha} J_{\alpha i} \quad (1.18)$$

– вектор субстанционального потока полной энергии движущейся смеси; $q_i(x_j, t)$ – плотность молекулярного потока тепла; δ_{ij} – символ Кронекера. Соотношение (1.18) фактически тоже можно рассматривать как точное определение теплового потока $q_i(x_j, t)$, выбором которого весьма свободно, как известно, пользуются в экспериментальной физике и теплофизике.

Важно ясно себе представлять, что вводимое соотношением (1.17) определение внутренней энергии смеси $E(x_j, t) \equiv \sum_{\alpha} z_{\alpha} e_{\alpha}$ (где $e_{\alpha}(x_j, t)$ – парциальная (на одну частицу) внутренняя энергия компоненты α , включающая химическую энергию) не является, в общем случае, корректным. Это связано с тем, что энергия $E(x_j, t)$ неявно включает в себя помимо членов, связанных с тепловым движением молекул и короткодействующим силовым межмолекулярным взаимодействием (что согласуется с обычным пониманием внутренней энергии),

ещё и члены, зависящие от макроскопической кинетической энергии диффузии химических компонентов $\frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha} z_{\alpha} (u_{\alpha i} - u_i)(u_{\alpha i} - u_i)$ (в системе центра масс). Для многокомпонентной среды эти дополнительные члены являются, как известно, величинами второго порядка малости и потому часто не существенны (это случай так называемого диффузионного приближения (Седов, 1984)). Однако для многофазной среды (например, газопылевой) подобная добавка может быть значительной и должна быть исключена из величины $E(x_j, t)$.

Баланс механической энергии смеси. Запишем уравнение баланса для удельной кинетической энергии поступательного движения центра масс. Умножая для этого уравнение движения (1.9) на скорость u_i и делая стандартные преобразования, получим теорему живых сил для многокомпонентной смеси в субстанциональной форме

$$\rho \frac{d}{dt} \left(\frac{|\mathbf{u}|^2}{2} \right) = p \frac{\partial u_i}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} (p u_i - \tau_{ij} u_j) - \tau_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + u_i \sum_{\alpha=1}^N n_{\alpha} F_{\alpha i}. \quad (1.19)$$

Если теперь сложить (1.14) и (1.19), то получим уравнение баланса удельной механической энергии $e_m(x_j, t) \equiv \frac{1}{2} |\mathbf{u}|^2 + \Psi(x_j, t)$:

$$\rho \frac{d}{dt} e_m \equiv \frac{\partial}{\partial t} (\rho e_m) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho e_m u_i) = - \frac{\partial}{\partial x_i} J_{(e_m)i} + \sigma_{(e_m)}, \quad (1.20)$$

где

$$J_{(e_m)i}(x_j, t) \equiv (p \delta_{ij} - \tau_{ij}) u_j + \sum_{\alpha=1}^N \Psi_{\alpha} J_{\alpha i}, \quad (1)$$

$$\sigma_{(e_m)}(x_j, t) \equiv p \frac{\partial u_i}{\partial x_i} - \tau_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \sum_{\alpha=1}^N J_{\alpha i} F_{\alpha i}^* \quad (2) \quad (1.21)$$

– соответственно плотность субстанционального потока механической энергии $e_m(x_j, t)$ и скорость генерации механической энергии смеси в процессе её движения.

1.5. Уравнение притока тепла

Уравнение притока тепла для многокомпонентной газовой смеси получим путём вычитания (1.20) из (1.16); в результате будем иметь

$$\rho \frac{d}{dt} E \equiv \frac{\partial (\rho E)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho E u_i) = - \frac{\partial q_i}{\partial x_i} - p \frac{\partial u_i}{\partial x_i} + \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \sum_{\alpha=1}^N J_{\alpha j} F_{\alpha j}^*. \quad (1.22)$$

В практических приложениях многокомпонентной гидродинамики часто удоб-

но использовать уравнение притока тепла, записанное через полную удельную энтальпию $H(x_j, t)$ газовой смеси, определяемую соотношением

$$H(x_j, t) \equiv \sum_{\alpha=1}^N h_{\alpha} z_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^N \left(e_{\alpha} + \frac{p_{\alpha}}{n_{\alpha}} \right) z_{\alpha} = E + \frac{p}{\rho}, \quad (1.23)$$

где $h_{\alpha}(x_j, t)$, $p_{\alpha}(x_j, t)$ – соответственно парциальная энтальпия и парциальное давление компоненты α . Тогда, с учётом преобразования $\rho dE/dt + p \partial u_i / \partial x_i = \rho dH/dt - dp/dt$, являющегося следствием уравнения непрерывности (1.2) и определения (1.23), получим

$$\rho \frac{d}{dt} H \equiv \frac{\partial(\rho H)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho H u_i) = - \frac{\partial q_i}{\partial x_i} + \frac{dp}{dt} + \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \sum_{\alpha=1}^N J_{\alpha j} F_{\alpha j}^*. \quad (1.24)$$

Заметим, что для большинства практических целей достаточно аппроксимировать парциальную энтальпию $h_{\alpha}(T)$ газовой компоненты α с помощью выражения $h_{\alpha} \cong c_{p\alpha} T + h_{\alpha}^0$, в котором через $c_{p\alpha}(T)$ обозначена парциальная изобарная (при постоянном давлении) теплоёмкость на одну частицу компоненты α , а через h_{α}^0 – парциальная энтальпия компоненты α при нулевой температуре (которую часто называют стандартной теплотой образования частиц сорта α). Тогда, при использовании (1.23), можно получить следующее калорическое уравнение состояния

$$H(z_{\alpha}, T) \cong c_p T + \sum_{\alpha=1}^N h_{\alpha}^0 z_{\alpha}, \quad c_p = \sum_{\alpha=1}^N c_{p\alpha} z_{\alpha}, \quad (1.25)$$

в котором $c_p(x_j, t)$ – удельная изобарная теплоёмкость смеси. Величины $c_{p\alpha}$ считаются далее постоянными, аппроксимирующими действительные изменения парциальных теплоёмкостей $c_{p\alpha}(T)$ в ограниченном температурном интервале. Сопоставление (1.24) и уравнения (1.1), записанного для $\mathcal{A} \equiv H(x_j, t)$, позволяет определить конкретные представления для субстанционального потока и «источника» энтальпии смеси:

$$J_{(H)i}(x_j, t) \equiv q_i, \quad \sigma_{(H)}(x_j, t) \equiv \frac{dp}{dt} + \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \sum_{\alpha=1}^N J_{\alpha j} F_{\alpha j}^*. \quad (1.26)$$

Наконец, запишем уравнение притока тепла (1.24) через температуру $T(x_j, t)$. Используя (1.7), (1.23) и (1.25), сначала получим

$$\rho \frac{d}{dt} H = \rho c_p \frac{d}{dt} T - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\sum_{\alpha=1}^N h_{\alpha} J_{\alpha j} \right) + \sum_{s=1}^r q_s \xi_s + \frac{\partial T}{\partial x_j} \sum_{\alpha=1}^N c_{p\alpha} J_{\alpha j}, \quad (1.27)$$

где соотношением

$$q_s(T) = \sum_{\alpha=1}^N h_{\alpha} \nu_{\alpha s} = q_s^0 + \sum_{\alpha=1}^N c_{p\alpha} \nu_{s\alpha}, \quad (s=1,2,\dots,r) \quad (1.28)$$

введена так называемая теплота химической реакции s при давлении $p(x_j, t)$ и температуре $T(x_j, t)$, равная разности между суммой произведений парциальных энтальпий продуктов реакции на соответствующие стехиометрические коэффициенты и аналогичной суммой для реагирующих веществ. При этом величины $q_s^0 = \sum_{\alpha} h_{\alpha}^0 \nu_{\alpha s}$, которые могут интерпретироваться как теплоты химических реакций при абсолютном нуле температуры, являются отправными параметрами рассматриваемой модели химически активной среды. Тогда из (1.24) и (1.27) окончательно будем иметь

$$\begin{aligned} \rho c_p \frac{d}{dt} T = & - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(q_{Rj} + q_j - \sum_{\alpha=1}^N h_{\alpha} J_{\alpha j} \right) + \frac{dp}{dt} + \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \\ & - \sum_{s=1}^r q_s \xi_s + \sum_{\alpha=1}^N J_{\alpha j} F_{\alpha j}^* - \frac{\partial T}{\partial x_j} \sum_{\alpha=1}^N c_{p\alpha} J_{\alpha j} + Q_d. \end{aligned} \quad (1.29)$$

Предпоследнее слагаемое в правой части (1.29) представляет собой эффект так называемых «диффундирующих теплоёмкостей». В большинстве практически важных случаев удельные изобарные теплоёмкости отдельных компонентов газовой смеси $c_{p\alpha}^* \equiv c_{p\alpha} / m_{\alpha}$ могут считаться весьма близкими ($c_{p\alpha}^* \approx idem$). Именно это обстоятельство позволяет, в силу (1.8⁽²⁾), опускать этот член уравнения (1.29).

Важно иметь в виду, что в уравнении (1.29) для температуры $T(x_j, t)$ (в отличие, например, от уравнения для внутренней энергии смеси (1.22)) присутствуют в явном виде химические источники (стоки) тепла, что связано с непосредственным влиянием химических реакций только на температурное поле. Для полного определения модели многокомпонентной среды необходимо дополнительно задать парциальные теплоёмкости $c_{p\alpha}$ всех компонентов смеси и теплоты $q_s(T)$ всех химических реакций.

При написании окончательного вида энергетического уравнения (1.29) нами были добавлены (для большей общности) дивергентный член $\partial q_{Rj} / \partial x_j$, в

котором тепловой поток

$$q_{Rj}(x_j, t) = \int_0^{\infty} q_{Rvj} dv = \int_0^{\infty} \Omega_j I_v d\Omega_j dv \quad (1.30)$$

связан с радиационной энергией (так называемый вектор Пойнтинга), и член $Q_d(x_j, t)$, характеризующий возможные дополнительные (локальные) источники нагрева многокомпонентной среды. Здесь I_v – спектральная интенсивность излучения: количество радиационной энергии, заключенное в единичном интервале частот ν и в телесном единичном угле $d\Omega_j$, переносимое за единицу времени через единичную площадку, помещённую в точке (x_1, x_2, x_3) перпендикулярно направлению распространения энергии излучения Ω_j . Заметим, что адекватное описание дополнительного притока тепла в рассматриваемую область многокомпонентной среды, учтённого в уравнении (1.29) членом Q_d , представляет отдельную задачу, которая должна решаться *ad hoc* для каждого конкретного случая. Например, при моделировании атмосферы это тепло может быть обусловлено прямым поглощением солнечной коротковолновой (и корпускулярной) радиации атмосферными составляющими и её последующей трансформацией вследствие фотохимических и химических реакций.

1.6. Уравнение состояния для смеси совершенных газов

Далее мы будем использовать в качестве термического уравнения состояния суммарного многокомпонентного газового континуума (уравнения для термодинамического давления) уравнение состояния для смеси совершенных газов:

$$p(x_j, t) = \sum_{\alpha=1}^N p_{\alpha} = k_B T \sum_{\alpha=1}^N n_{\alpha} = \mathcal{R}^* \rho T, \quad (1.31)$$

где $p_{\alpha}(x_j, t) = k_B T n_{\alpha}$ – уравнение Клапейрона для отдельной газовой составляющей; $\mathcal{R}^*(x_j, t) = k_B \sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} = k_B / M$ – так называемая «газовая постоянная» смеси; k_B – постоянная Больцмана; $p_{\alpha}(x_j, t)$ – парциальное давление компоненты α ; $M(x_j, t) \equiv \rho/n$ – средняя молекулярная масса смеси. Задание внутренней энергии как функции температуры и состава $E = E(z_{\alpha}, T)$ доопределяет конкретную модель газовой смеси. Для смеси совершенных газов с постоянными парциальными теплоёмкостями $c_{V\alpha}$ (при постоянном объёме) имеем:

$$e_{\alpha}(T) = c_{V\alpha} T + h_{\alpha}^0, \quad E(z_{\alpha}, T) = c_V T + \sum_{\alpha} z_{\alpha} h_{\alpha}^0, \quad (1.32)$$

где $c_V(x_j, t) \equiv \sum_{\alpha} z_{\alpha} c_{V\alpha}$ – удельная теплоёмкость смеси при постоянном объёме (легко показать, что $c_P - c_V = \mathcal{R}^*$). Заметим, что первое равенство в (1.31) (закон Дальтона) справедливо для любой газовой смеси (независимо от того, относятся ли отдельные газовые составляющие к совершенным газам или нет), поскольку является следствием определения величины p_{α} как произведения общего термодинамического давления среды p на мольную долю $x_{\alpha} = n_{\alpha}/n$ частиц сорта α .

$$p_{\alpha}(x_j, t) = x_{\alpha} p, \quad n(x_j, t) = \sum_{\alpha=1}^N n_{\alpha}, \quad (1.33)$$

где $n(x_j, t)$ – полная числовая плотность среды.

Система гидродинамических уравнений (1.2), (1.7), (1.9), (1.29) и (1.31) должна быть дополнена уравнениями химической кинетики, соответствующими выражениями для скоростей и теплот химических реакций, а также определяющими соотношениями для потоков диффузии, тепла и тензора вязких напряжений.

2. Второе начало термодинамики и уравнение баланса энтропии

Процессы переноса массы, количества движения и энергии в приведённых выше гидродинамических уравнениях описываются их некоторыми частями, в каждое из которых входит дивергенция потока соответствующей величины, связанной, хотя бы и неявно, с градиентами скорости, температуры, давления и концентраций (так называемыми термодинамическими силами). Существует два способа получения определяющих соотношений между термодинамическими потоками и сопряжёнными им термодинамическими силами, основывающихся на газокинетическом и феноменологическом подходах. Газокинетический подход носит, вообще говоря, ограниченный характер, поскольку связан с методами решения системы обобщённых уравнений Больцмана для многокомпонентной газовой смеси (в частности, с методом Чепмена–Энскога), полностью разработанными в настоящее время только для одноатомных газов умеренной плотности и в случае, когда известны молекулярные силы взаимодействия двух сталкивающихся частиц, например, когда заданы сферически симметричный потенциал межмолекулярного взаимодействия или функциональная зависимость частоты столкновений частиц от их скорости и т.п. (см. *Чепмен, Каулинг, 1960; Ферцигер, Канер, 1976*). Вместе с тем феноменологический подход, основанный на применении методов неравновесной термодинамики к макроскопическому объёму смеси, не связан с постулированием конкретной молекулярной модели взаимодействия частиц и годится для широкого класса сплошных сред с усложнёнными свойствами. Однако термодинамика необра-

тимых процессов не даёт, к сожалению, метода определения так называемых коэффициентов переноса – коэффициентов пропорциональности при градиентах термодинамических параметров в определяющих соотношениях. По этой причине явные выражения для этих коэффициентов в газо-жидкой среде отыскиваются либо экспериментально, либо находятся (как в случае одноатомных многокомпонентных газовых смесей) из детального рассмотрения динамики столкновений молекул с помощью кинетической теории газов (см., например, *Ферцигер, Канер, 1976*).

В данной статье мы будем следовать феноменологическому выводу определяющих соотношений для термодинамических потоков и дополнительных алгебраических соотношений, связывающих между собой коэффициенты переноса.

2.1. Принцип Онзагера

Прежде чем применить формализм неравновесной термодинамики непрерывных сред к описанию процессов тепло-массопереноса в ламинарном течении многокомпонентной реагирующей смеси, обсудим здесь очень кратко сущность тех основных постулатов, которые лежат в основе теории и могут быть практически использованы при термодинамическом анализе любого необратимого процесса. Как известно (см., например, *Де Гроот, Мазур, 1964*), в неравновесной термодинамике в качестве определяющих соотношений, которые дополняют систему гидродинамических уравнений, применяются (по крайней мере при малом отклонении от термодинамического равновесия) феноменологические линейные уравнения необратимых процессов (так называемые материальные законы Онзагера)

$$J_k(x_j, t) = \sum_{l=1}^f L_{kl}(x_j, t) X_l(x_j, t), \quad (k=1, 2, \dots, f), \quad (2.1)$$

в которых $L_{kl}(x_j, t)$ – скалярные кинетические (феноменологические) коэффициенты (функции локальных параметров состояния среды: температуры, давления, концентраций, возможно, напряжённости магнитного поля и т.п.) связывают между собой потоки $J_k(x_j, t)$ и термодинамические (обобщённые) силы $X_l(x_j, t)$; f – количество независимых скалярных потоков и сил. Здесь скаляры $J_k(x_j, t)$ и $X_l(x_j, t)$ обозначают независимые скалярные термодинамические потоки и силы, а в случае векторных и тензорных процессов – все декартовы компоненты соответствующих тензорных и векторных величин, входящих в билинейные выражения для производства энтропии [см. ниже формулу (2.23)]. Потоки $J_k(x_j, t)$ соответствуют скоростям изменения экстенсивных параметров (таких как масса, количество движения, энергия), для которых существуют законы сохранения, или переносимым величинам (таким как теплота), которые

входят в дивергентные члены законов сохранения; обобщённые силы $X_l(x_j, t)$ пропорциональны градиентам интенсивных параметров или внешним силам, отклоняющим термодинамическую систему от равновесия. Диагональные (собственные) коэффициенты L_{kk} соответствуют коэффициентам, представляющим прямые эффекты (обычная диффузия, теплопроводность и т.п.), недиагональные феноменологические коэффициенты $L_{kl} (k \neq j)$ (коэффициенты взаимности) описывают интерференцию между необратимыми процессами k и j и являются коэффициентами перекрестных эффектов (термическая теплопроводность, диффузионный термоэффект (*эффект Дюфора*) и т.п.). Линейные соотношения (2.1) применимы в состояниях, достаточно близких к положению локального термодинамического равновесия, (и фактически определяют область применимости термодинамики необратимых процессов).

В принципе, каждая декартова компонента вектора потока $J_k(x_j, t)$ может быть линейной функцией декартовых компонент всех термодинамических сил $X_l(x_j, t)$. Заметим, однако, что потоки и термодинамические силы в (2.1) обладают, в общем случае, различными тензорными свойствами, т.е. при преобразованиях вращения и отражения компоненты этих величин преобразуются различным образом. В результате может оказаться, что в силу определённых свойств симметрии рассматриваемой материальной среды декартовы компоненты потоков будут зависеть не от всех декартовых компонент термодинамических сил, что ограничивает число отличных от нуля кинетических коэффициентов L_{kl} в (2.1) (*принцип симметрии Кюри*). Так, в частном случае изотропной системы, свойства которой в равновесном состоянии одинаковы во всех направлениях, физико-химические и гидродинамические процессы разной тензорной размерности не взаимодействуют друг с другом (см. *де Гроот, Мазур, 1964*).

Кроме этого, при аксиоматическом подходе принимаются в качестве независимого постулата соотношения симметрии кинетических коэффициентов – так называемый *принцип взаимности Онзагера–Казимира*:

$$L_{kl}(\mathbf{B}, \mathbf{\Omega}) = \varepsilon_k \varepsilon_l L_{lk}(-\mathbf{B}, -\mathbf{\Omega}), \quad (k, l = 1, 2, \dots, f). \quad (2.2)$$

Эти соотношения являются следствием инвариантности микроскопической динамики при обращении времени. При написании (2.2) предполагалось, что механическая система может подвергаться воздействию внешней магнитной индукции $\mathbf{B}(x_j, t)$ или испытывать угловое вращение $\mathbf{\Omega}$. В случае наличия внешней магнитной индукции $\mathbf{B}(x_j, t)$, для того чтобы частицы среды при обращении времени прошли по своему ранее пройденному пути, необходимо обращать (т.е. изменять на противоположный) не только вектор скорости, но и вектор магнитного поля, что является следствием формульного представления для

электромагнитной силы Лоренца. Аналогичные рассуждения справедливы и для процессов, эволюция которых описывается в неинерциальных системах координат, вращающихся с угловой скоростью Ω . Соотношения взаимности (2.2) вносят ограничения на конфигурацию материальных соотношений (2.1), сводя к минимуму число кинетических коэффициентов в них.

Для изотропной системы (в случае, когда внешнее магнитное поле и угловая скорость равны нулю) соотношения взаимности (2.2) приобретают более простой вид:

$$L_{kl} = \varepsilon_k \varepsilon_l L_{lk}, \quad (k, l = 1, 2, \dots, f). \quad (2.2.2^*)$$

Если коэффициенты L_{kl} относятся к перекрёстным эффектам, которые можно описать или параметрами только α -типа (в статистической механике так принято называть переменные, являющиеся чётными функциями скоростей молекул), или только β -параметрами (переменные, являющиеся нечётными функциями скоростей молекул), коэффициенты $\varepsilon_k = \varepsilon_l = 1$ (вариант симметричных соотношений взаимности Онзагера). Однако при наличии смешанных перекрёстных эффектов для переменных α - и β -типов коэффициенты $\varepsilon_l = 1$, а коэффициенты $\varepsilon_k = -1$ (вариант антисимметричных соотношений взаимности Казимира).

Отметим, что в настоящее время соотношения симметрии кинетических коэффициентов считаются эмпирически устойчивой аксиомой, независимо от их доказательства в рамках статистической механики (*Miller, 1974*). Согласно Мейсону (*Mason, 1974*), экспериментальное подтверждение принципа взаимности Онзагера–Казимира столь же убедительно, как и подтверждение 1-го, 2-го и 3-го начал термодинамики. Это обстоятельство даёт основание возвести постулат (2.2) в статус парадигмы и использовать его в качестве основы для описания широкого круга макроскопических процессов переноса.

Производство энтропии. Для явного определения в (2.1) потоков и сопряжённых им термодинамических сил обычно используется конкретное представление скорости производства $\sigma_{(S)}(x_j, t)$ (плотности источника) энтропии $S(x_j, t)$ внутри рассматриваемой системы (с заранее заданным набором необратимых процессов), записанное в виде билинейной формы

$$\sigma_{(S)}(x_j, t) = \sum_{k=1}^f J_k X_k \geq 0; \quad (2.3)$$

при этом каждый индивидуальный поток и каждая индивидуальная сила обращается в нуль в состоянии локального термодинамического равновесия. Важно подчеркнуть, что разложение $\sigma_{(S)}(x_j, t)$ на термодинамические силы и потоки является до некоторой степени произвольным; тем не менее, это обстоятельство

не оказывает непосредственного влияния на интерпретацию окончательных результатов: после того как установлены потоки $J_k(x_j, t)$, сопряжённые им термодинамические силы $X_l(x_j, t)$ находятся однозначным образом, как коэффициенты перед соответствующими потоками в выражении (2.3). Производство энтропии является и термодинамической величиной, благодаря силам $X_l(x_j, t)$, и кинетической – благодаря потокам $J_k(x_j, t)$.

Для расшифровки в рамках феноменологической теории формулы (2.3) для плотности источника энтропии необходимо иметь в явном виде уравнение баланса энтропии $S(x_j, t)$ непрерывной системы

$$\rho \frac{d}{dt} S \equiv \frac{\partial}{\partial t} (\rho S) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho S u_j) = - \frac{\partial}{\partial x_j} J_{(S)j} + \sigma_{(S)}, \quad (\sigma_{(S)} \geq 0), \quad (2.4)$$

в котором вектор $J_{(S)j}(x_j, t)$ определяет субстанциональную плотность потока энтропии. Здесь дивергенция $\partial J_{(S)j} / \partial x_j$ описывает обратимый теплообмен между рассматриваемой системой и внешней средой, а неравенство $\sigma_{(S)}(x_j, t) \geq 0$ соответствует второму закону термодинамики, который гласит, что энтропия замкнутой системы не может уменьшаться. Важно ясно себе представлять, что смысл неравенства $\sigma_{(S)}(x_j, t) \geq 0$ в неравновесной термодинамике выходит за рамки обычной формулировки второго закона равновесной термодинамики, в которой рассматривается лишь глобальный рост энтропии между двумя состояниями равновесия изолированной системы. Здесь же предполагается, что условие $\sigma_{(S)}(x_j, t) \geq 0$ выполняется в любой точке координатного пространства в любой момент времени эволюции системы.

Конкретный вид уравнения (2.4), играющего в неравновесной термодинамике основополагающую роль, может быть получен для многокомпонентной термогидродинамической системы при использовании балансовых уравнений для удельного объёма (1.6), удельных числовых плотностей компонентов смеси (1.7) и удельной внутренней энергии (1.22), из фундаментального тождества Гиббса для этих величин. Записанное вдоль траектории движения центра масс физического элементарного объёма, это тождество имеет вид (см., например, *Пригожин, Дефей, 1966*):

$$T \frac{d}{dt} S = \frac{d}{dt} E + p \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\rho} \right) - \sum_{\alpha=1}^N \mu_{\alpha} \frac{d}{dt} \left(\frac{n_{\alpha}}{\rho} \right), \quad (2.5)$$

где $\mu_{\alpha}(x_j, t) (= h_{\alpha} - T s_{\alpha})$, $s_{\alpha}(x_j, t)$ – соответственно парциальный химический потенциал, рассчитываемый на одну частицу вещества, и парциальная энтропия частиц сорта α .

Локальное термодинамическое равновесие. По поводу применимости тождества Гиббса для неравновесных процессов в любой непрерывной термодинамической системе важно учитывать следующее. Фундаментальным предположением, на котором основана неравновесная термодинамика (в том виде, в каком она была разработана Онзагером, Пригожиным и другими авторами), является предположение о состоянии локального термодинамического равновесия (ЛТР). Суть ЛТР заключается в том, что всю систему можно мысленно разбить на достаточно малые (но макроскопические) области, каждую из которых можно рассматривать как равновесную термодинамическую систему, для которой энтропия является той же самой функцией параметров состояния, что и в состоянии полного термодинамического равновесия. В частности, если при построении модели сплошной среды в качестве переменных состояния смеси выбраны удельный объём $v(x_j, t)$, удельная плотность внутренней энергии $E(x_j, t)$ и удельные концентрации $z_\alpha(x_j, t)$ химических компонентов, то термодинамическое состояние физически элементарного объёма в окрестности точки (x_1, x_2, x_3) в момент времени t полностью описывается фундаментальным интегральным уравнением Гиббса (см. Мюнстер, 2002)

$$S(x_j, t) = S(E, v, z_1, \dots, z_N),$$

дифференциальная форма которого имеет вид (2.5). Собственно, только на основании тождества Гиббса (2.5) сопряженным величинам

$$\begin{aligned} 1/T &\equiv \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{v, \{z_\alpha\}}, & p/T &\equiv \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_{E, \{z_\alpha\}}, \\ -\mu_\alpha/T &\equiv \left(\frac{\partial}{\partial z_\alpha} \right)_{E, v, \{z_\beta \neq z_\alpha\}} \quad (\alpha = 1, 2, \dots, N) \end{aligned} \quad (2.6)$$

может быть приписан смысл локальной температуры $T(x_j, t)$, локального давления $p(x_j, t)$ и локального химического потенциала $\mu_\alpha(x_j, t)$ для частиц сорта α . Другими словами, эти величины фактически определяются соотношениями (2.6). Энтропия $S(x_j, t)$ в этом случае является термодинамическим потенциалом. Обычно постулат о локальном термодинамическом равновесии справедлив в том случае, когда диссипативные процессы в системе играют существенную роль и исключают появление больших градиентов параметров состояния. Следует также иметь в виду, что гипотеза о ЛТР среды эквивалентна предположению о справедливости не только тождества Гиббса, но и всех других соотношений равновесной термодинамики для бесконечно малых областей неравновесных систем.

Суммируем теперь основные утверждения, которые принимаются в каче-

стве независимых постулатов при практическом использовании классической неравновесной термодинамики к любому необратимому процессу:

- справедлив принцип квазилокального термодинамического равновесия;
- для производства энтропии, связанного с необратимыми процессами в самой системе, справедливо неравенство $\sigma_{(S)} \geq 0$, выражающее второе начало термодинамики;
- если ограничиться линейной областью, то справедливы линейные феноменологические соотношения (2.1) для потоков и термодинамических сил, входящих в выражение (2.3) для производства энтропии;
- имеют место соотношения симметрии (2.2) для кинетических коэффициентов, входящих в линейные законы (2.1).

2.2. Линейная термодинамика необратимых процессов в реагирующих газовых смесях

Для изучения процессов переноса в многокомпонентных смесях газов воспользуемся формализмом классической неравновесной термодинамики, с помощью которой можно, как известно, описать широкий класс неравновесных процессов переноса в полном соответствии с экспериментальными данными. Для вывода онзагеровских линейных соотношений (2.1), сначала необходимо найти явную форму уравнения баланса энтропии (2.4) для рассматриваемой модели многокомпонентной газовой среды. Исключим для этого при помощи гидродинамических уравнений смеси производные по времени от величин $E(x_j, t)$, $v(x_j, t)$ и $z_\alpha(x_j, t)$ в правой части тождества Гиббса (2.5); в результате получим конкретный вид уравнения (2.4) субстанционального баланса энтропии $S_{\text{смеси}}$, в котором плотность потока энтропии $J_{(S)j}(x_j, t)$ задаётся выражением

$$J_{(S)j}(x_j, t) \equiv \frac{1}{T} \left\{ q_j - \sum_{\alpha=1}^N \mu_\alpha J_{\alpha j} \right\}, \quad (2.7)$$

а умноженное на $T(x_j, t)$ производство энтропии $\sigma_{(S)}(x_j, t)$ (так называемое рассеяние энергии) определяется как

$$0 \leq T\sigma_{(S)} \equiv -J_{qi} \frac{\partial \ln T}{\partial x_i} + \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \sum_{\alpha=1}^N J_{\alpha i} \left\{ T \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\mu_\alpha}{T} \right) + h_\alpha \frac{\partial \ln T}{\partial x_i} - F_{\alpha i} \right\} + \sum_{s=1}^r A_s \xi_s. \quad (2.8)$$

Рассеяние энергии $T\sigma_{(S)}(x_j, t)$ – количественная мера неравновесных процессов в системе, согласно второму закону термодинамики есть положительно

определённая величина. Здесь

$$A_s(x_j, t) \equiv - \sum_{\alpha=1}^N \mu_{\alpha} \nu_{\alpha s}, \quad (s=1, 2, \dots, r) \quad (2.9)$$

– так называемое химическое сродство s -ой реакции (функция состояния системы, которая согласно де Донде является движущей силой химической реакции (см. Пригожин, Дефей, 1966));

$$J_{qj}(x_j, t) \equiv q_j - \sum_{\alpha=1}^N h_{\alpha} J_{\alpha j} \quad (2.10)$$

– вектор приведённого потока тепла. В отличие от полного потока тепла $q_j(x_j, t)$, включающего тепло $\sum_{\alpha} h_{\alpha} J_{\alpha j}$, переносимое диффузией вследствие разницы в энтальпиях (теплосодержаниях) диффундирующих веществ, приведённый тепловой поток $J_{qj}(x_j, t)$ есть тепло, переносимое только чистой теплопроводностью.

Для дальнейшего анализа удобно разложить градиентный тензор скорости $D_{ij}(x_j, t) \equiv \partial u_i / \partial x_j$ (тензор дисторсии) в (2.8) на симметрическую $D_{ij}^s(x_j, t)$ и антисимметрическую $D_{ij}^a(x_j, t)$ части

$$D_{ij} = D_{ij}^s + D_{ij}^a = \overset{\circ}{D}_{ij}^s + D_{ij}^a + \frac{1}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_k}, \quad (2.11)$$

а симметричный тензор вязких напряжений $\tau_{ij}(x_j, t)$ представить следующим образом:

$$\tau_{ij}(x_j, t) = \pi \delta_{ij} + \overset{\circ}{\tau}_{ij}. \quad (2.12)$$

Здесь

$$D_{ij}^a(x_j, t) \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad (j, k=1, 2, 3) \quad (2.13)$$

– кососимметричный градиентный тензор скорости;

$$\tilde{D}_{ij}(x_j, t) \equiv D_{ij}^s(x_j, t) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (2.14)$$

– тензор скорости деформации;

$$\tilde{\tilde{S}}_{ij}(x_j, t) \equiv \overset{\circ}{D}_{ij}^s(x_j, t) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{1}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \quad (2.15)$$

– тензор скорости сдвига;

$$\pi(\mathbf{x}_j, t) \equiv \frac{1}{3}(\tau_{ij}\delta_{ij}) = \frac{1}{3}\tau_{kk} \quad (2.16)$$

– так называемое вязкое давление. Тогда скалярное произведение тензора вязких напряжений и тензора градиента скорости можно представить так:

$$\sigma_{(S)}^v(\mathbf{x}_j, t) \equiv \frac{1}{T}\tau_{ij}\frac{\partial u_i}{\partial x_j} = \frac{1}{T}\left(\tau_{ij}^{\circ} D_{ij}^s + \pi\frac{\partial u_k}{\partial x_k}\right); \quad (2.17)$$

здесь использовано то обстоятельство, что скалярное произведение симметрического и антисимметрического тензоров всегда равно нулю. Заметим, что полный вклад вязких явлений в производство энтропии оказывается разделённым на две части. Вторая часть, величина $-T^{-1}\pi(\partial u_k / \partial x_k) = -T^{-1}\pi\rho d(1/\rho)/dt$, связана со скоростью изменения удельного объёма и обусловлена наличием объёмной (второй) вязкости сжимаемой среды.

Таким образом, производство энтропии $\sigma_{(S)}$ в движущейся многокомпонентной реагирующей газовой смеси определяется следующим набором термодинамических потоков $J_{qj}(\mathbf{x}_j, t)$, $\xi_s(\mathbf{x}_j, t)$, $J_{\alpha j}(\mathbf{x}_j, t)$, $\pi(\mathbf{x}_j, t)$, $\tau_{ij}^{\circ}(\mathbf{x}_j, t)$ и сопряжённых им термодинамических сил:

$$X_{qj}(\mathbf{x}_j, t) \equiv -\frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{1}{T}\right), \quad (2.18)$$

$$A_s^*(\mathbf{x}_j, t) \equiv \frac{A_s}{T} = -\sum_{\beta=1}^N \frac{\mu_{\beta}}{T} v_{\beta s}, \quad (s=1, 2, \dots, r), \quad (2.19)$$

$$X_{\alpha j}(\mathbf{x}_j, t) \equiv -\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{\mu_{\alpha}}{T}\right) + h_{\alpha}\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{1}{T}F_{\alpha j}, \quad (\alpha=1, 2, \dots, N), \quad (2.20)$$

$$X_{\pi}(\mathbf{x}_j, t) \equiv \frac{1}{T}\frac{\partial u_k}{\partial x_k}, \quad (2.21)$$

$$X_{ij}^s(\mathbf{x}_j, t) \equiv \frac{1}{T}D_{ij}^s = \frac{1}{T}\tilde{S}_{ij}. \quad (2.22)$$

Здесь полярный вектор $X_{qj}(\mathbf{x}_j, t)$ представляет собой термодинамическую силу, обуславливающую явление теплопроводности; химическое сродство для s -ой реакции $A_s(\mathbf{x}_j, t)$ является скалярной термодинамической силой, сопряжённой со скоростью $\xi_s(\mathbf{x}_j, t)$ химической реакции; термодинамическая сила диффузии

$X_{\alpha j}(x_j, t)$ сопряжена с плотностью потока диффузии $J_{\alpha j}(x_j, t)$ (полярный вектор); скалярная сила вязкости $X_{\pi}(x_j, t)$ сопряжена с вязким давлением $\pi(x_j, t)$ (как со скалярным потоком импульса, обуславливающим явления, связанные с объёмной вязкостью); тензорная (второго ранга) сила $X_{ij}^s(x_j, t)$, сопряжённая с той частью тензора вязких напряжений $\tau_{ij}^{\circ}(x_j, t)$, след которой равен нулю, вызывает явление вязкого сдвига (отметим, что вязкие силы являются переменными β -типа, поскольку скорость u_j – типичный β -параметр). С помощью введённых указанным способом потоков и термодинамических сил производство энтропии $\sigma_{(S)}$ в реагирующей газовой смеси может быть записано в следующей билинейной форме:

$$\sigma_{(S)}(x_j, t) = \sum_{s=1}^r A_s^* \xi_s + \pi X_{\pi} + J_{qj} X_{qj} + \sum_{\alpha=1}^N J_{\alpha j} X_{\alpha j} + \tau_{ij}^{\circ} X_{ij}^s \geq 0, \quad (2.23)$$

отвечающей трём (скалярным, векторным и тензорным) независимым источникам неравновесных процессов в реагирующей смеси, имеющих существенно различную физическую природу. Выражение (2.23) позволяет конкретизировать материальные линейные соотношения (2.1) между потоками и термодинамическими силами для рассматриваемого здесь многокомпонентного континуума.

3. Феноменологические уравнения для потоков диффузии, тепла и тензора вязких напряжений

В данном разделе мы для простоты ограничимся случаем изотропной среды, для которой явления, описываемые термодинамическими силами и потоками различной тензорной размерности, не влияют друг на друга (*принцип Кюри*). Анизотропный случай подробно рассмотрен, например, в известной монографии де Гроота и Мазура (1964), к которой мы и отсылаем заинтересованного читателя.

3.1. Линейные законы

В изотропном случае выражение (2.23) для производства энтропии можно разбить на четыре части разного характера, каждая из которых, согласно второму закону термодинамики, должна быть положительно определённой величиной. Другими словами, согласно второму закону и одновременно в соответствии с принципом Кюри, необходимо, чтобы выполнялось не только суммарное условие

$$\sigma(s) = \overbrace{\sigma(s)}^{(\text{скаляр})} + \overbrace{\sigma(s)}^{(\text{вектор})} + \overbrace{\sigma(s)}^{(\text{тензор})} \geq 0,$$

но и чтобы для всех не взаимодействующих друг с другом процессов различного тензорного характера производство энтропии было положительно определённой величиной.

Тогда соответствующие феноменологические уравнения (2.1) в прямоугольной системе координат записываются в виде

$$J_{qj} = L_{qq} X_{qj} + \sum_{\beta=1}^N L_{q\beta} X_{\beta j}, \quad (3.1)$$

$$J_{\alpha j} = L_{\alpha q} X_{qj} + \sum_{\beta=1}^N L_{\alpha\beta} X_{\beta j}, \quad (\alpha=1,2,\dots,N), \quad (3.2)$$

$$\overset{\circ}{\tau}_{ij} = L\tilde{S}_{ij} = \frac{L}{2T} \left\{ \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right\}, \quad (j,k=1,2,3), \quad (3.3)$$

$$\pi = l_{\pi\pi} \frac{1}{T} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} + \sum_{s=1}^r l_{\pi s} A_s^*, \quad (3.4)$$

$$\xi_s = -l_{s\pi} \frac{1}{T} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} + \sum_{m=1}^r l_{sm} A_m^*, \quad (s=1,2,\dots,r), \quad (3.5)$$

причём между скалярными кинетическими коэффициентами $L_{q\alpha}$, $L_{\alpha\beta}$, l_{sv} и l_{sm} в этих соотношениях существуют следующие соотношения симметрии Онзагера–Казимира:

$$L_{q\beta} = L_{\beta q}, \quad (\beta=1,2,\dots,N); \quad L_{\alpha\beta} = L_{\beta\alpha}, \quad (\alpha,\beta=1,2,\dots,N); \quad (3.6)$$

$$l_{s\pi} = -l_{\pi s}, \quad (s=1,2,\dots,r); \quad l_{sm} = l_{ms} \quad (s,m=1,2,\dots,r). \quad (3.7)$$

Здесь кинетические коэффициенты, описывающие перекрёстные эффекты между химическими реакциями и объёмной вязкостью, удовлетворяют антисимметричным соотношениям Казимира, поскольку сродство A_s является силой α -типа, а вязкая сила X_π относится к β -типу.

Следует отметить, что, кроме соотношений взаимности (3.6), коэффициенты Онзагера $L_{q\alpha}$ и $L_{\alpha\beta}$ удовлетворяют ещё $(N+1)$ дополнительным связям, вытекающим из определения $J_{\alpha j} \equiv n_\alpha (u_{\alpha j} - u_j)$ диффузионных потоков и из факта

линейной независимости термодинамических сил X_{qj} и $X_{\beta j}^*$. Действительно, подставляя в тождество (1.8⁽²⁾) соотношения (3.2), получим

$$0 = \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} J_{\alpha j} = \left(\sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} L_{\alpha q} \right) X_{qj} + \sum_{\beta=1}^N \left(\sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} L_{\alpha \beta} \right) X_{\beta j},$$

откуда, в силу линейной независимости сил X_{qj} и $X_{\beta j}$, следует

$$\sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} L_{\alpha q} = 0, \quad (1) \quad \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} L_{\alpha \beta} = 0, \quad (\beta = 1, 2, \dots, N). \quad (2) \quad (3.8)$$

По поводу линейного приближения (3.5) в отношении скоростей химических реакций важно ясно себе представлять следующее. Как известно, линейные соотношения (3.5) термодинамики необратимых процессов справедливы для химических реакций только тогда, когда выполняется условие $A_s \ll RT$. Однако в общем случае это условие удовлетворяется лишь на последней стадии химической реакции. Таким образом, для химических реакций линейное приближение феноменологических законов несправедливо, хотя общее выражение (2.8) для производства энтропии за счёт протекания реакций справедливо для тех реакций, для которых выполняется закон действующих масс. Именно по этой причине для описания турбулизованных химически реагирующих смесей часто используют аррениусову газофазную кинетику (см. *Штеллер, 2000*).

3.2. Вязкое течение в изотропной жидкости

Используя соотношения (3.3) и (3.4), легко показать, что для изотропной среды связь между тензорами τ_{ij} и $(\partial u_i / \partial x_j)$ имеет следующую форму (без членов, учитывающих «химию», которыми, как известно, в реальных случаях можно пренебречь)

$$\tau_{ij}(x_j, t) = \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) + \mu_g \delta_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_k}, \quad (3.9)$$

где молекулярные коэффициенты сдвиговой вязкости $\mu(x_j, t) (\equiv L/2T)$ и объёмной вязкости $\mu_g(x_j, t) (\equiv l_{\pi\pi}/T)$ зависят только от локальных термодинамических свойств среды. Сдвиговая вязкость μ играет важную роль в течениях, в которых последовательные плоские слои жидкости движутся с различными скоростями. Коэффициент объёмной вязкости μ_g оказывается существенным при процессах расширения среды. Часто удобно ввести коэффициент молекулярной кинематической вязкости $\nu(x_j, t)$, связанный с обычным коэффициентом

том вязкости $\mu(x_j, t)$ (коэффициентом внутреннего трения) соотношением $\nu \equiv \mu/\rho$.

Из (2.17) и (3.9) следует, что вклад эффектов вязкости в выражение для скорости диссипации кинетической энергии в теплоту (диссипативная функция) равен

$$\begin{aligned} 0 \leq T \sigma_{(S)}^{vis} &\equiv 2\mu(\tilde{S}_{ij} \tilde{S}_{ij}) + \mu_9 \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right)^2 = \\ &= \frac{\mu}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right)^2 + \mu_9 \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right)^2, \end{aligned} \quad (3.10)$$

где $\tilde{S}_{ij}(x_j, t)$ – тензор сдвиговой скорости, определённый формулой (2.15). Множители, стоящие при μ и μ_9 , являются суммами квадратов и, следовательно, оба положительны. Из условия того, что один из множителей может быть равен нулю, тогда как другой не равен нулю, следует, что коэффициенты $\mu \geq 0$ и $\mu_9 \geq 0$.

3.3. Теплопроводность, диффузия и перекрёстные эффекты в изотропной многокомпонентной среде

В литературе можно встретить различные определения теплового и диффузионных потоков, коэффициентов диффузии $D_{\alpha\beta}(x_j, t)$, теплопроводности $\lambda(x_j, t)$ и термодиффузии $D_{T\alpha}(x_j, t)$ для многокомпонентной смеси. Правильными определениями коэффициентов переноса являются те, которые согласуются с соотношениями взаимности Онзагера–Казимира в неравновесной термодинамике. Для газокинетической теории многокомпонентных смесей это согласование приобретает особое значение при обобщении её результатов на случай систем с несохраняющимися плотностями частиц отдельных компонентов, например, в газовых смесях, в которых между компонентами протекают химические реакции, или в многоатомных газах, в которых возможны переходы между состояниями с различными внутренними степенями свободы. Наиболее адекватное определение этих коэффициентов, согласующееся с термодинамическими соотношениями взаимности Онзагера–Казимира, предложено Ферцигером и Капером (1976), оно предпочтительнее определения, данного, например, в широко известной монографии Гиршфельдера, Кертисса и Берда (1961). В этой монографии многокомпонентные коэффициенты диффузии определены как не симметричные функции относительно перестановок индексов $D_{\alpha\beta} \neq D_{\beta\alpha}$, что является следствием принятого там допущения о равенстве нулю диагональных коэффициентов $D_{\alpha\alpha} = 0$.

Для возможности сравнения определяющих соотношений для молекуляр-

ных потоков диффузии $J_{\alpha j}(x_j, t)$ и тепла $q_j(x_j, t)$ (выведенных далее методами неравновесной термодинамики) и соотношений, полученных газокинетическими методами в книге (Ферцигер, Канер, 1976), выразим градиент химического потенциала $\mu_\alpha(x_j, t)$ частиц сорта α через градиенты термодинамических параметров. Считая рассматриваемую газовую смесь идеальной системой (заметим, что практически идеальными смесями являются разбавленные растворы и смеси совершенных газов), запишем химический потенциал μ_α в виде (см. Пригожин, Дефей, 1966)

$$\mu_\alpha(x_j, t) = \mu_\alpha^0(T, p) + k_B T \ln\left(\frac{n_\alpha}{n}\right), \quad (3.11)$$

где $\mu_\alpha^0(T, p)$ – химический потенциал чистой компоненты α при данных температуре T и давлении p . Если теперь воспользоваться известными термодинамическими соотношениями

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_\alpha^0(T, p)}{T}\right)\right)_p = -\frac{h_\alpha}{T^2}, \quad \left(\frac{\partial}{\partial p}\mu_\alpha^0(T, p)\right)_T = v_\alpha = 1/n, \quad (3.12)$$

(где v_α – парциальный молярный объём), то для термодинамической силы $X_{\alpha j}$ легко получить следующее выражение:

$$X_{\alpha j}(x_j, t) \equiv -\frac{1}{nT} \frac{\partial p}{\partial x_j} - k_B \frac{\partial}{\partial x_j} \ln\left(\frac{n_\alpha}{n}\right) + \frac{1}{T} F_{\alpha j}. \quad (3.13)$$

Диффузионные термодинамические силы. Для дальнейших целей удобно материальные соотношения (3.1) и (3.2) для потоков J_{qj} и $J_{\alpha j}$ записать с помощью некоторых других линейно зависящих векторов $d_{\alpha j}$, тесно связанных с $X_{\alpha j}$. Это можно сделать, например, следующим образом: положим $d_{\alpha j} \equiv -Tn_\alpha X_{\alpha j}/p + n_\alpha m_\alpha K_j/p$ и определим общий для всех компонентов α вектор K_j из условия

$$\sum_{\alpha=1}^N d_{\alpha j} = 0; \quad (3.14)$$

тогда получим

$$d_{\alpha j}(x_j, t) = -\frac{Tn_\alpha}{p} X_{\alpha j} - \frac{n_\alpha m_\alpha}{p\rho} \frac{\partial p}{\partial x_j} + \frac{n_\alpha m_\alpha}{p\rho} \sum_{\beta=1}^N n_\beta F_{\beta j}.$$

Если теперь исключить из этой формулы векторы $X_{\alpha j}$ с помощью выражения (3.13), то в результате будем иметь

$$d_{\alpha j}(x_j, t) \equiv \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{n_\alpha}{n} \right) + \left(\frac{n_\alpha}{n} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \right) \frac{\partial \ln p}{\partial x_j} - \frac{n_\alpha}{p} \left(F_{\alpha j} - m_\alpha \sum_{\beta=1}^N z_\beta F_{\beta j} \right). \quad (3.15)$$

Вектор $d_{\alpha j}(x_j, t)$, широко используемый также и в газокINETической теории, обычно называют *диффузионной термодинамической силой* компоненты α (здесь $\rho_\alpha(x_j, t) (\equiv m_\alpha n_\alpha)$ – массовая плотность частиц сорта α). Подставляя теперь в соотношения (3.1) и (3.2) векторы $X_{\alpha j} = -(k_B n/n_\alpha) d_{\alpha j} + m_\alpha K_j/T$ и учитывая (3.8), в результате получим

$$J_{qj} = L_{qq} X_{qj} - k_B n \sum_{\alpha=1}^N L_{q\alpha} \frac{d_{\alpha j}}{n_\alpha}, \quad (3.16)$$

$$J_{\alpha j} = L_{\alpha q} X_{qj} - k_B n \sum_{\beta=1}^N L_{\alpha\beta} \frac{d_{\beta j}}{n_\beta}, \quad (\alpha = 1, 2, \dots, N). \quad (3.17)$$

Введём теперь в рассмотрение симметричные коэффициенты многокомпонентной диффузии $D_{\alpha\beta}(x_j, t)$, коэффициенты термодиффузии $D_{T\alpha}(x_j, t)$ и парциальный коэффициент теплопроводности $\lambda'(x_j, t)$ многокомпонентной газовой смеси (при отсутствии диффузионных сил), используя для этой цели следующие определения:

$$D_{\alpha\beta} = D_{\beta\alpha} \equiv p L_{\alpha\beta} / T n_\alpha n_\beta, \quad (\alpha, \beta = 1, 2, \dots, N); \quad (3.18)$$

$$D_{T\alpha} \equiv L_{q\alpha} / T n_\alpha \quad (\alpha = 1, 2, \dots, N), \quad \lambda' \equiv L_{qq} / T^2. \quad (3.19)$$

Согласно соотношениям (3.8), связывающим кинетические коэффициенты $L_{q\alpha}$ и $L_{\alpha\beta}$, введённые нами обобщённые коэффициенты диффузии и термодиффузии являются линейно зависимыми:

$$\sum_{\alpha=1}^N c_\alpha D_{T\alpha}(x_j, t) = 0, \quad (1) \quad \sum_{\alpha=1}^N c_\alpha D_{\alpha\beta}(x_j, t) = 0, \quad (\beta = 1, 2, \dots, N) \quad (2), \quad (3.20)$$

(здесь $c_\alpha \equiv \rho_\alpha/\rho$ – массовая концентрация частиц сорта α); поэтому для N -компонентной смеси имеется только $N(N-1)/2$ независимых коэффициентов диффузии и $(N-1)$ независимых коэффициентов термодиффузии. При использовании определений (3.18) и (3.19), материальные линейные уравнения (3.16) и

(3.17) для потоков диффузии $J_{\alpha j}$ и тепла q_j примут следующий окончательный вид:

$$q_j(x_j, t) = -\lambda' \frac{\partial T}{\partial x_j} - p \sum_{\beta=1}^N D_{T\beta} d_{\beta j} + \sum_{\beta=1}^N h_{\beta} J_{\beta j}, \quad (3.21)$$

$$J_{\alpha j}(x_j, t) = -n_{\alpha} D_{T\alpha} \frac{\partial \ln T}{\partial x_j} - n_{\alpha} \sum_{\beta=1}^N D_{\alpha\beta} d_{\beta j} \quad (\alpha = 1, 2, \dots, N), \quad (3.22)$$

который полностью совпадает с результатами современной кинетической теорией газов (см. Ферцигер, Капер, 1976).

Термодиффузионные отношения. Известно, что термодиффузия является эффектом второго порядка малости, важным лишь в тех случаях, когда существует большая разница в массах участвующих в процессе переноса компонентов. Для дальнейших целей удобно ввести новые коэффициенты переноса для описания эффектов термодиффузии – так называемые *термодиффузионные отношения* $k_{T\alpha}$:

$$\sum_{\beta=1}^N D_{\alpha\beta} k_{T\beta} = D_{T\alpha}, \quad (\alpha = 1, 2, \dots, N), \quad (3.23)$$

$$\sum_{\alpha=1}^N k_{T\alpha} = 0. \quad (3.24)$$

Термодиффузионное отношение $k_{T\alpha}$ характеризует меру относительной значимости термодиффузии по отношению к обычной диффузии. В силу соотношений (3.20⁽²⁾) детерминант коэффициентов системы уравнений (3.23) обращается в нуль. Единственным решением системы однородных уравнений, соответствующих уравнениям (3.23), является N -компонентный вектор массовых концентраций $c_{\alpha} \equiv \rho_{\alpha}/\rho$ ($\alpha = 1, 2, \dots, N$), но, согласно (3.20⁽¹⁾), этот вектор ортогонален N -компонентному вектору коэффициентов термодиффузии. Таким образом, уравнения (3.23) имеют решение в форме некоторого вектора \mathbf{k}_T с компонентами $k_{T\alpha}$, определёнными с точностью до некоторой произвольной постоянной, умноженной на C_{α} ; условие (3.24) обеспечивает единственность вектора \mathbf{k}_T . Заметим, что явные выражения для величин $k_{T\alpha}$ в газокинетической теории получены в предположении, что газы в смеси являются одноатомными, либо внутренние степени свободы молекул газа «заморожены» (см. Ферцигер, Капер, 1976).

При использовании коэффициентов $k_{T\alpha}$, выражение (3.22) для потока диффузии $J_{\alpha j}$ может быть записано в виде следующего обобщённого закона Фика:

$$J_{\alpha j}(x_j, t) = -\sum_{\beta=1}^N n_{\alpha} D_{\alpha\beta} \left(d_{\beta j} + k_{T\beta} \frac{\partial \ln T}{\partial x_j} \right), \quad (\alpha = 1, 2, \dots, N). \quad (3.25)$$

Относительно соотношения (3.21) для потока тепла $q_j(x_j, t)$ сделаем теперь следующее важное замечание. Член $\sum_{\beta} h_{\beta} J_{\beta j}$ в соотношении (3.21) соответствует потоку энтальпии, обусловленному диффузией молекул в системе координат, движущейся с гидродинамической скоростью u_j . Теплопроводность обычно измеряется в условиях, когда все диффузионные потоки $J_{\alpha j}(x_j, t)$ равны нулю. Поэтому коэффициент λ' не может быть определён в результате прямого экспериментального измерения, так как градиент температуры в газовой смеси вызывает термодиффузию и, следовательно, приводит к градиентам концентрации. Поэтому даже в стационарных процессах векторы $d_{\beta j}$ не равны нулю, а значит, и тепловой поток, обусловленный градиентом температуры, всегда сопровождается тепловым потоком, обусловленным и градиентами концентрации. С помощью соотношений (3.23), (3.18) и (3.22) можно выразить векторы $d_{\beta j}$ через потоки диффузии и градиент температуры:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha=1}^N D_{T\alpha} d_{\alpha j} &= \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N D_{\alpha\beta} k_{T\beta} d_{\alpha j} = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N D_{\beta\alpha} k_{T\beta} d_{\alpha j} = \\ &= -\sum_{\beta=1}^N k_{T\beta} \left(\frac{1}{n_{\beta}} J_{\beta j} + D_{T\beta} \frac{\partial \ln T}{\partial x_j} \right). \end{aligned}$$

Подставляя это выражение в (3.21), получаем уравнение для вектора теплового потока в виде

$$q_j(x_j, t) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_j} + p \sum_{\beta=1}^N \left(\frac{k_{T\beta}}{n_{\beta}} + h_{\beta} \right) J_{\beta j}, \quad (3.26)$$

где λ – истинный (молекулярный) коэффициент теплопроводности многокомпонентной смеси,

$$\lambda \equiv \lambda' - n k_B \sum_{\beta=1}^N k_{T\beta} D_{T\beta}. \quad (3.27)$$

Именно этот коэффициент можно непосредственно измерить экспериментально в стационарной системе, поскольку в стационарном случае все потоки диффузии $J_{\alpha j}$ равны нулю, когда газ в целом покоится. Как видно из (3.27), разность между λ' и λ порядка D_T^2 . Вследствие известной малости коэффициентов термодиффузии (напомним, что все перекрёстные эффекты являются эффектами

второго порядка малости (см. *de Groot, Mazur, 1964*) этой разностью при обычных условиях часто пренебрегают. Слагаемое $p \sum_{\beta} \frac{k_{T\beta}}{n_{\beta}} J_{\beta j}$ в выражении (3.26) для вектора теплового потока соответствует диффузионному потоку тепла.

Наконец, из (3.25) и (3.26) следует, что вклад эффектов теплопроводности и диффузии в выражение (2.23) для скорости возникновения энтропии равен

$$\sigma_{(S)}^{(вект)} = \lambda \left| \frac{\partial \ln T}{\partial x_j} \right|^2 + k_B n \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N D_{\alpha\beta} \left(d_{\alpha j} + k_{T\alpha} \frac{\partial \ln T}{\partial x_j} \right) \left(d_{\beta j} + k_{T\beta} \frac{\partial \ln T}{\partial x_j} \right) \geq 0. \quad (3.28)$$

Из условия того, что одно из слагаемых может быть равно нулю, тогда как другие не равны нулю, следует, что коэффициент теплопроводности $\lambda > 0$, а для коэффициентов многокомпонентной диффузии справедливо неравенство

$$\sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N D_{\alpha\beta} y_{\alpha j} y_{\beta j} \geq 0$$

при любых векторах $y_{\alpha j}$, удовлетворяющих условию $\sum_{\alpha} y_{\alpha j} = 0$. Из свойств не отрицательно определённой матрицы коэффициентов $D_{\alpha\beta}$ можно указать следующие условия Сильвестра: $D_{\alpha\alpha} \geq 0$ – неотрицательность всех элементов матрицы $D_{\alpha\beta}$ на главной диагонали; $D_{\alpha\beta} D_{\beta\alpha} \leq D_{\alpha\alpha} D_{\beta\beta}$ (каждый минор неотрицательно определённой матрицы $D_{\alpha\beta}$, содержащий элементы её главной диагонали как свою собственную главную диагональ, также должен быть неотрицательным) и т.п. В пределах указанных ограничений коэффициенты диффузии $D_{\alpha\beta}$ изменяются в очень широком диапазоне значений в соответствии со степенью связи между процессами тепло- и массопереноса.

3.4. Соотношения Стефана–Максвелла и поток тепла для многокомпонентной среды

Использование определяющих соотношений (3.22) для потоков диффузии $J_{\alpha j}(x_j, t)$ в общем многокомпонентном случае крайне затруднительно, поскольку в литературе за редким исключением отсутствуют какие-либо практические сведения по обобщённым коэффициентам многокомпонентной диффузии $D_{\alpha\beta}$ (величины $D_{\alpha\beta}$ зависят от молярных долей и обычно не табулируются), а существующие экспериментальные данные относятся в основном к коэффициентам диффузии в бинарных газовых смесях $D_{\alpha\beta}$. Одновременно, газокинетическая теория смесей даёт чрезвычайно громоздкие формулы, связывающие

коэффициенты диффузии $D_{\beta\alpha}$ с бинарными коэффициентами $\mathcal{D}_{\alpha\beta}$ для различных пар компонентов смеси. Эти формулы обычно трудно использовать при решении конкретных задач. К тому же система диффузионных уравнений, получающаяся после подстановки $J_{\alpha j}$ из (3.22) в балансовые уравнения (1.7), оказывается не разрешённой относительно старших производных. Как известно, численная реализация подобных систем сопряжена с определёнными трудностями. Поэтому при анализе процессов диффузии в многокомпонентных газовых смесях часто выгодна иная формулировка задачи, когда определяющие соотношения (3.22) для потоков диффузии $J_{\alpha j} \equiv n_{\alpha}(u_{\alpha j} - u_j)$ используются в виде, разрешённом относительно диффузионных термодинамических сил $d_{\alpha j}$ через потоки $J_{\alpha j}$. Подобное обратное преобразование может быть записано в виде так называемых обобщённых соотношений Стефана–Максвелла

$$d_{\beta j} = \sum_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq \beta}}^N \frac{n_{\beta} n_{\alpha}}{n^2 \mathcal{D}_{\alpha\beta}} (u_{\alpha j} - u_{\beta j}) + \frac{\partial \ln T}{\partial x_j} \sum_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq \beta}}^N \frac{n_{\beta} n_{\alpha}}{n^2 \mathcal{D}_{\alpha\beta}} (D_{T\alpha} - D_{T\beta}), \quad (3.29)$$

в которые, вместо обобщённых коэффициентов многокомпонентной диффузии $D_{\beta\alpha}$, входят молекулярные коэффициенты диффузии в бинарных газовых смесях $\mathcal{D}_{\alpha\beta}$. Преимуществом этих уравнений является то, что в них величина $\mathcal{D}_{\alpha\beta}$ почти не зависит от концентраций отдельных компонентов газовых смесей при низкой плотности (Чепмен, Каулинг, 1960).

Исторически соотношения (3.29) (без учёта термодиффузии, $D_{T\alpha} = 0$) были получены Стефаном (Stefan, 1871) и Максвеллом (Maxwell, 1890) феноменологически в предположении, что сила, действующая на частицы сорта α со стороны частиц сорта β , пропорциональна разности их диффузионных скоростей, а полная сила сопротивления движению частиц сорта α в смеси равна сумме независимых сил сопротивления от всех остальных частиц (других сортов). Обобщённые соотношения Стефана–Максвелла (учитывающие термодиффузию и влияние внешних массовых сил) методами кинетической теории одноатомных газов были получены в книге (Гиршфельдер и др., 1961) в рамках учёта первого приближения теории Чепмена–Энскога для многокомпонентных коэффициентов диффузии $D_{\alpha\beta}$ и второго приближения для коэффициентов термодиффузии $D_{T\alpha}$. В работе (Макенфус, Куртис, 1958) эти соотношения были выведены в рамках полного второго приближения теории Чепмена–Энскога. Позднее в ряде работ предпринимались безуспешные попытки получить соотношения (3.29) из газокинетической теории в любом приближении коэффициентов переноса (см., например, Макенфус, 1973). В связи с этим Трусделлом (1962) было высказано предположение, что соотношения Стефана–Максвелла (3.29) не носят всеобъемлющего характера, а являются приближённым резуль-

татом кинетической теории. Однако позднее, в моей диссертационной работе (1975) эти соотношения впервые были получены методами неравновесной термодинамики, что и доказывает их абсолютную универсальность, т.е. законность применения к любым взаимно диффундирующим сплошным средам. В работе (Колесниченко, Турский, 1976) этот подход был обобщён на случай неидеальных (умеренно плотных) смесей газов и жидкостей. Кроме того, эти соотношения в работе (Колесниченко, 1979) были получены из кинетических уравнений Больцмана в высших приближениях коэффициентов переноса для многокомпонентных частично ионизованных газов, а в работе (Колесниченко, 1982) – для случая плазмы с учётом внешнего электромагнитного поля.

Для термодинамического вывода соотношений Стефана–Максвелла необходимо разрешить определяющие соотношения (3.16) и (3.17) относительно обобщённых термодинамических сил X_{qj} , $X_{\alpha j}^* \equiv (p/Tn_\alpha)d_{\alpha j}$ ($\alpha=1,2,\dots,N$) через потоки $J_{qj}(x_j, t)$ и $J_{\alpha j}(x_j, t)$ ($\alpha=1,2,\dots,N$). Опуская здесь промежуточные выкладки, которые носят, вообще говоря, нетривиальный характер (см., например, Колесниченко, Турский, 1976; Marov, Kolesnichenko.2013), сразу же запишем окончательный результат

$$d_{\beta j} = \sum_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq \beta}}^N \frac{n_\beta n_\alpha}{p} \mathcal{A}_{\beta\alpha} (u_{\alpha j} - u_{\beta j}) - \frac{\mathcal{A}_{\beta q} n_\beta}{Tp} \frac{\partial \ln T}{\partial x_j}, \quad (1)$$

$$J_{qj} = \mathcal{A}_{qq} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_{\alpha=1}^N \mathcal{A}_{q\alpha} J_{\alpha j}, \quad (2) \quad (3.30)$$

где коэффициенты $\mathcal{A}_{\beta\alpha}$ определены через элементы симметричной матрицы феноменологических коэффициентов $L_{\alpha\beta}$ и элементы обратной к ней симметричной матрицы $M_{\alpha\beta}$ следующими соотношениями:

$$\mathcal{A}_{\beta\alpha} = \mathcal{A}_{\alpha\beta} = -\frac{m_\alpha m_\beta}{m_N} a_N + \sum_{\gamma=1}^{N-1} z_\gamma (m_\alpha M_{\gamma\beta} + m_\beta M_{\gamma\alpha}) - M_{\beta\alpha}, \quad (3.31)$$

$$\mathcal{A}_{N\alpha} = \mathcal{A}_{\alpha N} = -a_N m_\alpha + m_N \sum_{\gamma=1}^{N-1} z_\gamma M_{\gamma\alpha}, \quad \mathcal{A}_{NN} = -a_N m_N, \quad (3.32)$$

$$\mathcal{A}_{q\alpha} = \mathcal{A}_{\alpha q} = a_q m_\alpha + \sum_{\beta=1}^{N-1} L_{q\alpha} M_{\beta\alpha}, \quad (\alpha, \beta = 1, 2, \dots, N-1), \quad (3.33)$$

$$\mathcal{A}_{qq} = L_{qq} - \sum_{\beta=1}^{N-1} \sum_{\gamma=1}^{N-1} L_{q\beta} \mathcal{M}_{\beta\gamma} L_{\gamma q}, \quad \mathcal{A}_{qN} = \mathcal{A}_{Nq} = a_q m_N, \quad (3.34)$$

причём имеют место тождества

$$\sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} \mathcal{A}_{\alpha q} = 0, \quad (1) \quad \sum_{\beta=1}^N z_{\beta} \mathcal{A}_{\beta \alpha} = 0, \quad (\alpha = 1, 2, \dots, N). \quad (2) \quad (3.35)$$

Здесь

$$a_q = - \sum_{\alpha=1}^{N-1} \sum_{\gamma=1}^{N-1} z_{\gamma} \mathcal{M}_{\gamma \alpha} L_{\alpha q}, \quad a_N = -m_N \sum_{\beta=1}^{N-1} \sum_{\gamma=1}^{N-1} z_{\beta} z_{\gamma} \mathcal{M}_{\beta \gamma}, \quad (3.36)$$

$$a_{\beta} = (m_{\beta} / m_N) a_N - \sum_{\gamma=1}^{N-1} z_{\gamma} \mathcal{M}_{\gamma \beta}, \quad (\beta = 1, 2, \dots, N-1); \quad (3.37)$$

$\mathcal{M}_{\beta \alpha}$ – элементы обратной матрицы, удовлетворяющие соотношениям

$$\sum_{\alpha=1}^{N-1} \mathcal{M}_{\beta \alpha} L_{\alpha \gamma} = \delta_{\beta \gamma} = \begin{cases} 1, & \beta = \gamma; \\ 0, & \beta \neq \gamma. \end{cases} \quad (3.38)$$

причём из симметрии феноменологических коэффициентов $L_{\alpha \beta}$ следует симметрия и коэффициентов $\mathcal{M}_{\beta \alpha}$:

$$\mathcal{M}_{\alpha \beta} = \mathcal{M}_{\beta \alpha}, \quad (\alpha, \beta = 1, 2, \dots, N-1). \quad (3.39)$$

Можно показать, что

$$\mathcal{A}_{\beta q} = - \sum_{\alpha=1}^N n_{\alpha} \mathcal{A}_{\beta \alpha} \left(\frac{L_{q\alpha}}{n_{\alpha}} - \frac{L_{q\beta}}{n_{\beta}} \right), \quad (\beta = 1, 2, \dots, N). \quad (3.40)$$

Используя для этого (3.31), (3.33) и тождества (3.35), найдём

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha=1}^N n_{\alpha} \mathcal{A}_{\beta \alpha} \left(\frac{L_{q\alpha}}{n_{\alpha}} - \frac{L_{q\beta}}{n_{\beta}} \right) = \\ & = \sum_{\alpha=1}^N \mathcal{A}_{\beta \alpha} L_{q\alpha} - \frac{L_{q\beta}}{n_{\beta}} \sum_{\alpha=1}^N n_{\alpha} \mathcal{A}_{\beta \alpha} = \mathcal{A}_{\beta N} L_{qN} + \sum_{\alpha=1}^{N-1} \mathcal{A}_{\beta \alpha} L_{q\alpha} = \end{aligned}$$

$$= \sum_{\alpha=1}^{N-1} L_{q\alpha} \left(\mathcal{A}_{\beta\alpha} - \frac{m_{\alpha}}{m_N} \mathcal{A}_{\beta N} \right) = \sum_{\alpha=1}^{N-1} L_{q\alpha} \left(-M_{\beta\alpha} + m_{\beta} \sum_{\gamma=1}^{N-1} z_{\gamma} M_{\gamma\alpha} \right) = -\mathcal{A}_{\beta q}.$$

Подставляя теперь (3.40) в (3.30) и используя обозначения (3.19) для молекулярных коэффициентов термодиффузии ($D_{T\alpha} \equiv L_{q\alpha}/Tn_{\alpha}$), для векторов диффузионных сил найдём

$$d_{\beta j} = \sum_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq \beta}}^N \frac{n_{\beta} n_{\alpha}}{p} \mathcal{A}_{\beta\alpha} (u_{\alpha j} - u_{\beta j}) + \frac{\partial \ln T}{\partial x_j} \sum_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq \beta}}^N \frac{n_{\beta} n_{\alpha}}{p} \mathcal{A}_{\beta\alpha} (D_{T\alpha} - D_{T\beta}), \quad (3.41)$$

$$(\beta = 1, 2, \dots, N-1)$$

что полностью совпадает с классическими соотношениями Стефана–Максвелла (3.29)

$$d_{\beta j} = \sum_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq \beta}}^N \frac{n_{\beta} J_{\alpha j} - n_{\alpha} J_{\beta j}}{n^2 \mathcal{D}_{\alpha\beta}} + \frac{\partial \ln T}{\partial x_j} \sum_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq \beta}}^N \frac{n_{\beta} n_{\alpha}}{n^2 \mathcal{D}_{\alpha\beta}} (D_{T\alpha} - D_{T\beta}), \quad (3.42)$$

если определить *бинарные коэффициенты диффузии* соотношением

$$\mathcal{D}_{\alpha\beta} = k_B T / n \mathcal{A}_{\alpha\beta}, \quad (\alpha, \beta = 1, 2, \dots, N). \quad (3.43)$$

Как уже было отмечено выше, очень удобными параметрами диффузионно-тепловых процессов [см. (3.25) и (3.26)], являются термодиффузионные отношения $k_{T\beta}$, которые определим здесь также через феноменологические коэффициенты $\mathcal{A}_{q\beta}$ по формуле

$$k_{T\beta} \equiv n_{\beta} \mathcal{A}_{\beta q} / p, \quad (\beta = 1, 2, \dots, N). \quad (3.44)$$

Тогда, в силу (3.35⁽¹⁾), справедливо равенство $\sum_{\beta} k_{T\beta} = 0$ [сравни с (3.24)]. Кроме этого, легко проверить, что имеют место соотношения

$$\sum_{\beta=1}^N L_{\alpha\beta} \mathcal{A}_{\beta q} = L_{q\alpha}, \quad (\alpha = 1, 2, \dots, N), \quad (3.45)$$

из которых, с учётом определений (3.18), (3.19) и (3.44), следует система уравнений $\sum_{\beta} D_{\alpha\beta} k_{T\beta} = D_{T\alpha}$ (3.23), предназначенная для нахождения термодиффузионных отношений $k_{T\beta}$ через коэффициенты многокомпонентной диффузии

$D_{\alpha\beta}$ и коэффициенты термодиффузии $D_{T\alpha}$. Действительно, используя соотношения (3.8), (3.38) и (3.34), можно последовательно получить

$$\begin{aligned} \sum_{\beta=1}^N L_{\alpha\beta} \mathcal{A}_{\beta q} &= L_{\alpha N} \mathcal{A}_{Nq} + \sum_{\beta=1}^{N-1} L_{\alpha\beta} \mathcal{A}_{\beta q} = -a_q \sum_{\beta=1}^{N-1} m_{\beta} L_{\beta\alpha} + \\ &+ \sum_{\beta=1}^{N-1} L_{\alpha\beta} \left(a_q m_{\beta} + \sum_{\gamma=1}^{N-1} L_{q\gamma} \mathcal{M}_{\gamma\beta} \right) = \sum_{\beta=1}^{N-1} \sum_{\gamma=1}^{N-1} L_{\alpha\beta} \mathcal{M}_{\gamma\beta} L_{q\gamma} = L_{q\beta}. \end{aligned} \quad (3.46)$$

Таким образом, введённые ранее формулами (3.23) и (3.24) термодиффузионные отношения $k_{T\beta}$ полностью совпадают с коэффициентами (3.44).

Используя теперь определения (3.18), (3.19) и (3.43), а также выражение (3.40), для величин $k_{T\beta}$, заданных формулами (3.44), получим следующие алгебраические соотношения:

$$k_{T\beta} = \sum_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq \beta}}^N \frac{n_{\beta} n_{\alpha}}{n^2 \mathcal{D}_{\alpha\beta}} (D_{T\beta} - D_{T\alpha}), \quad (\beta = 1, 2, \dots, N-1), \quad (3.47)$$

связывающие термодиффузионные отношения $k_{T\beta}$ с коэффициентами термодиффузии $D_{T\beta}$ для многокомпонентной смеси и бинарными коэффициентами диффузии $\mathcal{D}_{\alpha\beta}$. Эти соотношения, фигурирующие также в современной газокинетической теории (Ферцигер, Капер, 1976), носят, таким образом, универсальный характер, поскольку их вывод стал возможен в рамках развитого здесь термодинамического подхода.

Наконец, используя (3.47), перепишем обобщённые соотношения Стефана–Максвелла (3.42) в виде

$$\begin{aligned} d_{\beta j} &= \sum_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq \beta}}^N \frac{n_{\beta} J_{\alpha j} - n_{\alpha} J_{\beta j}}{n^2 \mathcal{D}_{\alpha\beta}} + k_{T\beta} \frac{\partial \ln T}{\partial x_j}, \quad \sum_{\gamma=1}^N m_{\gamma} J_{\gamma} = 0, \quad (3.42^*) \\ &(\beta = 1, 2, \dots, N-1), \end{aligned}$$

где $d_{\beta j}$ определяется равенством (3.15). Эта форма соотношений Стефана–Максвелла более удобна для фактического решения гидродинамических задач, поскольку коэффициенты $\mathcal{D}_{\alpha\beta}$ и $k_{T\beta}$ имеют существенно более простые выражения для практического вычисления, чем коэффициенты $D_{\alpha\beta}$ и $D_{T\beta}$ (см. Ферцигер, Капер, 1976).

Приближённый закон диффузии Фика. В случае прямого численного решения соотношений (3.42*) относительно диффузионных потоков $J_{\alpha j}$, возникают дополнительные трудности, связанные с необходимостью обращения матриц размерности $(N-1)^2$, когда количество необходимых арифметических операций возрастает пропорционально $(N-1)^3$ на ячейку. Это обстоятельство практически почти исключает возможность использования соотношений (3.42*) без дополнительной модификации для газовой смеси с числом более четырех или пяти компонентов. Поэтому при определении диффузионных потоков из (3.42*) удобно применять такие вычислительные процедуры, которые позволяют избежать подобного обращения матриц (например, метод последовательных приближений) (см. *Оран, Борис, 1990*). В частности, применительно к задаче расчёта состава смеси газов может быть осуществлена некоторая итерационная процедура на основе следующей формы записи соотношений (3.42*):

$$J_{\beta j} = -D_{\beta} \left(n d_{\beta j} - n k_{T\beta} \frac{\partial \ln T}{\partial x_j} - \sum_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq \beta}}^N \frac{x_{\beta} J_{\alpha j}}{D_{\alpha\beta}} \right) = -\rho D_{\beta} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{n_{\beta}}{\rho} \right) + \delta J_{\beta j}, \quad (3.48)$$

где

$$\delta J_{\beta j} \equiv n_{\beta} D_{\beta} \left\{ -\frac{\partial \ln M}{\partial x_j} - \left(1 - \frac{m_{\beta}}{M} \right) \frac{\partial \ln p}{\partial x_j} + \frac{n}{p} \left(F_{\beta j} - m_{\beta} \sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} F_{\alpha j} \right) + \frac{k_{T\beta}}{x_{\beta}} \frac{\partial \ln T}{\partial x_j} + \frac{1}{n} \sum_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq \beta}}^N \frac{J_{\alpha j}}{D_{\alpha\beta}} \right\};$$

$$\frac{1}{D_{\beta}} \equiv \sum_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq \beta}}^N \frac{x_{\alpha}}{D_{\alpha\beta}}; \quad M \equiv \frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} n_{\alpha}, \quad n \equiv \sum_{\alpha=1}^N n_{\alpha}, \quad x_{\alpha} \equiv \frac{n_{\alpha}}{n}$$

– соответственно средний молекулярный вес, полная числовая плотность и молярная концентрация частиц сорта α смеси. Соотношения (3.48) получены путём формального разрешения каждого из уравнений системы (3.42*) относительно потока $J_{\beta j}$ так, как если бы остальные потоки были нам известны. Уравнения (3.48) имеют вид, аналогичный закону Фика, с той, однако, существенной разницей, что значение эффективного коэффициента диффузии D_{β} каждого из компонентов β находится усреднением по правилу Уилке (см. *Франк-Каменецкий, 1987*). Коэффициент D_{β} зависит от состава смеси и при много-

компонентной диффузии является, строго говоря, величиной переменной.

Согласно формуле (3.48), поток диффузии частиц сорта β зависит от состава и диффузионных потоков других компонент; однако, так как в случае численного решения задач часто используются методы последовательных приближений, то это обстоятельство не приводит к существенным трудностям. Численный расчёт по формуле (3.48) может быть реализован, в частности, с помощью метода Гаусса–Зейделя, при котором на каждом шаге по времени (глобальной итерации при решении стационарной задачи методом установления) выполняется только одна итерация (см. *Лапин и др., 1984*). Следует отметить, что с точки зрения затрат машинного времени этот метод практически эквивалентен методу расчёта диффузионных потоков $J_{\beta j}$ на основе обобщённого закона Фика для многокомпонентной диффузии

$$J_{\beta j} = -\rho D_{\beta} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{n_{\beta}}{\rho} \right), \quad \frac{1}{D_{\beta}} \equiv \sum_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq \beta}}^N \frac{x_{\alpha}}{D_{\alpha\beta}}, \quad (\beta = 1, 2, \dots, N-1), \quad (3.49)$$

справедливого, как известно, только в приближении независимой диффузии (т.е. в случае, когда термодиффузия пренебрежимо мала, молекулярные массы диффундирующих веществ могут считаться приблизительно постоянными, а, отнесенная к единице массы массовая сила одна и та же для каждой компоненты, например, $F_{\alpha j} = m_{\alpha} g_j$), с эффективным коэффициентом диффузии Уилки D_{β} . В то же время, он свободен от существенных недостатков последнего, связанных, в частности, с невыполнением тождества (1.8⁽²⁾), что приводит, в общем случае, к заметному нарушению интегральных условий баланса масс для отдельных компонент смеси. Вместе с тем, слабой стороной метода Гаусса–Зейделя, основанного на соотношениях (3.48), является необходимость хранения в машинной памяти больших массивов – полей векторов $J_{\alpha j}$.

Тепловой поток в многокомпонентной смеси. Выше было показано, что приведённый тепловой поток J_{qj} за счёт теплопроводности и диффузии определяется формулой (3.21)

$$J_{qj}(x_j, t) \equiv q_j - \sum_{\beta=1}^N h_{\beta} J_{\beta j} = -\lambda' \frac{\partial T}{\partial x_j} - p \sum_{\beta=1}^N D_{T\beta} d_{\beta j}. \quad (3.50)$$

С другой стороны, из (3.30^{*}), при учёте (3.44), следует [сравни с (3.26)]

$$J_{qj}(x_j, t) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_j} + p \sum_{\alpha=1}^N k_{T\alpha} \frac{J_{\alpha j}}{n_{\alpha}}, \quad (3.51)$$

где выражением

$$\lambda = \mathcal{A}_{qq} / T^2 \quad (3.52)$$

определён истинный коэффициент теплопроводности, который связан с парциальным коэффициентом теплопроводности λ' соотношением [сравни с (3.27)]

$$\lambda = \lambda' - k_B n \sum_{\alpha=1}^N k_{T\alpha} D_{T\alpha} = \lambda' - k_B n \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N k_{T\alpha} D_{\alpha\beta} k_{T\beta}. \quad (3.53)$$

Действительно, в силу (3.38), (3.34) и (3.46), будем иметь:

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{qq} &\equiv L_{qq} - \sum_{\alpha=1}^{N-1} \sum_{\delta=1}^{N-1} L_{q\delta} \mathcal{M}_{\delta\alpha} L_{q\alpha} = \\ &= L_{qq} - \sum_{\alpha=1}^{N-1} \sum_{\delta=1}^{N-1} L_{q\delta} \mathcal{M}_{\delta\alpha} \left(L_{qN} \mathcal{A}_{Nq} + \sum_{\beta=1}^{N-1} L_{\alpha\beta} \mathcal{A}_{\beta q} \right) = \\ &= L_{qq} - \sum_{\beta=1}^{N-1} L_{q\beta} \mathcal{A}_{\beta q} - \mathcal{A}_{Nq} L_{qN} = L_{qq} - \sum_{\beta=1}^N L_{q\beta} \mathcal{A}_{\beta q}, \end{aligned} \quad (3.54)$$

откуда, при использовании обозначений (3.19), (3.44) и (3.52), следует выражение (3.53). Отметим, что чрезвычайно полезные полуэмпирические формулы для расчёта коэффициента теплопроводности λ для многокомпонентной многоатомной смеси приведены в работе (Mason, Saxena, 1958). Оценки точности этих формул, а также других полуэмпирических соотношений можно найти в неоднократно цитированной выше монографии Ферцигера и Капера (1976).

Записанное с учётом формул (3.10) и (3.50), уравнение притока тепла (1.29) принимает вид

$$\begin{aligned} \rho c_V \frac{d}{dt} T = & - \frac{\partial}{\partial x_j} q_{Rj} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\lambda' \frac{\partial T}{\partial x_j} + p \sum_{\beta=1}^N D_{T\beta} d_{\beta j} \right) + \\ & + \frac{\mu}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right)^2 + \mu_9 \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right)^2 - \\ & - p \frac{\partial u_k}{\partial x_k} - \sum_{s=1}^r q_s \xi_s + \sum_{\alpha=1}^N J_{\alpha j} F_{\alpha j}^* + Q_d. \end{aligned} \quad (1.29^*)$$

Это дифференциальное уравнение соответствует первому закону термодинамики (т.е. закону сохранения тепловой энергии) для случая консервативных внешних сил.

3.5. Связь многокомпонентных и бинарных коэффициентов диффузии

Развитый выше метод позволяет получить также алгебраические уравнения для определения симметричных коэффициентов многокомпонентной диффузии $D_{\alpha\beta}$ через бинарные коэффициенты $\mathcal{D}_{\alpha\beta}$. Легко проверить, что справедливо соотношение

$$\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \mathcal{A}_{\beta\alpha} (n_{\beta} L_{\gamma\alpha} - n_{\alpha} L_{\gamma\beta}) = n_{\gamma} (\delta_{\alpha\gamma} - c_{\alpha}), \quad (\alpha, \gamma = 1, 2, \dots, N), \quad (3.55)$$

где $c_{\alpha} = \rho_{\alpha}/\rho$ – массовая концентрация частиц сорта α . Действительно, в силу (3.8), (3.31) и (3.35⁽²⁾) имеем:

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \mathcal{A}_{\beta\alpha} (n_{\beta} L_{\gamma\alpha} - n_{\alpha} L_{\gamma\beta}) &= \sum_{\beta=1}^N \mathcal{A}_{\beta\alpha} (n_{\beta} L_{\gamma\alpha} - n_{\alpha} L_{\gamma\beta}) - n_{\alpha} \sum_{\beta=1}^N \mathcal{A}_{\beta\alpha} L_{\gamma\beta} = \\ &= -n_{\alpha} \left(\sum_{\beta=1}^{N-1} \mathcal{A}_{\beta\alpha} L_{\gamma\beta} + \mathcal{A}_{\beta N} L_{\gamma N} \right) = -n_{\alpha} \left[m_{\alpha} \sum_{\delta=1}^{N-1} z_{\delta} \left(\sum_{\beta=1}^{N-1} \mathcal{M}_{\delta\beta} L_{\beta\gamma} \right) - \sum_{\beta=1}^{N-1} \mathcal{M}_{\beta\alpha} L_{\gamma\beta} \right] = \\ &= -n_{\alpha} \left(m_{\alpha} \sum_{\delta=1}^{N-1} z_{\delta} \delta_{\delta\gamma} - \delta_{\alpha\gamma} \right) = n_{\gamma} (\delta_{\alpha\gamma} - c_{\alpha}). \end{aligned}$$

При использовании обозначений (3.18) и (3.43) для величин $\mathcal{A}_{\beta\alpha} (=k_B T/n\mathcal{D}_{\alpha\beta})$ и $L_{\gamma\alpha} (=n_{\gamma} n_{\alpha} D_{\gamma\alpha}/p)$, соотношения (3.55) могут быть переписаны в виде следующих алгебраических уравнений

$$\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \frac{x_{\alpha} x_{\beta}}{\mathcal{D}_{\alpha\beta}} (D_{\gamma\alpha} - D_{\gamma\beta}) = \delta_{\gamma\alpha} - c_{\alpha}, \quad (\gamma, \alpha = 1, 2, \dots, N), \quad (3.56)$$

пригодных для определения многокомпонентных коэффициентов диффузии смеси $D_{\gamma\beta}$ через бинарные диффузионные коэффициенты $\mathcal{D}_{\gamma\beta}$. Уравнения (3.56) линейно зависимы (т.к. суммирование (3.55) по α приводит к тождеству), поэтому к ним следует добавить ещё одно уравнение, а именно, (3.20⁽²⁾).

Уравнениям (3.56) и (3.20⁽²⁾) можно придать следующую форму:

$$\sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^N \left(\frac{n_\alpha n_\beta}{D_{\alpha\beta}} + \sum_{\substack{\delta=1 \\ \delta \neq \alpha}}^N \frac{m_\beta}{m_\alpha} \frac{n_\alpha n_\delta}{D_{\alpha\delta}} \right) D_{\gamma\beta} = n^2 (c_\alpha - \delta_{\gamma\alpha}), \quad (\alpha, \gamma = 1, 2, \dots, N), \quad (3.57)$$

которая является весьма удобной для практических расчётов многокомпонентных коэффициентов диффузии $D_{\gamma\beta}$. Для бинарной смеси из (3.57) легко получить формулы связи коэффициентов многокомпонентной и бинарной диффузии

$$D_{11} = \frac{m_1 m_2 \rho_2 n^2}{\rho_1 \rho^2} D_{12}, \quad D_{22} = \frac{m_1 m_2 \rho_1 n^2}{\rho_2 \rho^2} D_{12},$$

$$D_{12} = D_{21} = -\frac{m_1 m_2 n^2}{\rho^2} D_{12}. \quad (3.58)$$

Для смеси, состоящей из трёх компонентов, типичные коэффициенты многокомпонентной диффузии имеют вид:

$$D_{11} = \frac{n^2}{\rho^2 n_1^2} \left(\frac{n_1 n_3 m_3^2 D_{23} D_{31} + n_1 n_2 m_2^2 D_{12} D_{23} + (\rho_2 + \rho_3)^2 D_{12} D_{31}}{n_1 D_{23} + n_2 D_{31} + n_3 D_{12}} \right),$$

$$D_{12} = \frac{n^2}{\rho^2} \left(\frac{n_3 m_3^2 D_{23} D_{31} - m_2 (\rho_1 + \rho_2) D_{12} D_{23} - m_1 (\rho_2 + \rho_3) D_{31} D_{11}}{n_1 D_{32} + n_2 D_{31} + n_3 D_{12}} \right), \quad (3.59)$$

где $\rho_\alpha = m_\alpha n_\alpha$ — массовая плотность частиц сорта α . Выражения для других коэффициентов $D_{\alpha\beta}$ могут быть получены из (3.59) с помощью простой перестановки индексов.

Заключение

Рассмотренная в работе методика термодинамического вывода обобщённых соотношений Стефана–Максвелла для потоков многокомпонентной диффузии позволила также получить ряд важных алгебраических соотношений, связывающих между собой многокомпонентные и бинарные коэффициенты диффузии, коэффициенты термодиффузии и многокомпонентной диффузии, термодиффузионные отношения, а также истинный и парциальный коэффициенты теплопроводности. Все эти соотношения находятся в полном согласии с результатами газокINETической теории многокомпонентных смесей одноатомных газов, полученными в рамках второго приближения метода Чепмена–Энскога (см. *Curtiss, 1968; Ферцигер, Канер, 1976*). Однако, в отличие от га-

зокинетического, рассмотренный здесь их термодинамический вывод не связан с постулированием конкретной микроскопической модели взаимодействия молекул. Это доказывает универсальный характер полученных результатов, которые могут быть использованы для описания широкого класса сплошных сред, в частности, многоатомных химически активных газовых смесей, плотных газов, жидких растворов и т.п.

Список литературы

Анищенко В.С., Астахов В.В., Вадивасова Т.Е., Нейман А.Б., Стрелкова Г.И., Шиманский-Гайер Л. Нелинейные эффекты в хаотических и стохастических системах. Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований. 2003. 544 с.

Гирифельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ. 1961. 930 с.

Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир. 1964. 456 с.

Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. М.: Мир. 1974. 304 с.

Жоу Д., Касас-Баскес Х., Лебон Дж. Расширенная необратимая термодинамика. Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика»; Институт компьютерных исследований, 2006. 528 с.

Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов. М.: Мир. 1990. 607 с.

Колесниченко А.В., Турский Г.А. Соотношения Стефана-Максвелла и поток тепла для неидеальных многокомпонентных сплошных сред // Числ. метод. мех. сплош. среды. 1976. Т. 7. № 4. С. 106-121.

Колесниченко А.В. Соотношения Стефана-Максвелла и поток тепла в высших приближениях коэффициентов переноса для частично ионизованных смесей газов // Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша. 1979. № 66. 23 с.

Колесниченко А.В., Турский Г.А. Термодинамический анализ течений частично ионизованных смесей неидеальных газов в условиях неполного химического равновесия // Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша. 1979. № 77. 28 с.

Колесниченко А.В. Методы неравновесной термодинамики для описания турбулентных многокомпонентных гидротермодинамических систем с химическими реакциями // Препринты ИПМ АН СССР. М.: 1980. № 66. 22 с.

Колесниченко А.В. Соотношения Стефана-Максвелла и поток тепла в высших приближениях коэффициентов переноса для многокомпонентных ионизованных смесей газов в магнитном поле // Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша. 1982. № 14. 16 с.

Колесниченко А.В. Соотношения Стефана-Максвелла и поток тепла для турбулентных многокомпонентных сплошных сред // Проблемы современной механики. К юбилею Л.И. Седова. М.: Изд-во МГУ. 1998. С. 52-76.

Колесниченко А.В., Маров М.Я. Турбулентность многокомпонентных сред. М.: Наука. 1999. 336 с.

Колесниченко А.В. Синергетический подход к описанию развитой турбулентности // Астрон. Вестник. 2002. Т.36. № 2. С. 121-139.

Колесниченко А.В. Синергетический подход к описанию стационарно-неравновесной турбулентности астрофизических систем // В сб. «Современные проблемы механики и физики космоса. К юбилею М.Я. Марова». М.: Физматлит, 2003. С. 123-162.

Колесниченко А.В. Термодинамическое моделирование развитой структурной турбулентности при учёте флуктуаций диссипации энергии // Астрон. вестн. 2004а. Т.38. № 2. С. 144-170.

Колесниченко А.В. О синергетическом механизме возникновения когерентных структур в континуальной теории развитой турбулентности // Астроном. вестн. 2004b. Т. 38. №. 5. С. 405-427.

Колесниченко А.В. О возможности синергетического рождения мезомасштабных когерентных структур в макроскопической теории развитой турбулентности // Математ. модел. 2005а. Т. 17. № 10. С.47-79.

Колесниченко А.В. О роли индуцированных шумом неравновесных фазовых переходов в структурировании гидродинамической турбулентности // Астроном. вестн. 2005b. Т. 39. №. 3. С.243-262.

Колесниченко А.В. Термодинамическая модель сжимаемой магнитогиродинамической турбулентности космической плазмы // Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша. 2014а. № 61. 48 с.

Колесниченко А.В. Конструирование эволюционных моделей замыкания второго порядка для турбулентных потоков на основе расширенной необратимой термодинамики // Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша .2014b № 71. 32 с.

Колесниченко А.В. Термодинамический вывод дробного уравнения Фоккера–Планка для фрактального турбулентного хаоса со степенной памятью // Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша. 2014с. № 72. 32 с.

Колесниченко А.В., Маров М.Я. Турбулентность и самоорганизация. Проблемы моделирования космических и природных сред. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2014. 632 с.

Лапин Ю.В., Стрелец Н.Х., Щур Н.Л. Расчет тепло- и массообмена при течениях вязких неравновесных газовых смесей с учетом эффектов многокомпонентной диффузии // Теплообмен, VII. Минск: Ин-т тепло- и массообмена АН БССР, 1984. Т. 3. С. 121-126.

Маров М.Я., Колесниченко А.В. Введение в планетную аэрономию. М.: Наука. 1987. 456 с.

Мюнстер А. Химическая термодинамика. М.: Едиториал УРСС. 2002. 296 с.

Оран Э., Борис Дж. Численное моделирование реагирующих газов М.: Мир, 1990. 661 с.

Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука. 1966. 509 с.

Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. Москва: Мир, 2002, 461 с..

Седов Л.И. Введение в механику сплошных сред. М.: Физ-мат. лит. 1962.

Седов Л.И. Мысли об ученых и науке прошлого и настоящего. М.: Наука. 1973. 116 с.

Седов Л.И. Механика сплошной среды. Т 2. М.: Наука. 1984. 568 с.

Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука. 1987. 491 с.

Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир. 1976. 554 с.

Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. М.: Мир. 2000. 176 с.

Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М.: Ин-лит. 1960. 510 с.

Coleman B.D. Arch. Rat. Mech. Anal. 1964. V. 17. № 1.

Curtiss C.F. Symmetric gaseous diffusion coefficients// J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 7. P. 2917-2923.

Marov M. Ya., Kolesnichenko A. V. Turbulence and selforganizing: problems modelling of space and environments// Springer. Berlin. 2013. P. 657.

Mason E.A., Saxena S.C. Approximate formula for the conductivity of gas mixtures// Phys. Fluids. 1958. V. 1. № 5. P. 361-369.

Mason E.A. The Onsager reciprocal relations. Experimental evidence.// In: Foundations of continuum thermodynamics. London and Basingstoke: Mac-Millan. 1974.

Maxwell J.C. On the Dynamical Theory of Gases // Philosophical magazine and Journal of Science/ 1868. Ser.4. № 35. P. 185-217.

Miller D.G. The Onsager relations; Experimental evidence.// In: Foundations of continuum thermodynamics. London and Basingstoke: Mac-Millan. 1974.

Muckenfuss C., Curtiss C.F. Thermal Conductivity of Multicomponent Gas Mixtures.// J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 10. P. 1273-1289.

Noll W. The Foundations of Mechanics and Thermodynamics. Springer, Berlin. 1974.

Stefan J. Uber das Gleichgewicht und die Bewegung insbesondere die Diffusion von Gasgemengen // Akad. Der Wissenschaft Abheitung II. 1871. Heft 1. P.63-124.

Truesdell C. Rational Thermodynamics, McGraw-Hill, New York, 1969; 2nd enlarged edition, Springer, New York, 1984.

Оглавление

Введение	3
1. Законы сохранения и уравнения балансов	5
2. Второе начало термодинамики и уравнение баланса энтропии.....	17
3. Феноменологические уравнения для потоков диффузии, тепла и тензора вязких напряжений	26
4. Заключение	44
Список литературы.....	45