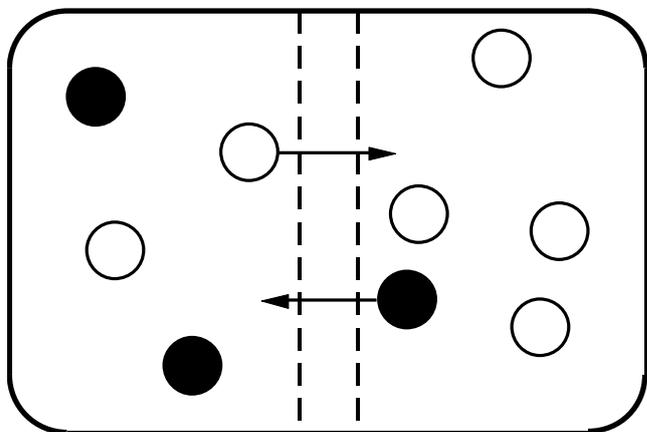


**В.Д.АКИНЬШИН, К.В. ГРИГОРЕНКО
С.О. КАСЯРУМ, А.М. ТИЩЕНКО,
И.П. ЧАСТОКОЛЕНКО**

ТЕРМОДИНАМИКА НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ



ПРЕДИСЛОВИЕ

Эту монографию можно рассматривать как иллюстрацию применения методов термодинамики необратимых процессов и статистической физики к одной из самых простых N -частичных систем - **разреженному одноатомному газу**. Бесструктурность частиц и разреженность такого газа позволяют полнее сконцентрировать внимание читателя на статистических закономерностях его поведения.

В отличие от многочисленных монографий и учебников по статистической физике в настоящей монографии более подробно рассматривается неравновесное состояние газа и его эволюция к равновесию. Особое внимание при этом уделено описанию неравновесных состояний газовых систем, находящихся в условиях отсутствия локального равновесия (нелокальных систем). Локальный и нелокальный способы описания эволюции газового состояния рассматриваются как в рамках аппарата неравновесной термодинамики, так и на уровне решения кинетического уравнения Больцмана.

От классических трудов по кинетической теории газов данная монография отличается последовательным физическим обоснованием наиболее важных методов решения уравнения Больцмана путем сравнения этих методов с приемами решения локальных и нелокальных задач в рамках неравновесной термодинамики. Такое сравнение ранее было проведено только для локальных проблем.

Желание авторов сделать монографию доступной для начинающих и ограниченность ее объема привели к необходимости максимального упрощения математического аппарата, освобождения текста от несущественных, на наш взгляд, деталей расчетов и повторения аналогичных вычислений для разных кинетических коэффициентов. Эти сокращения были сознательно сделаны с целью более подробного освещения основной идеи неравновесной статистики - стремления замкнутой N -частичной системы к максимальному числу возможных состояний. Указанная мысль последовательно прослеживается для различных неравновесных ситуаций в разреженных газах как на термодинамическом, так и на статистическом уровнях описания.

Применение теоретических методов иллюстрируется, в основном, на примере описания **явлений переноса газов и их смесей в каналах мембран** при произвольном отношении средней длины свободного пробега молекул в газе λ_k характерному радиусу канала R .

В первой главе монография дается классификация режимов переноса газа, основанная на вариации двух независимых безразмерных величин: параметра разреженности d/λ (d - диаметр молекулы) и числа Кнудсена $Kn = \lambda/R$. Затем обсуждаются особенности решения уравнений детерминистической механики газовых атомов и статистических методов описания систем из большого числа частиц.

Во второй главе излагается неравновесная термодинамика газовых систем. Поскольку объектом термодинамического рассмотрения в данном случае является разреженный газ, то изложение основных вопросов неравновесного состояния значительно упрощается и может быть предельно конкретизировано путем использования явного выражения для равновесной энтропии. Поэтому в начале второй главы дается вывод выражения для энтропии неравновесного газа в замкнутом объеме на основе подсчета числа допустимых квантовых состояний N -частичной разреженной системы, а затем из условия максимального числа состояний находится выражение для равновесной энтропии.

Далее обсуждаются три варианта термодинамического описания явлений переноса газов, различающиеся между собой выбором подсистемы, в которой рассматривается баланс энтропии.

Первый вариант в качестве такой подсистемы использует относительно малый объем газа, линейный размер которого должен удовлетворять условию $\lambda \ll r \ll R$ (предполагается, что в нем устанавливается локальное равновесие). Данный случай соответствует **локальной** неравновесной термодинамике, область применимости которой ограничена малыми числами Кнудсена ($Kn \ll 1$).

При произвольном режиме внутренних течений ($0 < Kn < \infty$) локальное равновесие упомянутого типа нарушается. Однако при этом можно выделить класс задач, в которых длина области неравновесности вдоль направления переноса L много больше характерного поперечного размера R . В этом случае удобно применять второй вариант неравновесной термодинамики, в котором баланс энтропии рассматривается в малом элементе объема гетерогенной среды, например, в элементе длины канала. Линейный размер такого элемента должен удовлетворять условию $R \ll r \ll L$. Данный вариант сочетает в себе идеологию локальности ($r \ll L$, в малом элементе длины предполагается равновесие) и макроскопический подход ($r \gg R$, размер является макроскопическим), поэтому его предложено называть **макролокальной** неравновесной термодинамикой. Наряду с традиционными кинетическими явлениями локальной термодинамики неравновесных

процессов (вязкость, теплопроводность, диффузия и термодиффузия) здесь появляются перекрестные эффекты теплового крина и механокалорического потока диффузионного скольжения и бародиффузии.

ГЛАВА 1. ГАЗООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА.

Велико значение газообразного состояния различных веществ в жизни людей и в процессах окружающей нас природы. Прежде всего, воздух - смесь нескольких газов - является основной средой обитания живых существ на Земле. Дыхание - усвоение кислорода с выделением углекислого газа и паров воды - один из ключевых процессов жизнедеятельности большинства живых организмов. Газы все шире применяются и в разнообразных технологических процессах. В частности, магистральное направление научно-технического прогресса в современном информационном обществе - развитие вычислительной техники - требует все большей миниатюризации элементов памяти и управления. Для этого необходимы твердотельные структуры с размером отдельных элементов порядка нескольких диаметров молекул. Подобные структуры молекулярных размеров наиболее эффективно создаются с помощью газообразных пучков молекул.

Чтобы лучше представить себе значение газовых технологий, рассмотрим основные направления их применения.

1.1. Основные направления применения газовых технологий.

Разделение изотопов. Основная трудность этой задачи состоит в том, что атомы изотопов одного химического элемента имеют очень похожие электронные оболочки и поэтому в химических реакциях проявляют себя практически одинаково. Слабое отличие в массе изотопов наиболее отчетливо проявляется в газовой фазе. Именно поэтому при промышленном разделении изотопов тяжелых элементов (например, урана) применяются только газовые технологии: разделительная диффузия в пористых перегородках или в центробежных машинах.

Движение ракет и спутников в разреженных слоях атмосферы. С начала 60-х годов, благодаря успехам ракетостроения и космонавтики, значительный импульс развития получила динамика разреженного газа. Особые трудности у ракетостроителей возникают из-за сильного нагрева оболочки ракет и космических кораблей. До сих пор не удается обойтись без частичной деградации оболочки летательных аппаратов при прохождении их с космической скоростью через плотные слои атмосферы. В такой ситуации, близкой к критической, особенно важной становится точность и качество предсказания поведения газа и оболочки космического корабля. В настоящее время теория взаимодействия газовых молекул с поверхностью летательных аппаратов позволяет предсказывать время жизни спутников, необходимую частоту подключения системы ориентации в пространстве и т.д.

Вакуумная техника. Общая тенденция в современных технологиях - повышение требований к чистоте материалов. Чистота веществ на уровне 10^{-6} и выше все чаще становится необходимой не только в научных исследованиях, но и в заводских цехах. Без вакуумирования веществ в процессе изготовления такой чистоты, как правило, невозможно достичь. Поэтому вакуумная техника все более широко распространяется на металлургических и химико-технологических производствах. Традиционно вакуумная техника применяется в физическом приборостроении.

С вопросами переноса газов приходится сталкиваться как конструкторам вакуумных агрегатов, так и технологам, применяющим вакуумную технику. Особенно подробного знания поведения газов требуют технологии с применением молекулярных пучков, когда из молекул конструируются различные сложные микроструктуры, элементы которых содержат сотни или тысячи молекул.

Водородная энергетика. Будущее энергетики связывают с широким применением сжигания водорода и использованием термоядерного синтеза. Это также газовые технологии. Термоядерная плазма создается из газа с давлением порядка 10^{-3} от атмосферного. Один из способов разогрева плазмы - применение высокоэнергетического пучка отрицательно заряженных ионов дейтерия, нейтрализующихся поперечным молекулярным пучком. Разработка подобных технологий требует детального описания поведения газов в сложных условиях, определяемых задачами технологического процесса.

Лазерная технология. При резке различных неметаллических материалов, в хирургии, в лазерном термоядерном синтезе широко применяются газовые CO_2 -лазеры. Они имеют рекордную мощность непрерывного действия порядка 10^5 Вт, обладают возможностью контроля мощности и распределения энергии в пространстве и во времени. Очевидно, что разработка таких лазеров и их применение требует глубокого знания вопросов кинетики газов.

1.2. Газы как объект научных исследований.

Рассмотрим теперь газообразное состояние веществ как объект научного исследования. **Разреженность газов** позволяет существенно упростить теоретическое описание их равновесных и кинетических свойств, поэтому изучение кинетики газов полезно для практического освоения **методов статистической физики.**

Многие свойства газов могут быть описаны в рамках законов **механики сплошных сред**, одинаково справедливых как для газов, так и для жидкостей.

Однако, механика сплошных сред использует кинетические коэффициенты вязкости, теплопроводности, диффузии как феноменологические, то есть взятые из предварительно проведенных опытов. Теоретическое определение таких коэффициентов требует более подробного кинетического уровня описания. С другой стороны, механика сплошных сред имеет ограничения области применимости, обусловленные разреженностью газов. Это свойство газов приводит к возникновению целого ряда кинетических эффектов, которые не имеют адекватного описания в механике сплошных сред. Примерами таких явлений могут быть следующие эффекты, наблюдаемые при движении газовых смесей в пористых мембранах и регулярных каналах:

1. Потоки газа через мембрану можно вызвать не только перепадом давлений на ней, но и с помощью создания перепада температуры или концентрации газовой смеси.
2. Перепад давления газовой смеси не только является причиной потока частиц газа, но и вызывает диффузионный и тепловой потоки.

Аналогичные явления можно наблюдать на малых макроскопических частицах (аэрозолях), помещенных в неоднородную газовую смесь. Например, градиенты температуры и концентрации в газе приводят к возникновению нескомпенсированных сил, действующих на частицу аэрозоля. В научной литературе до сих пор нередко появляются сообщения о новых кинетических явлениях в газах. Это связано с богатством содержания кинетического описания явлений переноса с помощью функции распределения, зависящей не только от координат, но и от квантового состояния молекул газа.

1.3. Общая характеристика газовых частиц.

Основой всех свойств газов, как и других агрегатных состояний веществ, являются характеристики составляющих их молекул. В рамках нашей книги мы ограничимся условиями, при которых **молекулы химически инертны**, и поэтому не будем интересоваться их электронным строением. Наибольшее внимание будет уделено так называемым инертным газам: He, Ne, Ar, Kr, Xe, молекулы которых одноатомны и имеют **сферически-симметричное строение**. Атомы этих газов представляют собой довольно прочные образования из ядер и электронов, которые можно возбудить и ионизировать только при энергии порядка нескольких эВ, что отвечает температуре порядка нескольких тысяч градусов.

Для описания таких газов при более низких температурах можно отвлечься от электронной структуры составляющих газ частиц и описывать взаимодействие атомов на основе **парной потенциальной функции** $U(r)$, где

r - расстояние между центрами атомов. Типичный вид $U(r)$ приведен на рис.1.1.



Рис.1.1.

При этом, для очень широкого круга явлений вполне удовлетворительной является модель атомов, представляющая их как **твёрдые сферы** диаметром d . Многоатомные молекулы, как правило, не обладают сферической симметрией, имеют вращательные и колебательные степени свободы. Однако результаты, полученные на основе сферически-симметричных потенциалов взаимодействия, удовлетворительно описывают широкий круг явлений и в многоатомных газах. Это связано с тем, что в макроскопических свойствах с равной вероятностью проявляют себя столкновения молекул с самой разной ориентацией. И только в опытах, где с помощью электрического или магнитного поля выделяется та или иная ориентация молекул, возникают специфические явления, которые не реализуются в одноатомных газах.

Длина волны Де-Бройля для атомов и молекул при температуре, близкой к комнатной, составляет $\lambda_{\text{кв}} \sim 0.1 \text{ \AA}$; ($\lambda_{\text{кв}} \ll d$), поэтому и свободное движение молекул, и столкновения их друг с другом можно рассматривать в рамках классической физики.

Классический характер вращательного движения молекул сохраняется вплоть до температур порядка 10 К. Колебательные степени свободы имеют существенно квантовый характер, но они возбуждаются и начинают проявлять себя только при достаточно высоких температурах порядка

нескольких тысяч градусов. Поэтому в основе нашего рассмотрения газов при умеренной температуре будет лежать **классическое описание**.

1.4. Классификация газов по степени разрежения и режимам переноса.

Одно из главных отличительных свойств газового состояния состоит в том, что газ занимает весь предоставленный ему объем V . В отличие от конденсированных тел, собственный объем всех молекул газа $V_m \ll V$. В эксперименте и технологической практике обычно имеют дело с определенным количеством газа, заключенным, как правило, в замкнутый объем (сосуд, колбу) с твердыми стенками. Такие ситуации относят к разряду внутренних задач. Нередко требуется рассматривать так называемые внешние задачи, когда бесконечный объем газа окружает какое-либо конденсированное тело. Но и в том, и в другом случае рассматриваемая система является многофазной.

Свойства газа, его реакция на разнообразные воздействия будут в значительной мере определяться соотношением между характерным размером L ограничивающего твердого тела и размерами, характеризующими газ: размером молекул d и длиной свободного пробега $\lambda \sim 1/nd^2$ (здесь n - числовая плотность молекул газа). Из этих трех линейных размеров (L , d , λ) можно составить два независимых параметра d/λ и λ/L . Второй параметр носит название **числа Кнудсена** ($Kn = \lambda/L$).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЛИНЫ СВОБОДНОГО ПРОБЕГА

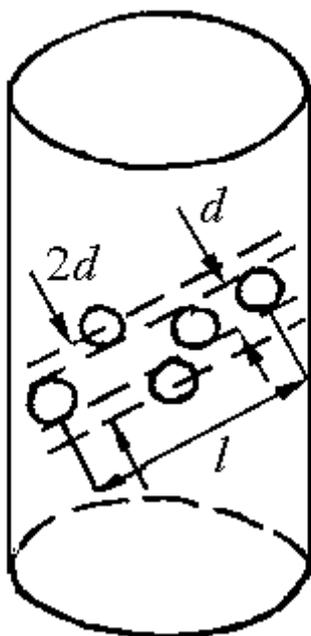


Рис.1.2.

Отношение V_m/V служит **мерой разреженности газа**. Если мы имеем дело с газом, имеющим числовую плотность n и диаметр молекул d , то очевидно, что $V_m = 4/3 \pi d^3 / 8Vn$ или $V_m/V = \pi/6 d^3 n$. Заметим, что в качестве меры разреженности можно было бы взять и отношение диаметра d к длине свободного пробега λ . Найдем это отношение.

Средняя длина свободного пробега может быть определена следующим образом. Рассмотрим траекторию полета избранной молекулы в сосуде (см. рис.1.2). Такая молекула столкнется со всеми молекулами, центры которых окажутся в цилиндре, ограниченном штриховой линией. Число молекул газа, попадающих в цилиндр длиной l есть $n\pi d^2 l$. Среднее расстояние между двумя последовательными столкновениями, очевидно, может быть найдено как

$$\lambda = \frac{l}{n\pi d^2 l} = \frac{1}{n\pi d^2} = \frac{1}{n\sigma}$$

где σ - сечение столкновений. Мера разреженности газа $d/\lambda = n\pi d$, выраженная через длину свободного пробега, с точностью до постоянного множителя совпадает с параметром V_m/V . Если число Кн фиксировано, то можно менять разреженность газа d/λ :

$d/\lambda < 0.01$ - газ разреженный (идеальный);

$d/\lambda \sim 0.1-0.01$ - газ умеренной плотности (нужны поправки на неидеальность);

$d/\lambda > 0.1$ - плотный газ.

Значения числа Кнудсена определяют режим явлений:

$Kn \gg 1$ - свободномолекулярный режим (молекулы «бегают» от стенки к стенке, столкновениями молекул в объеме сосуда можно пренебрегать);

$Kn \ll 1$ - вязкий (континуальный) предел;

$Kn \sim 1$ - промежуточный режим.

Очевидно, что два независимых параметра d/λ и Kn позволяют говорить о девяти различных режимах: 3 режима - для плотного газа, 3 - для разреженного, 3 - для газа умеренной плотности.

Следует отметить, что наибольшие успехи достигнуты в понимании явлений в разреженных газах ($d/\lambda \ll 1$), и им будет уделено основное внимание.

ГЛАВА 2. НЕРАВНОВЕСНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ГАЗОВ.

2.1. Молекулярная динамика. Идея статистического описания.

Чтобы максимально полно описать все возможные экспериментальные данные по поведению газов в различных условиях (потоки частиц и тепла под воздействием перепадов температур, давления и концентрации, молекулярные пучки, нестационарное поведение газов и т.п.), необходимо записать и решить **систему механических уравнений Ньютона** для N газовых частиц, участвующих в соответствующем процессе. Ускорение a -той частицы, движущейся в поле действия сил со стороны всех остальных частиц, будет равно

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_a(t)}{dt^2} = \frac{1}{m} \mathbf{F}_a \quad (2.1)$$

где $\mathbf{r}_a(t)$ - радиус-вектор a -той частицы ($a=1\dots N$) в момент времени t , m - масса частицы, \mathbf{F}_a - равнодействующая всех сил со стороны остальных частиц.

Предполагая упругое зеркальное отражение на стенках сосуда, будем иметь, что

$$\mathbf{F}_a = - \sum_{b \neq a} \frac{\partial U(r_{ab})}{\partial \mathbf{r}_a} \quad (2.2)$$

где $U(r)$ - потенциальная энергия пары частиц a и b . Для бесструктурных частиц она зависит лишь от расстояния между частицами $|\mathbf{r}_{ab}| = |\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b| \equiv r_{ab}$.

Однако при решении системы уравнений (2.1) возникают трудности. Во-первых, выполнение такой программы расчетов для характерного в опытах значения $N \sim 10^{20}$ не под силу современным ЭВМ. Во-вторых, экспериментаторы, как правило, никогда не обладают информацией о 10^{20} начальных условий.

Современные ЭВМ позволяют проследить за характером подобных решений для $N \approx 1000$. Оказывается, что дальнейшее увеличение N в расчетах уже не приводит к принципиально новой информации. С другой стороны, начальные условия можно придумать и поварьировать.

Каков же характер получаемых таким образом решений?

Во-первых, численные эксперименты ясно показали, что знание индивидуальных траекторий частиц не существенно для изучения макроскопических свойств системы. Действительно, эти **траектории**

чрезвычайно неустойчивы, крайне нестабильны по отношению к малейшим изменениям начальных условий.

Анализ таких траекторий дает мало полезной информации. Но после выполнения операции суммирования (например, для определения числа столкновений молекул с единичной площадкой в единицу времени или другой макровеличины, зависящей от большого числа частиц) полученные **макроскопические свойства оказываются стабильными** и практически не зависят от малых вариаций начальных условий. Так для задач с источником частиц, проработавшим в течение конечного промежутка времени в некотором замкнутом объеме, численный эксперимент показывает, что при очень широком наборе различных начальных условий, начиная с некоторого момента времени, частицы практически равномерно распределяются по пространству, а отношение числа частиц $n(v, \Delta v)$, имеющих модуль скорости в интервале от v до $v + \Delta v$, к полному числу частиц N очень близко к нормированному гауссову интегралу

$$\frac{n(v, \Delta v)}{N} = \frac{\int_v^{v+\Delta v} v^2 \exp(-\alpha v^2) dv}{\int_0^{\infty} v^2 \exp(-\alpha v^2) dv} \sim v^2 e^{-\alpha v^2} \Delta v \quad (2.3)$$

при $n(v, \Delta v) \gg 1$. В (2.3) параметр α оказывается следующим

$$\alpha = \frac{3mN}{4E} \quad (2.4)$$

где $E = \sum_{a=1}^N \frac{mv_a^2}{2}$ - кинетическая энергия системы, которая в данной постановке определяется начальными скоростями частиц и остается постоянной. Отклонения $\frac{n(v, \Delta v)}{N}$ от правой части (2.3) уменьшаются, когда N возрастает.

Информация, подобная соотношению (2.3), типично статистическая. Она не претендует на точный результат для каждого отдельного эксперимента, но является хорошей аппроксимацией для большинства опытов. В частности, можно придумать начальные условия, которые не приведут к гауссовским распределениям при каких угодно больших временах t . Пример - частицы между двумя параллельными стенками, отражающиеся от них в строго перпендикулярном направлении.

Результаты расчетов наводят на мысль о том, как следует развивать теоретические методы исследования макроскопических систем, чтобы преодолеть упомянутые трудности. Во-первых, можно постулировать, что **точные начальные условия (которые нельзя измерить) несущественны при вычислении макроскопических наблюдаемых**. При этом детерминистическая задача с начальными условиями может быть заменена статистическими предположениями. Более того, часто применяют более сильное предположение о том, что движение частиц настолько нерегулярно и явно случайно, что может быть описано статистически без применения уравнений детерминистической динамики частиц.

Для понимания сути статистического подхода в физике газов сравним его с проблемой предсказания результата при бросании монеты. Можно пытаться, задаваясь полными условиями движения монеты в воздухе и при ударе об пол, описать с помощью механики всю траекторию движения монеты. Но можно ограничиться определением вероятности выпадения, например, «орла». Анализируя характер движения, можно прийти к выводу, что, благодаря множеству различных случайностей, влияющих на движение, и наличию плоскости симметрии монеты, нет никаких причин для того, чтобы вероятности выпадения «орла» или «решки» отличались друг от друга. Опыт подтверждает эти соображения.

В качестве иллюстрации потенциальных возможностей статистических методов покажем, как сам Максвелл вывел свое знаменитое распределение. До Максвелла считалось, что все молекулы газа имеют одинаковую скорость. Он поставил задачу - найти реальное распределение частиц по скоростям для газа в равновесии.

Обозначим через $\varphi(v_x)$ плотность вероятности того, что для данной частицы x -компонента скорости лежит в интервале от v_x до $v_x + dv_x$. Так как в изотропном пространстве нет выделенного направления, то плотности вероятности для других компонент скорости описывает такая же функция $\varphi(v_y)$ и $\varphi(v_z)$. Введем плотность вероятности F того, что вектор скорости находится в интервале $\mathbf{v} \div \mathbf{v} + d\mathbf{v}$. В силу отсутствия выделенного направления, такая функция может зависеть только от модуля $|\mathbf{v}|$:

$$F(\mathbf{v}) = F(|\mathbf{v}|) = F\left(\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}\right) \quad (2.5)$$

Не найдя причин для наличия зависимости плотностей вероятности $\varphi(v_x)$, $\varphi(v_y)$, $\varphi(v_z)$ друг от друга, Максвелл предположил их независимость, откуда следует, что

$$F\left(\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}\right) = \varphi(v_x)\varphi(v_y)\varphi(v_z) \quad (2.6)$$

Здесь был использован тот факт, что вероятность одновременного осуществления независимых событий равна произведению вероятностей отдельных событий.

Возьмем логарифмическую производную (2.6) по v_x :

$$\frac{1}{F} \frac{\partial F}{\partial |\mathbf{v}|} \frac{\partial |\mathbf{v}|}{\partial v_x} = \frac{1}{F} \frac{\partial F}{\partial |\mathbf{v}|} \frac{v_x}{|\mathbf{v}|} = \frac{1}{\varphi(v_x)} \frac{\partial \varphi}{\partial v_x} \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}}{\partial v_x} = \frac{2v_x}{2\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}} = \frac{v_x}{|\mathbf{v}|}$$

Затем продифференцируем (2.7) по v_y :

$$\frac{\partial}{\partial |\mathbf{v}|} \left\{ \frac{1}{F|\mathbf{v}|} \frac{\partial F}{\partial |\mathbf{v}|} \right\} \frac{\partial |\mathbf{v}|}{\partial v_y} = 0 \quad (2.8)$$

Интегрируя (2.8), получим

$$\frac{1}{F|\mathbf{v}|} \frac{\partial F}{\partial |\mathbf{v}|} = -2\alpha \quad (2.9)$$

т.е. $\frac{dF}{F} = -2\alpha v dv$, где α - постоянная интегрирования.

Далее, интегрируя (2.9), имеем:

$$\ln \frac{F}{A} = -\alpha v^2$$

или после потенцирования

$$F = Ae^{-\alpha v^2} \quad (2.10)$$

Из условия нормировки определим A :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z = 1 = A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v^2} x dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v^2} y dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v^2} z dv_z =$$

$$= A \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\alpha}} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\alpha}} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\alpha}} = A \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$A = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Поэтому (2.10) можно переписать в виде $F = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha v^2}$ (2.11)

что действительно совпадает с численным экспериментом.

Чтобы определить α , учтем, что полная энергия системы N частиц может быть выражена через функцию распределения (2.11) следующим образом:

$$\begin{aligned}
 E &= N \int_{-\infty}^{\infty} \frac{mv^2}{2} F(v) dv = N \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{m}{2} \int_{-\infty}^{\infty} v^2 e^{-\alpha v^2} dv = \\
 &= N \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{m}{2} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\alpha v_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v_y^2} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v_z^2} dv_z + \right. \\
 &+ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} v_y^2 e^{-\alpha v_y^2} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v_z^2} dv_z + \\
 &+ \left. \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v_y^2} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} v_z^2 e^{-\alpha v_z^2} dv_z \right\} = \\
 &= 3N \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{m}{2} \frac{1}{2\alpha} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{3}{4} \frac{Nm}{\alpha} = E
 \end{aligned}
 \tag{2.12}$$

Отсюда

$$\alpha = \frac{3Nm}{4E}$$

или с учетом определения температуры

$$E = \frac{3}{2} NkT, \quad \alpha = \frac{m}{2kT}$$

Окончательно, для функции распределения молекул в равновесном состоянии имеем:

$$F = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) = \frac{f_0}{n} \tag{2.13}$$

где f_0 - общепринятая функция Максвелла.

Таким образом, используя инвариантность распределений относительно направлений скорости и предположение о независимости распределений по компонентам скорости, удалось получить равновесную функцию распределения частиц по скоростям, которая надежно подтверждается экспериментальными данными.

2.2. Основные понятия и определения статистической физики.

2.2.1. Степень свободы.

Говорят, что система имеет $3N$ степеней свободы, если не менее $3N$ переменных единственным образом определяют положение и ориентацию системы в пространстве. Эквивалентное утверждение состоит в том, что данная система имеет $3N$ и только $3N$ обобщенных координат.

При подсчете степеней свободы необходимо учитывать связи между координатами. Например, шарик, движущийся вдоль проволоки, имеющей форму окружности, имеет одну степень свободы, так как x и y связаны уравнением.

2.2.2. Фазовое пространство. Фазовая точка системы. Фазовая траектория.

Пусть рассматривается газовая система из N частиц, заключенных в объеме V . Если частицы одноатомные, то система имеет $3N$ степеней свободы, если многоатомные с фиксированными расстояниями между атомами - $5N$ степеней свободы и т.д. Положение системы характеризуется координатами q_i , где i пробегает значения от 1 до $3N$ для одноатомного газа. Для того чтобы полностью задать состояние системы, необходимо еще определить скорости или импульсы p_i , соответствующие каждой координате q_i .

Различные состояния системы можно представить точками в так называемом фазовом пространстве, на координатных осях которого откладываются значения координат и импульсов всех частиц данной системы.

Каждая система имеет свое собственное фазовое пространство, число измерений которого равно удвоенному числу степеней свободы.

Каждая точка пространства соответствует определенному состоянию системы. С течением времени состояние системы изменяется, а изображающая состояние системы точка фазового пространства (фазовая точка системы) описывает в нем некоторую линию, называемую фазовой траекторией.

2.2.3. Неустойчивость фазовых траекторий.

Фазовая траектория системы чрезвычайно неустойчива. Чтобы лучше понять это, оценим характерную частоту столкновений в газе, занимающем объем $V=1\text{см}^3$, при нормальных условиях. В одном кубическом сантиметре все молекулы вместе ($N=2.7\cdot 10^{19}$) проходят за 1 секунду путь Nv_t , где v_t - тепловая скорость молекул. На этом пути при длине свободного пробега λ произойдет N_{11} столкновений в 1 сек в 1 см^3 :

$$N_{11} = \nu_i n^2 \sigma \approx 10^5 \frac{\text{см}}{\text{с}} \cdot 6.3 \cdot 10^{38} \text{см}^{-6} \cdot 16 \cdot 10^{-16} \text{см}^2 \approx 10^{29} \frac{1}{\text{с} \cdot \text{см}^3}$$

Каждое столкновение длится время

$$t_{cm} = \frac{d}{\nu_i} = \frac{4 \cdot 10^{-8} \text{см}}{10^5 \text{см/с}} = 4 \cdot 10^{-13} \text{с}$$

Это означает, что за время порядка 10^{-13} секунды две частицы резко изменят свою скорость, например, скорости поменяют знаки. Соответственно фазовая точка системы должна довольно быстро «скакнуть» из одного положения в другое. В среднем через каждые 10^{-29} секунды происходит новый такой скачок.

2.2.4. Принципиальная ограниченность точности задания начальных условий.

При достаточно большом числе частиц траектории сложны, запутаны и сильно зависят от малейших изменений начальных условий. Достаточно изменить, например, начальную координату одной частицы примерно на 4Å ; $^{\circ}$, и ее дальнейшая судьба радикально изменится. Однако на практике не просто трудно уследить за координатами и импульсами отдельных частиц с такой высокой точностью, но это невозможно сделать принципиально.

Типичный эксперимент, связанный с изучением нестационарного движения газа, например, состоит в том, что в стенке вакуумного объема открывается клапан на время t , а затем определяют величину потоков частиц, давление и температуру как функции времени в различных частях установки.

Координата вылета частиц в этом случае задается с некоторой неопределенностью, связанной с конечным размером отверстия. Если размер отверстия уменьшать до величины порядка размера молекул, то становится заметным броуновское движение такого отверстия в стенке, что порождает дополнительную неопределенность координат. Как бы мы ни готовили частицы сточки зрения импульса, нам также не удастся задать его точно, хотя бы из-за того, что стенки любого устройства, в котором готовится пучок молекул, состоят из атомов, находящихся в тепловом движении, и это всегда будет вносить некоторую погрешность в значение импульса.

Таким образом, методы предсказания поведения газовых систем во времени, основанные на детерминистической механике частиц, связаны с недостижимой абсолютной точностью задания q_i и p_i отдельных частиц. Задачи расчета динамики систем для точно определенных начальных условий не имеют аналога в экспериментальной практике и не представляют большого интереса.

Следовательно, для предсказания поведения системы многих частиц необходимо решать специфическую задачу описания системы с начальными условиями, «размазанными» по некоторой области фазового пространства.

2.2.5. Вероятностное задание начальных условий и вероятностное описание эволюции газового состояния.

Для решения подобных задач естественно ввести **вероятность** реализации тех или иных начальных условий. В этом случае о состоянии системы через время t мы сможем говорить только в вероятностном смысле. Вероятность начального состояния $(q_1^0, p_1^0, \dots, q_{3N}^0, p_{3N}^0) dq_1^0 \dots dp_{3N}^0$, очевидно, будет равна вероятности застать систему через время t в состоянии $(q_1(t), \dots, p_{3N}(t)) dq_1 \dots dp_{3N}$, где $q_1(t), \dots, p_{3N}(t)$ - динамическая траектория с начальной точкой (q_1^0, \dots, p_{3N}^0) . Таким образом, для решения задач с «размазанными» начальными условиями вводится понятие **N -частичной функции распределения**, так что произведение

$$f(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}, t) dq_1 \dots dq_{3N}$$

представляет собой вероятность нахождения системы в интервале значений dq_1, \dots, dp_{3N} около фазовой точки (q_1, \dots, p_{3N}) в момент времени t .

В пределе нулевой «размазанности» начальных условий функция $f_N(0)$ будет выражаться через произведение δ -функций Дирака

$$f_N(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}, 0) = \delta(q_1 - q_1^0) \dots \delta(p_{3N} - p_{3N}^0)$$

а через время t , очевидно, функция распределения примет вид

$$f_N(q_1, \dots, p_{3N}, t) = \delta[q_1 - q_1(t, q_1^0)] \dots \delta[p_{3N} - p_{3N}(t, p_{3N}^0)]$$

т.е. функция распределения будет отлична от нуля только на фазовой траектории.

В этом пределе введение функции распределения становится бесполезным, но остается корректным.

2.2.6. Статистический ансамбль.

Для того, чтобы удобнее было следить за совокупностью траекторий, связанной с «размазанностью» начальных условий, та область фазового пространства, где $f_N(0) \neq 0$, разбивается на достаточно большое число частей M . В каждом элементе фазового объема, получившемся при таком разбиении, например, в его центре, выбирается фазовая точка S . При этом разбиение производится так, чтобы плотность $D(q_1^0, \dots, p_{3N}^0, 0)$ фазовых точек S_i была пропорциональна $f_N(q_1, \dots, p_{3N}, 0)$.

Совокупности фазовых точек S_i соответствует совокупность совершенно идентичных физических систем, отдельные системы которой отличаются только начальными условиями. Таковую ообразяемую совокупность одинаковых систем называют **статистическим ансамблем**.

С течением времени каждая фазовая точка S_i будет перемещаться по фазовому пространству, образуя траекторию.

Совокупность фазовых точек S_i , в начальный момент времени сконцентрированная в области «размазанности» начальных условий, с течением времени расплывется по всему фазовому пространству. Координаты любой частицы газа заключены в пределах заданного объема V , а импульсы - в основном в пределах $0 \div 3 \bar{p}$, где $\bar{p} = \sqrt{2mE/N}$.

С каждой точкой $S_i(t)$ связана вероятность $1/M$, одинаковая для всех M точек, в силу того, что разбиение области размазанности мы проводили пропорционально $f_N(0)$. Поэтому по плотности фазовых точек $D(q_1, \dots, p_{3N}, t)$, достигнутой к моменту времени t , можно, очевидно, судить о вероятности соответствующего состояния.

2.2.7. Уравнение Лиувилля Т-частичной системы.

Найдем уравнение, которому подчиняются функции $D(q_1, \dots, p_{3N}, t)$ и $f_N(q_1, \dots, p_{3N}, t)$. Для этого заметим, что траектории различных систем статистического ансамбля не могут пересекаться. Иначе говоря, через любую точку физического пространства может проходить только одна траектория. Это следует из единственности решения динамической задачи при заданных начальных условиях.

Действительно, предположим, что две различных траектории пересеклись в момент t . Принимая этот момент за начальный, получим единственную траекторию как для прошлых, так и для будущих событий. Следовательно, пересечение невозможно.

Отсюда вытекает, что число изображающих системы статистического ансамбля точек не может меняться, то есть должен быть справедлив **закон сохранения фазовых точек**. Если записать этот закон в дифференциальной форме, то получим аналог уравнения непрерывности:

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \nabla \mathbf{u} D = 0 \quad (2.14)$$

Здесь ∇ есть $6N$ -мерный оператор дивергенции с проекциями $\partial/\partial q_i$, $\partial/\partial p_i$, а $\mathbf{u} = \mathbf{u}(q_1, \dots, p_1, \dots, p_{3N})$ есть вектор скорости вдоль динамической траектории. Выразим \mathbf{u} через гамильтониан задачи

$$H(q_i, p_i) = \sum_i^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{j \neq i}^N U(q_{ij}) \quad (2.15)$$

где $q_{ij} = \sqrt{(q_{ix} - q_{jx})^2 + (q_{iy} - q_{jy})^2 + (q_{iz} - q_{jz})^2}$ -расстояние между частицами.

Для простоты здесь не учитывается взаимодействие газа состенками объема. Можно ожидать, что такое пренебрежение неприведет к ошибкам при описании газовых систем с малымчислами Кнудсена. При этом следует иметь в виду, чтодальнейший вывод уравнения Лиувилля не чувствителен кконкретному выражению для гамильтониана. Описание поведениягаза при произвольных числах Кнудсена требует болееаккуратного учета движения атомов газа в полеприповерхностных сил, создаваемом частицами твердого тела.Наиболее общий гамильтониан должен включать кинетическую ипотенциальную энергию взаимодействия атомов твердого тела, атакже потенциальную энергию парного взаимодействия атомов газаи твердого тела.

Уравнения движения частиц, выраженные через гамильтонианзадачи, имеют вид:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m} \quad (2.16)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\sum_j^N \frac{\partial U(q_{ij})}{\partial q_i} = \sum_j^N F_{ij} \quad (2.17)$$

Уравнения (2.16), (2.17) позволяют конкретизироватьвектор \mathbf{u} в (2.14):

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{u}} D &= \sum_i^{3N} \frac{\partial}{\partial q_i} (\dot{q}_i D) + \sum_i^{3N} \frac{\partial}{\partial p_i} (\dot{p}_i D) = \sum_i^{3N} \left(D \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \dot{q}_i \frac{\partial D}{\partial q_i} \right) + \\ &+ \sum_i^{3N} \left(D \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \dot{p}_i \frac{\partial D}{\partial p_i} \right) = \sum_i^{3N} \left(\dot{q}_i \frac{\partial D}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial D}{\partial p_i} \right) \end{aligned} \quad (2.18)$$

Здесь использовано, что для произвольного H

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = -\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \quad (2.19)$$

Таким образом, уравнение сохранения фазовых точек (2.14)можно записать в виде:

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \sum_i^{3N} \left(\dot{q}_i \frac{\partial D}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial D}{\partial p_i} \right) = 0 \quad (2.20)$$

Левая часть выражения (2.20) представляет собой не что иное, как полную производную по времени от функции плотноститочек dD/dt , что соответствует постоянству плотности точек, изображающих системы ансамбля, вдоль фазовых траекторий.

Уравнение (2.20) носит название **уравнения Лиувилля**. Так как N -частичная функция $f_N \sim D$, а уравнение (2.20) линейное и однородное, то ясно, что в (2.20) вместо D можно подставить f_N . Это уравнение часто можно встретить в виде, более явно учитывающем уравнения движения,

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + \sum_i^{3N} \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial f_N}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial f_N}{\partial p_i} \right) = \frac{\partial f_N}{\partial t} + [f_N, H] = 0 \quad (2.21)$$

где $[f_N, H]$ - скобки Пуассона.

Следует подчеркнуть, что до тех пор, пока речь идет об уравнении Лиувилля, применение дифференциалов основано на условии, что dq является величиной, много меньшей размера атома, так как столкновения описываются, включая все детали траекторий частиц.

При выводе (2.20) никаких предположений статистического характера не делалось. В частности, уравнение (2.20), также как и уравнения (2.16), (2.17), инвариантно по отношению к смене знака времени. Уравнение (2.20) может заменить уравнения движения (2.16), (2.17) без потери информации.

2.2.8. Уравнение Лиувилля для независимых подсистем.

Хотя с точки зрения физики N -частичная функция распределения - довольно простое понятие, но следить за $6N$ обобщенными координатами и находить суммы с $6N$ -членами - дело «невеселое» даже при наличии ЭВМ. Однако в действительности природа взаимодействия большого числа частиц гораздо менее сложна. Во-первых, когда ищется поле потенциала, в котором движется одна частица, то ввиду того, что $U(q_{ij})$ резко убывает до нуля при $q_{ij} > 2 \div 3d$, в сумме надо оставлять всего несколько членов для конденсированных тел, а для разреженных газов - всего одно слагаемое.

Область физического пространства, в которой велика взаимозависимость разных частиц, сравнительно мала и включает в себя примерно 1000 частиц и менее для конденсированных тел и доходит до одной частицы для достаточно разреженных газов.

Учитывая это, попробуем получить уравнения Лиувилля для отдельных независимых частей нашего рассматриваемого объема газа V .

Разделим объем V на K независимых равных частей - подсистем. Их независимость можно приближенно обеспечить, взяв эти отдельные части

сравнительно большими, так что энергия взаимодействия атомов внутри каждой части будет гораздо больше энергии поверхностного взаимодействия между разными частями. При наличии независимости, очевидно, N -частичная функция распределения должна быть представима в виде произведения K функций распределения для этих отдельных частей

$$f_N(q_1, \dots, p_{3N}, t) = f_1(q_1^1, \dots, p_{3N/K}^1, t) \dots f_l(q_1^l, \dots, p_{3N/K}^l, t) \dots f_K(q_1^K, \dots, p_{3N/K}^K, t) \quad (2.22)$$

Подставим (2.22) в (2.20)

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} = \sum_{l=1}^K \frac{f_N}{f_l} \frac{\partial f_l}{\partial t} \quad (2.23)$$

$$\sum_i^{3N} \dot{q}_i \frac{\partial f_N}{\partial q_i} = \sum_l^K \sum_j^{3N/K} \dot{q}_j^l \frac{\partial (f_1 \dots f_K)}{\partial q_j^l} = \sum_l^K \sum_j^{3N/K} \dot{q}_j^l \frac{f_N}{f_l} \frac{\partial f_l}{\partial q_j^l} \quad (2.24)$$

$$\sum_i^{3N} \dot{p}_i \frac{\partial f_N}{\partial p_i} = \sum_l^K \sum_j^{3N/K} \dot{p}_j^l \frac{f_N}{f_l} \frac{\partial f_l}{\partial p_j^l} \quad (2.25)$$

Объединяя (2.23 - 2.25), получим:

$$\sum_{l=1}^K \left\{ \frac{f_N}{f_l} \frac{\partial f_l}{\partial t} + \sum_j^{3N/K} \left[\dot{q}_j^l \frac{f_N}{f_l} \frac{\partial f_l}{\partial q_j^l} + \dot{p}_j^l \frac{f_N}{f_l} \frac{\partial f_l}{\partial p_j^l} \right] \right\} = 0 \quad (2.26)$$

Так как все K частей системы независимы, то, очевидно, все члены внешней суммы по отдельности должны обращаться в 0. Это приводит к уравнению Лиувилля для l -ой части:

$$\frac{\partial f_l}{\partial t} + \sum_j^{3N/K} \left[\dot{q}_j^l \frac{\partial f_l}{\partial q_j^l} + \dot{p}_j^l \frac{\partial f_l}{\partial p_j^l} \right] = 0 \quad (2.27)$$

2.2.9. Одночастичное уравнение Лиувилля.

Описанное выше разбиение для конденсированных систем можно проводить вплоть до очень малых подсистем (100 - 1000 частиц), и только последующее разбиение будет приводить к появлению значительных корреляций между подсистемами. Это проверено прямыми расчетами на ЭВМ. В пределе разреженного газа все частицы становятся независимыми ($K=N$), и уравнение (2.27) можно записать для **одночастичной функции распределения** $f_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)$:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 \left[\dot{q}_j \frac{\partial f_1}{\partial q_j} + \dot{p}_j \frac{\partial f_1}{\partial p_j} \right] = 0 \quad (2.28)$$

или в обозначениях кинетической теории газов:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{v}} = 0 \quad (2.29)$$

Здесь $\mathbf{F} \equiv \mathbf{F}_i = -\sum_j \partial U(r_{ij}) / \partial \mathbf{r}_i$ - сила, действующая на i -тую частицу со стороны остальных частиц.

Каков физический смысл выражения (2.28)? Во-первых, следует обратить внимание на то, что **частицы неразличимы** и поэтому все f_i одинаковы, и все, что говорится о функции распределения первой частицы, можно отнести к любой другой частице. Во-вторых, рассмотрим изменение функции распределения вдоль траектории движения частицы $\mathbf{r}(t)$, обусловленной полем сил \mathbf{F} (см. рис.2.1). Здесь мы переходим от фазового пространства (\mathbf{r}, \mathbf{v}) к физическому пространству (\mathbf{r}) , и поэтому в рассуждениях фиксирована скорость \mathbf{v} . Вдоль траектории $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}}$, $\mathbf{a} = \dot{\mathbf{v}}$, $\mathbf{a} = \mathbf{F}/m$. Найдём разность вероятностей обнаружить частицу в элементах физического объёма возле точек траектории M и M' в момент времени t и $t + \Delta t$, соответственно, для фиксированных

ТРАЕКТОРИЯ ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦЫ ГАЗА

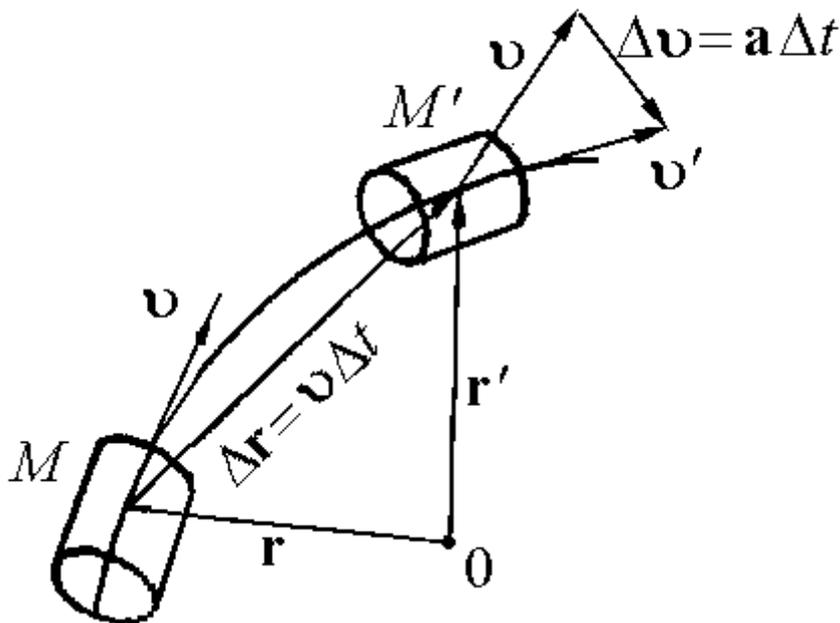


Рис.2.1.

интервалов скорости: связанных уравнением движения частиц в поле сил:

$$[f_1(\mathbf{r} + \mathbf{v}\Delta t, \mathbf{v} + \mathbf{a}\Delta t, t + \Delta t) - f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)] d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

Разлагая ряд Тейлора первый член получим:

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{v} \Delta t + \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{v}} \frac{\mathbf{F}}{m} \Delta t + \frac{\partial f_1}{\partial t} \Delta t \right) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \quad (2.30)$$

что пропорционально (2.29). Видно, что левая часть (2.29) действительно представляет собой скорость изменения вероятности f_1 вдоль траектории движения частицы, а уравнение Лиувилля (2.29) говорит о **неизменности этой вероятности вдоль траектории**. Функция $f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ является, конечно, более «спокойной» функцией времени, чем f_N . Частоту резких изменений задает сила $\mathbf{F}(t)$, которая определяется частотой столкновений одной избранной частицы газа с остальными, эта частота имеет порядок $\frac{v_t}{\lambda} \approx 10^5 \frac{\text{см}}{\text{с}} / 10^{-5} \text{см} = 10^{10} \text{с}^{-1}$ для нормальных условий.

2.2.10. Равновесная функция распределения.

Если первоначально возмущенную замкнутую систему частиц предоставить на достаточное время самой себе (например, впрыснуть N частиц в вакуумную камеру и проводить наблюдение), то в системе с течением времени наступает так называемое **равновесие**, при котором основные макроскопические характеристики системы (давление p , температура T , плотность столкновений частиц друг с другом и со стенками и т.д.) перестают зависеть от времени.

Естественно ожидать, что и N -частичная функция перестает в этом случае явно зависеть от времени. Проблема состоит в том, чтобы найти вид N -частичной функции распределения, к которому тяготеет замкнутая система с течением времени. Хотя ясно, что решение «в лоб» такой задачи должно опираться на уравнение Лиувилля, ввиду большой сложности операций с этим уравнением воспользуемся рассуждениями Гиббса.

Каким образом в равновесном состоянии можно обеспечить $df_N/dt = 0$? Ведь происходит очень большое число столкновений, подчиняющихся строгой логике механических уравнений движения. У Гиббса возникла мысль: «А не поискать ли такую возможность в законах сохранения энергии, импульса и момента импульса?» Именно эти законы обеспечивают независимость некоторых аддитивных величин от времени для замкнутых систем, несмотря на их возможную чрезвычайную сложность. (Например, для идеального газа такой величиной является полная энергия $E = \sum \frac{m v_i^2}{2}$).

Противоречие между развитием системы в соответствии с уравнениями

движения и независимостью функций распределения от времени можно снять, если f_N будет зависеть от p_i, q_i только через **полную энергию** E .

С другой стороны, разбиение системы на две такие достаточно большие части, что энергией их взаимодействия можно пренебречь по сравнению с энергией частей, приводит к факторизации функции распределения полной системы:

$$f_N(q_1^1, \dots, p_{3N_1}^1, q_1^2, \dots, p_{3N_2}^2) = f_{N_1}(q_1^1, \dots, p_{3N_1}^1) f_{N_2}(q_1^2, \dots, p_{3N_2}^2)$$

$$N_1 + N_2 = N \quad (2.31)$$

Это отражает независимость f_{N_1} и f_{N_2} , и, следовательно, на основе (2.31) можно записать, что

$$\ln f_N = \ln f_{N_1} + \ln f_{N_2} \quad (2.32)$$

Таким образом, N -частичная функция распределения равновесной системы не только не зависит явно от времени, но и логарифм ее является аддитивным (характеристика целой системы равна сумме соответствующих характеристик ее частей).

В механике показывается, что существует всего 7 независимых аддитивных величин, являющихся функциями координат импульсов частиц системы и остающихся постоянными, несмотря на их взаимодействие. Это полная энергия E , суммарный импульс \mathbf{P} (3 компонента) и суммарный момент количества движения \mathbf{M} (3 компонента). Как правило, имеют дело со статистическими системами, покоящимися в лабораторной системе координат, когда $\mathbf{P} = 0, \mathbf{M} = 0$. Тогда $E = E(q_1, \dots, p_{3N})$ остается единственной постоянной величиной, или, как говорят, единственным интегралом движения. Следовательно, в этом случае функция распределения в равновесии может зависеть от координат и импульсов только через $E(q_1, \dots, p_{3N})$:

$$f_N^{равн} = f_N^{равн} [E(q_1, \dots, p_{3N})] \quad (2.33)$$

Более того, чтобы обеспечить аддитивность $\ln f_N^{равн}$, необходимо, чтобы $\ln f_N$ линейно зависел от E , т.е.

$$\ln f_N^{равн} = -\ln Z' - \beta E(q_1, \dots, p_{3N}) \quad (2.34)$$

где Z' и β - некоторые константы. Следовательно,

$$f_N^{равн}(q_1, \dots, p_{3N}) = \frac{e^{-\beta E(q_1, \dots, p_{3N})}}{Z'} \quad (2.35)$$

Постоянная Z' определяется из условия нормировки

$$Z' = \int \dots \int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_{3N})} dq_1 \dots dq_{3N} \quad (2.36)$$

и носит название **статистического интеграла**.

Для идеального газа бесструктурных частиц $E = \sum_i^{3N} m v_i^2 / 2$ и (2.35)

действительно разбивается на $3N$ множителей, каждый из которых связан с компонентами скорости одной частицы.

$$f_N^{равн}(q_1, \dots, v_{3N}) = \frac{\prod_i^{3N} e^{-\beta m v_i^2 / 2}}{Z}, \quad Z' = m^{3N} Z \quad (2.37)$$

Выделив из (2.37) одночастичные множители, получим:

$$f_1^{равн} = \frac{\prod_i^3 e^{-\beta m v_i^2 / 2}}{\sqrt[3]{Z}} \quad (2.38)$$

Произведение N функций (2.38) будет представлять собой N -частичную функцию распределения f_N .

Сравнивая (2.38) с (2.4), (2.3) (численный эксперимент) видим, что константа β связана с кинетической энергией системы, приходящейся на одну частицу, т.е. с температурой:

$$\frac{m\beta}{2} = \alpha = \frac{3mN}{4E}, \quad \beta = \frac{3}{2} \frac{N}{E} = \frac{1}{kT} \quad (2.39)$$

В соответствии с определением статистического интеграла

$$Z = \int \dots \int dq_1 \dots dq_{3N} \int e^{-\frac{m v_{x1}^2}{2kT}} dv_{x1} \dots \int e^{-\frac{m v_{x3N}^2}{2kT}} dv_{x3N} = V^N \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{\frac{3N}{2}} \quad (2.40)$$

Таким образом, (2.38) с учетом (2.39), (2.40) дает, что

$$f_1^{равн} = V^{-1} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

Это **распределение Максвелла**, которое ранее было получено на основе других предположений (независимость функций распределения по компонентам скорости и изотропность направлений).

Обычно в кинетической теории газов принимается нормировка на одну частицу, а на N частиц в объеме V , и тогда, $f_1^{равн} \sim N/V = n$, т.е.

$$f_1^{равн} = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \equiv f_0(\mathbf{v}) \quad (2.41)$$

Если гамильтониан системы частиц газового или конденсированного состояния вещества можно представить в виде

$$H = E = \sum_i^N \frac{m v_i^2}{2} + \sum_{j \neq i}^N U(r_{ij}) \quad (2.42)$$

то подставляя (2.42) в выражение (2.35) для $f_N^{равн}$, нетрудно убедиться, что функция распределения представима в виде произведения функций только от скоростей частиц \mathbf{v}_i и функций только от координат. Вычисления с $U(r_{ij})$ достаточно сложны, но член, зависящий от скорости частиц, всегда одинаков и имеет такой же вид, как для разреженных газов. Отсюда следует важный вывод, что **равновесное распределение по скоростям частиц любой среды с гамильтонианом типа (2.42) является максвелловским.** В частности, если газовая частица сталкивается с поверхностью, то она вступает в контакт с атомами, распределенными в соответствии с максвеллианом. Эти столкновения являются причиной установления равновесия газа со стенками объема, в котором он находится.

N -частичная функция распределения для любых молекулярных систем и, соответственно, одночастичная функция распределения $f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ для разреженных газов дают практически исчерпывающую информацию. С помощью f_N можно найти любую макрохарактеристику, например, среднюю суммарную энергию частиц - **внутреннюю энергию**, можно найти среднюю силу, действующую на стенки сосуда, и, следовательно, **давление**, а также вычислить средний логарифм функции распределения - так называемую **энтропию** $S = \overline{\ln f_N} = \int \dots \int f_N \ln f_N dq_1 \dots dp_{3N}$, которая имеет особое значение для понимания главных тенденций развития неравновесных процессов.

Однако в классической постановке невозможно понять все свойства энтропии, в частности, ее стремление к 0 при $T \rightarrow 0$. Энтропию в классической физике находят только с точностью до произвольной постоянной, так как при ее определении берется логарифм размерной величины. Эти недостатки приводят к тому, что для большинства обучающихся физике, энтропия в значительной степени остается вещью в себе, чем-то загадочным, характеризующим порядок или меру беспорядка в системе. Только на языке квантовой механики все встает на свои места, а энтропия приобретает прозрачный физический смысл.

2.3. Неравновесный процесс как эволюция систем к наиболее вероятному макросостоянию.

2.3.1. Квантовомеханические энергетические уровни частицы в потенциальном ящике.

Рассмотрим стационарное квантовомеханическое движение частицы газа в объеме V . Для простоты будем полагать, что объем V представляет собой прямоугольный параллелепипед со сторонами a, b, c . Учитывая тот факт, что стенки являются непроницаемыми для частицы, будем считать, что в пределах $0 < x < a, 0 < y < b, 0 < z < c$ (т.е. внутри объема) потенциал $U=0$, а на границах он обращается в бесконечность и равен бесконечности везде за пределами объема V . Внутри объема V волновая функция частицы $\psi(x, y, z)$ подчиняется уравнению Шредингера

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E_1 \psi(x, y, z) = 0 \quad (2.43)$$

где \hbar - постоянная Планка, E_1 - полная энергия частицы.

На границах объема $\psi(x, y, z) = 0$.

Будем искать решение (2.43) в виде:

$$\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) \quad (2.44)$$

Подставляя этот вид (2.44) в уравнение Шредингера (2.43) и деля на ψ , получим:

$$\frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y(y)} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \frac{1}{Z(z)} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E_1 = 0$$

Слагаемые этого уравнения зависят, соответственно, только от x , или от y , или от z и поэтому должны быть постоянными. Обозначая их через $-\alpha^2, -\beta^2, -\gamma^2$, получим

$$\frac{2m}{\hbar^2} E_1 = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2$$

$$\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \alpha^2 X(x) = 0, \quad \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \beta^2 Y(y) = 0, \quad \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} + \gamma^2 Z(z) = 0$$

Граничные условия: $X(0, a) = 0, Y(0, b) = 0, Z(0, c) = 0$.

Решение имеет вид:

$$X(x) = A \cos \alpha x + B \sin \alpha x$$

Из условия $X(0)=0$ находим, что $A=0$. Второе граничное условие позволяет найти α : $X(\alpha) = 0 = B_1 \sin \alpha a$, $\alpha = k_1 \pi / a$, где $k_1 = 1, 2, 3 \dots$ - квантовое число, характеризующее движение вдоль оси x . Подставляя в общее решение значения констант, имеем

$$X(x) = B_1 \sin k_1 \pi x / a$$

Решения для $Y(y)$ и $Z(z)$ совершенно аналогичны, поэтому

$$\psi(x, y, z) = B \sin\left(\frac{k_1 \pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{k_2 \pi}{b} y\right) \sin\left(\frac{k_3 \pi}{c} z\right) \quad (2.45)$$

$$E_{k_1 k_2 k_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{k_1^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{k_3^2}{c^2} \right) \quad (2.46)$$

Найдем характерные значения квантовых чисел для $E_1 \sim kT$ для комнатной температуры T (пусть $a=b=c=1$ см, и введем $k^2 = k_1^2 + k_2^2 + k_3^2$):

$$k^2 = \frac{kT 2ma^2}{\pi^2 \hbar^2} \sim \frac{1.38 \cdot 10^{-16} \cdot 300 \cdot 2 \cdot 10^{-23} \cdot 1}{3.14^2 \cdot 6 \cdot 10^{-54}} \approx 10^{16}$$

$$k \approx 10^8$$

Относительное расстояние между уровнями при $E_1 \approx kT \Delta E / E \sim 10^{-8}$. Очевидно, что в этом случае для достаточно больших k можно применять методы дифференциального исчисления.

На каждую степень свободы, характеризующуюся квантовым числом k_i , будет приходиться треть общей энергии, поэтому порядок k_i тот же самый - 10^8 . Квантовые числа независимы, следовательно, общее число возможных состояний, ограниченных энергией $\sim kT$, составляет $\Gamma_1 \approx k_1 k_2 k_3 \approx 10^{24}$ для $V=1$ см³.

Поэтому ясно, что, заполняя объем V газовыми частицами (при нормальных условиях плотность частиц $n \sim 10^{19}$ см⁻³), мы практически всегда будем иметь дело со случаем, когда отношение числа частиц N к числу Γ_1 всех возможных состояний одной частицы (ограниченных энергией $\sim kT$)

$$N/\Gamma_1 \ll 1 \quad (2.47)$$

2.3.2. Энергетическая плотность числа состояний одной частицы в потенциальном ящике.

Для более аккуратных расчетов числа квантовых состояний частицы в потенциальном ящике введем понятие **плотности числа состояний** $G(E_1)$, так что $G(E_1)dE_1$ дает число различных квантовых состояний, принадлежащих интервалу энергии от E_1 до E_1+dE_1 .

Для того чтобы найти $G(E_1)dE_1$, рассмотрим фазовое пространство квантовых чисел нашей задачи, отнесенных к соответствующему линейному размеру (a , b , c) потенциального ящика (см. рис.2.2). Каждый узел такого пространства соответствует волновому вектору $\mathbf{k} = \mathbf{k}(k_1, k_2, k_3)$ или, другими словами, определенному состоянию частицы.

ФАЗОВОЕ ПРОСТРАНСТВО КВАНТОВЫХ ЧИСЕЛ

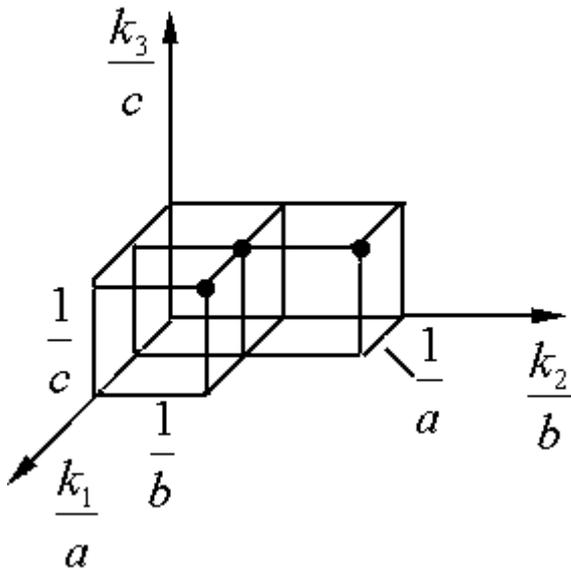


Рис.2.2

В этом фазовом пространстве поверхность фиксированного значения энергии представляет собой сферу радиуса R , уравнение которой имеет вид

$$\frac{k_1^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{k_3^2}{c^2} = \frac{2mE_1}{\pi^2 \hbar^2} \equiv R^2 \quad (2.48)$$

Каждому состоянию отвечает один параллелепипед - ячейка в фазовом пространстве. Поэтому, чтобы найти число состояний, приходящихся на шаровой слой от R до $R+dR$, надо объем слоя разделить на объем ячейки фазового пространства:

$$G(E_1)dE_1 = \frac{4\pi R^2 dR}{8 \frac{1}{a} \frac{1}{b} \frac{1}{c}} = 4\pi V \frac{m^{3/2}}{(2\pi)^3 \hbar^3} \sqrt{2E_1} dE_1 \quad (2.49)$$

$$R^2 = \frac{2mE_1}{\pi^2 \hbar^2}, \quad 2RdR = \frac{2m dE_1}{\pi^2 \hbar^2}, \quad dR = \sqrt{m/2} \frac{1}{\pi \hbar} \frac{dE_1}{\sqrt{E_1}}$$

Найдем общее число квантовых состояний, приходящихся на энергии от 0 до $3kT/2 = E/N$:

$$\begin{aligned}\Gamma_1\left(\frac{3}{2}kT\right) &= \int_0^{\frac{3}{2}kT} G(E_1)dE_1 = 4\pi V \frac{m^{3/2}\sqrt{2}}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\frac{3}{2}kT} \sqrt{2E_1}dE_1 = \\ &= 4\pi V \frac{m^{3/2}\sqrt{2}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{2}{3} E^{3/2} \Big|_0^{\frac{3}{2}kT} = 4\pi V \frac{(mkT)^{3/2}\sqrt{3}}{(2\pi\hbar)^3}\end{aligned}\quad (2.50)$$

Найдем фазовый объем одной частицы, находящейся в объеме V , в соответствии с классическим подходом:

$$\begin{aligned}E_1 &= \frac{3}{2}kT = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}, \quad p = \sqrt{3mkT} \\ \Gamma_1^{кл}\left(\frac{3}{2}kT\right) &= \int_0^a dx \int_0^b dy \int_0^c dz \int_0^{\sqrt{3mkT}} 4\pi p^2 dp = 4\pi V (mkT)^{3/2} \sqrt{3}\end{aligned}\quad (2.51)$$

Сравнивая выражения для классического фазового объема одной частицы и числа состояний этой частицы в интервале энергии от 0 до $3kT/2$, видим, что они отличаются на множитель $h^3 = (2\pi\hbar)^3$, который определяет в соответствии с **соотношением Гейзенберга** объем неопределенности одновременного задания импульса и координаты частицы:

$$\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \Delta x \Delta y \Delta z \geq h^3$$

2.3.3. Постановка задачи для системы N частиц в потенциальном ящике.

Перейдем теперь к системе N частиц. Предположим, что N частицами с суммарной энергией E мы заполнили объем V . Предположим также, что частицы равномерно распределены по пространству, но, вообще говоря, имеют неравновесное распределение по энергии.

Если энергия взаимодействия частиц мала по сравнению с кинетической энергией, а число частиц N в системе много меньше числа состояний одной частицы Γ_1 для $E_1 < E/N$, то движение частиц в потенциальном ящике происходит по законам, справедливым для одиночной частицы. Условие $N \ll \Gamma_1$ предотвращает сугубо квантовомеханическое обменное взаимодействие частиц. Роль сравнительно редких столкновений частиц друг с другом заключается в переброске частиц из одного состояния с заданным волновым вектором \mathbf{k} в другое состояние с вектором \mathbf{k}' . Хотя энергия взаимодействия частиц мала, но именно она обеспечивает механизм прихода в равновесие, иначе частицы всегда имели бы ту энергию, при которой они были внесены в объем V .

Наша задача состоит в том, чтобы, во-первых, определить направление неравновесных процессов в такой системе, связанных с перераспределением энергии между частицами, а, во-вторых, найти распределение по энергиям, которое установится течением времени в рассматриваемом объеме.

Для описания системы N частиц в квантовой статистике пространственно однородных систем вводят вероятность $\omega_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_N}$ того, что одна частица находится в состоянии с волновым вектором \mathbf{k}_1 , другая - с вектором \mathbf{k}_2 и т.д. Другими словами, $\omega_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_N}$ есть вероятность застать систему в состоянии с набором волновых векторов $\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_N$ всех ее частиц.

Ввиду того, что суммарная энергия частиц ограничена, очевидно, что $\omega_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_N} \rightarrow 0$, если модуль волнового вектора какой-либо частицы $k_i \gg a / \sqrt{2mE/N}$. Таким образом, можно заключить, что вероятности состояний системы N частиц будут, вообще говоря, зависеть от энергий отдельных частиц.

2.3.4. Определение вероятности фиксированного состояния N -частичной системы при заданном распределении частиц по энергии.

Для дальнейших рассуждений будем полагать, что распределение частиц по энергии задано следующим образом. Весь интервал энергий разобьем на достаточно большое число частей и обозначим через N_j число частиц системы, приходящихся на j -тый интервал энергии $\Delta E_1;^j$. В этом случае говорят, что задано макросостояние системы. Заданному интервалу энергии $\Delta E_1;^j$ соответствует определенный шаровой слой пространства волновых векторов одной частицы. Обозначим через G_j число ячеек (состояний 1-ой частицы) в этом шаровом слое. Рассмотрим подсистему выделенных частиц одной энергии (от $E_1;^j$ до $E_1;^j + \Delta E_1;^j$) общим числом N_j . Так как все выделенные частицы обладают одной и той же энергией, то отсутствуют причины предпочтения частицами того или иного состояния из их общего числа G_j в шаровом слое. Поэтому разумно принять следующее статистическое предположение: **все состояния j -ой подсистемы частиц, получаемые путем конкретного размещения N_j частиц по G_j состояниям, являются равновероятными.** Этот постулат позволяет для j -ой подсистемы найти вероятность нахождения в одном из своих равновероятных состояний. Действительно, общее число состояний этой подсистемы должно быть равно числу физически различных способов, которыми можно занять G_j ячеек N_j частицами.

Обозначим число таких способов через Γ_j , тогда вероятность j -ой подсистемы находиться в одном из своих возможных Γ_j состояний, очевидно, есть

$$\omega_j = \frac{1}{\Gamma_j} \quad (2.52)$$

Так как все рассматриваемые подсистемы независимы, то вероятность полной системы находиться в одном из своих возможных состояний будет определяться через произведение вероятностей для подсистем:

$$\omega_{k_1 \dots k_N} = \prod_j \omega_j = \frac{1}{\prod_j \Gamma_j} = \frac{1}{\Gamma} \quad (2.53)$$

Здесь $\Gamma = \prod_j \Gamma_j$ есть число возможных состояний полной системы для

заданного распределения частиц по энергии. Каждое возможное состояние системы N частиц соответствует конкретному размещению этих N частиц по квантовомеханическим состояниям одночастичной задачи. Заданное таким максимально подробным образом состояние N -частичной системы называют **микросостоянием**. Как правило, столь детальное описание системы частиц является излишним и вполне достаточным оказывается задание крупнозернистого распределения частиц по энергетическим интервалам $\Delta E_1; \dots; \Delta E_j$. Такое крупнозернистое распределение по энергиям или по скоростям и координатам частиц называют **макросостоянием**. Каждому заданному макросостоянию отвечает определенное число Γ возможных состояний N -частичной системы (микросостояний).

2.3.5. Эволюция систем многих частиц к максимальному возможному числу микросостояний.

В результате столкновений частиц друг с другом реализуются всевозможные прицельные расстояния, самые разные значения импульса и энергии. Поэтому естественно предположить, что в результате таких беспорядочных столкновений частиц система стремится использовать все предоставляемые ей возможности. При этом распределение частиц по энергии стремится к такому распределению, которое обеспечило бы наибольшее число возможных состояний Γ . В соответствии с упомянутым выше предположением, любая неравновесная система имеет совершенно определенное направление развития в сторону больших значений Γ . На основе этой логики можно также прийти к более глубокому заключению о том, что **развитие неравновесной системы должно идти так, чтобы $d\Gamma/dt$ было максимально.**

Это означает, что на каждом временном шаге происходит переход к энергетическому распределению, обеспечивающему максимальное увеличение числа возможных состояний, доступное для данной системы в данный промежуток времени. Ограничения по скорости изменения Γ связаны с конечной скоростью процессов переноса и обмена энергией и импульсом.

2.3.6. Число возможных микросостояний системы при заданном распределении частиц по энергии.

Проведем теперь детальный расчет числа возможных состояний полной системы. Сначала найдем число возможных состояний j -ой подсистемы Γ_j , которое может быть определено как число различных способов размещения N_j одинаковых частиц по G_j ячейкам при условии $N_j \ll G_j$. Это число способов найдем путем следующих рассуждений. Одну частицу по G_j ячейкам можно разместить G_j способами. Две частицы по G_j ячейкам можно разместить $G_j(G_j - 1)$ способами, три частицы - $G_j(G_j - 1)(G_j - 2)$ способами и т.д. Наконец N_j частиц размещаются $G_j(G_j - 1) \dots (G_j - N_j + 1)$ способами. Однако простая перестановка неразличимых частиц (замена такого типа, когда 1-я и 2-я частицы меняются местами) не является физически значимой. Число всех таких возможных перестановок равно $N_j!$. Поэтому число возможных физически различных состояний в j -той подсистеме можно записать следующим образом:

$$\Gamma_j = \frac{G_j(G_j - 1) \dots (G_j - N_j + 1)}{N_j!} \quad (2.54)$$

Умножая числитель и знаменатель (2.54) на $(G_j - N_j)!$, получим:

$$\Gamma_j = \frac{G_j!}{N_j!(G_j - N_j)!} \quad (2.55)$$

РАЗМЕЩЕНИЕ ОДНОЙ ЧАСТИЦЫ ПО ТРЕМ ЯЧЕЙКАМ

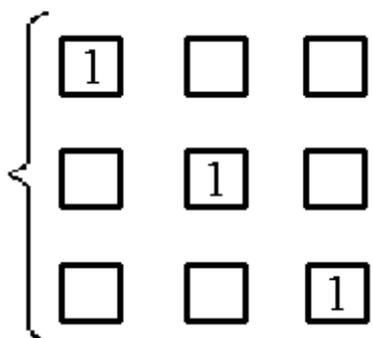


Рис.2.3.

Нетрудно убедиться в справедливости выражения (2.55) в частных случаях. Действительно, найдем число размещений одной частицы по трем ячейкам:

$$\Gamma = \frac{3!}{1!(3-1)!} = 3.$$

На рис.2.3 приведена иллюстрация такого размещения.

РАЗМЕЩЕНИЕ ДВУХ ЧАСТИЦ ПО ТРЕМ ЯЧЕЙКАМ

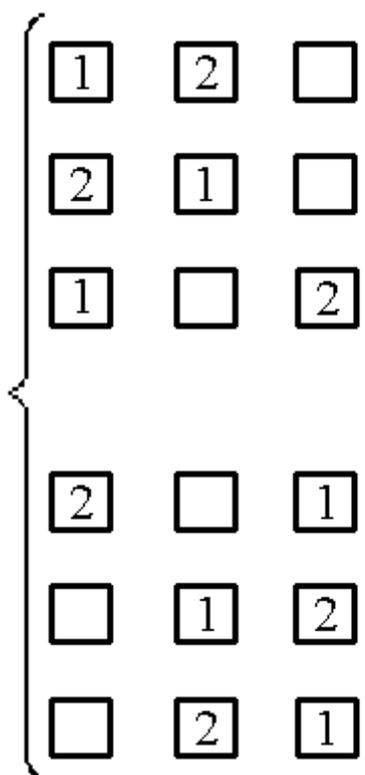


Рис.2.4.

Найдем число размещений двух частиц по трем ячейкам (см. рис.2.4). Всего существует 6 способов размещения, но каждый второй способ получается из предыдущего путем взаимной перестановки частиц. При неразличимости частиц это отличие физически не значимо, поэтому число различных размещений равно 3. В соответствии с формулой (2.55) также имеем:

$$\Gamma = 3! / 2!(3-2)! = 3$$

Заметим, что величина $\Gamma = \prod_j \Gamma_j$ (полное число состояний всей системы)

ограничена, несмотря на то, что j меняется от 1 до ∞ , так как, исходя из (2.55), при $j \rightarrow \infty, N_j \rightarrow 0$ величина $\Gamma_j \rightarrow 1$.

Упростим выражение (2.54), замечая, что $N_j \ll G_j$:

$$\Gamma_j = \frac{G_j(G_j - 1) \dots (G_j - N_j + 1)}{N_j!} \cong \frac{G_j^{N_j}}{N_j!} \quad (2.56)$$

В соответствии с (2.53), для числа возможных состояний полной системы будем иметь:

$$\Gamma = \prod_j \Gamma_j = \prod_j \frac{G_j^{N_j}}{N_j!} \quad (2.57)$$

В статистической физике удобно иметь дело с логарифмом числа состояний, так как эта величина аддитивна. Величина $\ln \Gamma$ носит название **энтропии** S :

$$S = \ln \Gamma \quad (2.58)$$

Энтропия, как и число возможных состояний системы, сугубо статистическая величина, ей нет аналога в механике. Энтропия (так же как и Γ) достигает максимума в равновесии.

Логарифмируя (2.57), получим:

$$S = \ln \Gamma = \sum_{j=1}^{\infty} (N_j \ln G_j - \ln N_j!) \quad (2.59)$$

Для больших N_j величину

$$\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln N_j$$

можно приближенно найти, взяв интеграл:

$$\int \ln x dx \approx \Delta x \ln 1 + \Delta x \ln 2 + \dots = \ln 1 + \ln 2 + \dots = \ln N_j!$$

$$\ln N_j! = \int_0^{N_j} \ln x dx = (x \ln x - x) \Big|_0^{N_j} = N_j \ln N_j - N_j = N_j \ln \frac{N_j}{e} \quad (2.60)$$

Поэтому для энтропии S можно записать:

$$S = \sum_j \left(N_j \ln G_j - N_j \ln \frac{N_j}{e} \right) = \sum_j N_j \ln \frac{e G_j}{N_j} \quad (2.61)$$

2.3.7. Число возможных микросостояний системы для макросостояния: задаваемого одночастичной функцией распределения.

Аналогичным образом можно найти энтропию на основе квазиклассического статистического подхода. Будем считать заданной функцию распределения частиц $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$. В соответствии с (2.50), (2.51) приближенное число квантовых состояний, соответствующее элементу классического фазового объема одной частицы $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$, можно найти, учитывая, что на одно состояние приходится доля этого объема, величиной $(2\pi\hbar)^3 = h^3$.

Разобьем фазовое пространство одной частицы на достаточно малые части, однако так, чтобы число частиц в них было много больше 1. Число частиц в этих малых частях фазового объема можно записать через одночастичную функцию распределения:

$$N_j = f(\mathbf{r}, \mathbf{v})(\Delta\mathbf{r}\Delta\mathbf{v})_j$$

Число состояний в фазовом элементе объема $(\Delta\mathbf{r}\Delta\mathbf{v})_j$, очевидно, есть

$$G_j = \frac{(\Delta\mathbf{r}\Delta\mathbf{v})_j}{(h/m)^3}$$

На основе (2.61) можно записать:

$$S = \sum_j f(\mathbf{r}, \mathbf{v})(\Delta\mathbf{r}\Delta\mathbf{v})_j \ln \frac{e}{(h/m)^3 f} = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \ln \frac{e}{(h/m)^3 f} \quad (2.62)$$

Очевидно, можно ввести плотность энтропии

$$s(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \ln \frac{e}{(h/m)^3 f} \quad (2.63)$$

Величина $(h/m)^3 f$ представляет собой вероятность того, что минимально возможный дискретный элемент фазового пространства занят частицей. Иначе говоря, это есть среднее число частиц в этом элементе \bar{n} . Плотность энтропии представляет собой среднее значение $\ln(\bar{n})$ по пространству скоростей.

2.3.8. Определение распределения частиц по энергии, максимизирующего число возможных состояний при заданной суммарной энергии.

В дальнейшем удобно работать со средним числом частиц, приходящихся на одно состояние j -той подсистемы

$$\bar{n}_j = \frac{N_j}{G_j} \quad (2.64)$$

Тогда выражение для энтропии переписывается следующим образом:

$$S = \sum_j G_j \bar{n}_j \ln \frac{e}{\bar{n}_j} \quad (2.65)$$

или в интегральном виде

$$S = \int_0^{\infty} G(\bar{E}_1) \bar{n}(E_1) \ln \frac{e}{\bar{n}(E_1)} dE_1 \quad (2.66)$$

Итак, нам необходимо найти такую совокупность средних чисел заполнения ячеек \bar{n}_j ; j , которая делает максимальным значение энтропии при соблюдении дополнительных условий:

$$\sum_j N_j = \sum_j G_j \bar{n}_j = N \quad (2.67)$$

$$\sum_j E_j N_j = \sum_j E_j G_j \bar{n}_j = E \quad (2.68)$$

Математическая задача такого типа решается способом, предложенным Лагранжем, и носит название **метода неопределенных множителей**. Суть его состоит в том, что ищется экстремум не S , а суммы

$$S + \alpha N - \beta E \quad (2.69)$$

где неопределенные множители α , β после определения экстремума находятся из условия удовлетворения соотношениям для N и E . Найдем экстремум $S + \alpha N - \beta E$ как функции \bar{n}_j ; j :

$$\frac{\partial}{\partial \bar{n}_j} (S + \alpha N - \beta E) = 0 \quad (2.70)$$

или

$$\frac{\partial}{\partial \bar{n}_j} \sum_j \left(G_j \bar{n}_j \ln \frac{e}{\bar{n}_j} + \alpha G_j \bar{n}_j - \beta G_j \bar{n}_j E_j \right) = 0 \quad (2.71)$$

$$-\ln \bar{n}_j + \alpha - \beta E_j = 0 \quad (2.72)$$

$$\bar{n}_j = e^{\alpha - \beta E_j} \quad (2.73)$$

Величины α и β определяем из нормировки на число N частиц в системе (2.67) и общую энергию E (2.68):

$$\int_0^{\infty} G(E_1) \bar{n}(E_1) dE_1 = N, \quad G(E_1) = A \sqrt{E_1}, \quad A = 4\pi V \frac{\sqrt{2m}^{3/2}}{h^3} \quad (2.74)$$

$$N = e^{\alpha} A \int_0^{\infty} e^{-\beta E_1} \sqrt{E_1} dE_1 = e^{\alpha} A \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta^{3/2}} = N \quad (2.75)$$

$$E = \int_0^{\infty} G(E_1) \bar{n}(E_1) E_1 dE_1 = e^{\alpha} A \int_0^{\infty} e^{-\beta E_1} E_1^{3/2} dE_1 = e^{\alpha} A \frac{3\sqrt{\pi}}{4\beta^{5/2}} = E \quad (2.76)$$

Разделив (2.76) на (2.75), получим

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2\beta} = \frac{3}{2} kT, \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (2.77)$$

Здесь использована общепринятая связь средней кинетической энергии, приходящейся на одну частицу, с температурой T (k - постоянная Больцмана).

На основе (2.75) можно получить выражение для второй константы α :

$$e^{\alpha} = \frac{2N\beta^{3/2}}{\sqrt{\pi}A} = \frac{2Nh^3}{\sqrt{\pi}(kT)^3 4\pi V \sqrt{2m}^{3/2}} = \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi h^2}{mkT} \right)^{3/2} \quad (2.78)$$

$$\alpha = \ln \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi h^2}{mkT} \right)^{3/2}$$

Найденную константу α , умноженную на kT , принято называть **химическим потенциалом** μ :

$$\mu = kT\alpha = kT \ln \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi h^2}{mkT} \right)^{3/2}$$

2.3.9. Число возможных состояний и энтропия равновесной системы.

Соотношения (2.66), (2.77), (2.78) позволяют записать явный вид энтропии для газа в равновесии как функции числа частиц N и температуры T

$$\begin{aligned}
S &= \int_0^{\infty} G(E_1) \bar{n}(E_1) [1 - \ln \bar{n}(E_1)] dE_1 = e^{\alpha} A \int_0^{\infty} e^{-\beta E_1} \sqrt{E_1} [1 - \alpha + \beta E_1] dE_1 = \\
&= e^{\alpha} A \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta^{3/2}} \left(\frac{5}{2} - \alpha \right) = N \left(\frac{5}{2} - \alpha \right)
\end{aligned}$$

Таким образом,

$$S = \frac{5}{2} N - N \ln \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi h^2}{m k T} \right)^{3/2} \quad (2.79)$$

Полученное выражение для равновесной энтропии S не зависит от размеров потенциального ящика a, b, c по отдельности. Следовательно, полученный результат пригоден для потенциального ящика любой формы. Энтропия единицы объема $s = S/V = (5/2 - \alpha)n$ вообще не зависит от объема системы, а определяется только плотностью частиц и температурой газа (средней энергией на одну степень свободы).

Нужно иметь в виду, что в дальнейшем выражение (2.79) для максимальной энтропии применяется для элемента объема произвольного неравновесного газа. Условие применения - элемент объема должен быть велик настолько, чтобы приближенно его можно было считать замкнутым, т.е. частота взаимодействия частиц с границей должна быть мала по сравнению с частотой столкновений атомов внутри элемента объема.

Рассматриваемый элемент объема неравновесного газа может двигаться со скоростью \mathbf{u} . Можно ли применять выражение (2.79) для S для такого движущегося элемента объема? В системе координат, движущейся со скоростью \mathbf{u} , он будет неподвижен, и поэтому выражения для энергии уровней и их плотности останутся справедливыми. Единственное уточнение касается нормировки на суммарную энергию (2.68). При такой нормировке кинетическую энергию частиц необходимо рассматривать в системе координат, связанной с движущимся элементом объема.

Поэтому в общем случае, когда средняя скорость элемента газа $\mathbf{u} \neq 0$, под величиной E в выражениях (2.68 - 2.70, 2.77) следует понимать

$$E = \sum_i \frac{m(\mathbf{v}_i - \mathbf{u})^2}{2} \quad (2.80)$$

В соответствии с (2.77) температура будет связана со средней кинетической энергией хаотического движения частиц (в системе координат, связанной с элементом объема) соотношением:

$$\frac{3}{2}kT = \frac{1}{N} \sum_i \frac{m(\mathbf{v}_i - \mathbf{u})^2}{2} = \frac{1}{N} \sum_i \frac{m v_i^2}{2} - \frac{m u^2}{2} \quad (2.81)$$

Выясним физический смысл полученного выражения (2.79) для равновесной энтропии. Для этого предварительно найдем число квантовомеханических состояний одной частицы Γ_1 , которые могут быть заняты при равновесном распределении частиц по энергии при температуре T . Общее число таких состояний $(\int_0^\infty G(E_1) dE_1)$ бесконечно велико, но так как вероятность занятости

состояний $n_i(E_1) \sim \exp(-E_1/kT)$, то при достаточно больших E_1 ($E_1 \gg kT$) состояния будут практически пустыми и их можно не принимать во внимание. Учитывая это, будем искать число состояний, которые могут быть заняты, интегрируя число состояний $G(E_1) dE_1$ с весом $\exp(-E_1/kT)$. Тогда состояния с $E_1 \ll kT$ будут иметь вес близкий к 1, а по мере роста E_1 вес будет падать до 0:

$$\Gamma_1(T) = \int_0^\infty e^{-E_1/kT} G(E_1) dE_1 = \frac{N}{e^\alpha} \quad (2.82)$$

Отсюда физический смысл величины $\exp(\alpha) = N/\Gamma_1(T)$ - это средняя доля занятых состояний. Другими словами, из предоставленных частице для размещения при температуре T состояний $\Gamma_1(T)$ эффективно может быть занято только N состояний.

Если воспользоваться выражением (2.82) для числа квантовомеханических состояний одной частицы $\Gamma_1(T)$, которые могут быть заняты при температуре T , то для энтропии вместо (2.79) будем иметь:

$$S = \frac{5}{2} N - N \ln \frac{N}{\Gamma_1(T)} \quad (2.83)$$

а химический потенциал

$$\mu = \alpha kT = kT \ln \frac{N}{\Gamma_1(T)} \quad (2.84)$$

Таким образом, энтропия и химический потенциал выражаются через логарифм средней доли занятых состояний.

В соответствии с (2.83) легко найти число микросостояний, соответствующее системе N частиц, находящихся при температуре T :

$$\Gamma(T) = e^S = e^{\frac{5}{2}N} \left(\frac{\Gamma_1(T)}{N} \right)^N = e^{\frac{3}{2}N} e^N \left(\frac{\Gamma_1}{N} \right)^N = e^{\frac{3}{2}N} \frac{\Gamma_1^N}{N!} \quad (2.85)$$

В последнем переходе (2.85) использована формула Стирлинга $N! \approx (N/e)^N$. Здесь величина $\Gamma_1; N/N!$ представляет собой число способов, которыми можно расположить N частиц по Γ_1 ячейкам. Множитель $\exp(3/2 N)$ учитывает неравнозначность состояний, соответствующих различным энергиям (сравните с формулой (2.56)).

2.3.10. Условия равновесия подсистем, обменивающихся частицами, импульсом и энергией.

Рассмотрим две подсистемы с объемами V_1 и V_2 , каждая из которых достигла внутреннего равновесия и характеризуется определенными значениями числа частиц, полной энергии и суммарного импульса, вообще говоря, различными для разных подсистем. Перечисленные параметры полностью определяют все функции равновесного состояния, и, в частности, энтропию каждой подсистемы. Найдем условия равновесия этих подсистем в случае, когда допускается контакт между ними, а в целом система замкнута. Практическим примером может служить контакт двух соседних элементарных ячеек неравновесного газа, которые могут отличаться не только плотностью частиц и температурой, но и скоростью гидродинамического движения.

Энтропия является аддитивной функцией, поэтому энтропия всей системы будет равна сумме энтропий двух рассматриваемых подсистем. При контакте подсистемы могут обмениваться частицами, энергией и импульсом, в результате чего определяющие параметры каждой подсистемы - число частиц N , полная энергия E и средняя скорость \mathbf{u} - будут изменяться. Но эти изменения для отдельных подсистем не являются независимыми, так как должны выполняться законы сохранения суммарного числа частиц, полной энергии системы и ее импульса:

$$N_1 + N_2 = N$$

$$\sum_{i=1}^{N_1} \frac{m v_i^2}{2} + \sum_{i=1}^{N_2} \frac{m v_i^2}{2} = E$$

$$N_1 m \mathbf{u}_1 + N_2 m \mathbf{u}_2 = \mathbf{P}$$

Для простоты ограничимся случаем $|\mathbf{u}_1| = u_{1x} = u_1$, $|\mathbf{u}_2| = u_{2x} = u_2$.

Энтропия всей системы, очевидно, равна:

$$S = \frac{5}{2} N_1 + \frac{5}{2} N_2 - N_1 \alpha_1 - N_2 \alpha_2, \quad \alpha_k = \ln \frac{N_k}{V_k} \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m k T_k} \right)^{3/2}$$

где в соответствии с (2.81)

$$kT_k = \frac{2}{3} \frac{1}{N_k} \sum_i^{N_k} \frac{m(\mathbf{v}_{ik} - \mathbf{u}_k)^2}{2} = \frac{2}{3} \frac{1}{N_k} \sum_i^{N_k} \frac{mv_{ik}^2}{2} - \frac{1}{3} mu_k^2$$

Условие равновесия - максимальное значение полной энтропии системы S .

Следовательно, условия равновесия в системе можно получить, приравняв к нулю все частные производные S по независимым переменным. В качестве независимых переменных удобно выбрать N_1 , T_1 , u_1 . Эти характеристики для второй подсистемы легко выразить через N_1 , T_1 , u_1 из условий сохранения:

$$N_1 + N_2 = N \quad (2.86)$$

$$E = \frac{3}{2} N_1 k T_1 + \frac{N_1 m u_1^2}{2} + \frac{3}{2} N_2 k T_2 + \frac{N_2 m u_2^2}{2} \quad (2.87)$$

$$P = N_1 m u_1 + N_2 m u_2 \quad (2.88)$$

Из этих выражений следует, что $T_2 = T_2(T_1, u_1, u_2(u_1))$, $N_2 = N_2(N_1)$, $u_2 = u_2(u_1)$.

Рассмотрим производную от S по числу частиц:

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{5}{2} + \frac{5}{2} \frac{\partial N_2}{\partial N_1} - \alpha_1 - N_1 \frac{\partial \alpha_1}{\partial N_1} - \alpha_2 \frac{\partial N_2}{\partial N_1} - N_2 \frac{\partial \alpha_2}{\partial N_2} \frac{\partial N_2}{\partial N_1} \quad (2.89)$$

Учтем, что из условий сохранения можно получить:

$$\frac{\partial N_2}{\partial N_1} = -1, \quad \frac{\partial T_2}{\partial T_1} = -\frac{N_1}{N_2}, \quad \frac{\partial u_2}{\partial u_1} = -\frac{N_1}{N_2}, \quad \frac{\partial T_2}{\partial u_2} = -\frac{2mu_2}{3k} \quad (2.90)$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial u_1} = -\frac{2}{3} \frac{N_1}{N_2} \frac{mu_1}{k}, \quad \frac{\partial \alpha_k}{\partial N_k} = \frac{1}{N_k}, \quad \frac{\partial \alpha_k}{\partial T_k} = -\frac{3}{2} \frac{1}{T_k} \quad (2.91)$$

Подставляя в (2.89) значения частных производных (2.90 - 2.91), легко получить первое условие равновесия двух подсистем

$$\frac{\partial S}{\partial T_1} = \frac{5}{2} - \frac{5}{2} - \alpha_1 + \alpha_2 - 1 + 1 = \alpha_2 - \alpha_1 = 0, \quad \alpha_1 = \alpha_2 \quad (2.92)$$

Так как $\mu_k = kT_k \alpha_k$, то можно это условие равновесия выразить в терминах химического потенциала $\mu_2/kT_2 = \mu_1/kT_1$.

Второе условие равновесия получается аналогично:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial T_1} &= -N_1 \frac{\partial \alpha_1}{\partial T_1} - N_2 \frac{\partial \alpha_2}{\partial T_2} \frac{\partial T_2}{\partial T_1} = \frac{3}{2} \frac{N_1}{T_1} - \frac{3}{2} \frac{N_2}{T_2} \frac{N_1}{N_2} = \\ &= \frac{3}{2} N_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = 0, \quad T_1 = T_2 \end{aligned} \quad (2.93)$$

Чтобы получить третье условие равновесия, возьмем частную производную от энтропии по средней скорости:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial u_1} &= -N_2 \frac{\partial \alpha_2}{\partial T_2} \left(\frac{\partial T_2}{\partial u_1} + \frac{\partial T_2}{\partial u_2} \frac{\partial u_2}{\partial u_1} \right) = \\ &= \frac{3}{2} \frac{N_2}{T_2} \left(-\frac{2}{3} \frac{N_1}{N_2} \frac{m u_1}{k} + \frac{2}{3} \frac{N_1}{N_2} \frac{m u_2}{k} \right) = \frac{N_1 m}{k T_2} (u_2 - u_1) = 0 \end{aligned} \quad (2.94)$$

$$u_2 - u_1 = 0, \quad u_2 = u_1$$

Для общего случая, когда \mathbf{u}_1 и \mathbf{u}_2 направлены не по одной прямой, очевидно, потребуется равенство векторов

$$-\mathbf{u}_1 = \mathbf{u}_2 \quad (2.95)$$

Таким образом, условиями равновесия являются равенство средних долей занятых состояний (2.92), средних кинетических энергий хаотического движения, приходящихся на одну частицу (2.93) и средних скоростей подсистем (2.94-2.95).

Последнее условие обычно не присутствует в литературе по термодинамике, но для описания газов и их смесей оно является важным.

2.3.11. Работа изменения объема газа и термодинамические потенциалы разреженного газа.

Вариации энтропии, обусловленные изменением числа частиц N и температуры T , мы рассмотрели. Но энтропия зависит еще от одного параметра - объема V . Однако, изменение объема системы, заполненной газом, невозможно провести без приложения силы к внешней стенке объема. Приложение **внешней силы** нарушает замкнутость системы по энергии, так как, например, при сжатии над газом будет совершена работа pV по преодолению его сил давления.

Чтобы принять во внимание такое возможное воздействие на нашу систему, надо найти давление p , оказываемое частицами на стенку потенциального ящика.

Согласно квантовой механике, сила взаимодействия между частицей и стенкой определяется как среднее значение производной от гамильтониана по координате, которое может быть найдено как производная от выражения для собственного значения энергии по размеру потенциального ящика.

Поэтому для (xx) -компонента тензора давления P_{xx} ; ⁽¹⁾, представляющего собой x -компоненту силы F_{xx} ; ⁽¹⁾, приходящейся на единицу поверхности, перпендикулярную оси x , будем иметь:

$$P_{xx}^{(1)} = \frac{F_{xx}^{(1)}}{bc} = -\frac{1}{bc} \frac{\partial E_{k_1 k_2 k_3}}{\partial a} = -\frac{1}{bc} \frac{\partial}{\partial a} \left[\frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{k_1^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{k_3^2}{c^2} \right) \right] = \frac{\pi^2 \hbar^2 k_1^2}{ma^3 bc}$$

Давление, оказываемое одной частицей, находящейся в потенциальном ящике в состоянии (k_1, k_2, k_3) , вычисляется как 1/3 следа тензора давления:

$$P_{k_1 k_2 k_3}^{(1)} = \frac{1}{3} (P_{xx}^{(1)} + P_{yy}^{(1)} + P_{zz}^{(1)}) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{3mV} \left(\frac{k_1^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{k_3^2}{c^2} \right) = \frac{2}{3V} E_{k_1 k_2 k_3} \quad (2.96)$$

Чтобы найти давление, оказываемое на стенки потенциального ящика N частицами, находящимися в состоянии равновесия при температуре T , необходимо (2.96) умножить на N и усреднить по всем состояниям. Так как результат усреднения $E_{k_1 k_2 k_3}$ известен:

$$\bar{E}_{k_1 k_2 k_3} = \frac{3}{2} kT$$

то легко получить для давления следующее выражение:

$$p = N \bar{P}_{k_1 k_2 k_3} = N \frac{2}{3V} \bar{E}_{k_1 k_2 k_3} = \frac{NkT}{V} = nkT$$

Таким образом, мы получаем возможность записать статистические формулы для всех основных величин, применяемых в термодинамике разреженных газов.

В разреженном одноатомном газе можно пренебрегать потенциальной энергией взаимодействия атомов, а внутренняя энергия будет определяться суммарной кинетической энергией хаотического движения частиц:

$$U = \sum_i \frac{m(\mathbf{v}_i - \mathbf{u})^2}{2} = \sum_i \frac{m\mathbf{v}_i^2}{2} - \frac{Nm\mathbf{u}^2}{2}$$

Температура вводится как величина, характеризующая суммарную кинетическую энергию хаотического движения частиц, приходящуюся на одну частицу:

$$\frac{3}{2} kT = \frac{1}{N} \sum_i \frac{m\mathbf{v}_i^2}{2} - \frac{m\mathbf{u}^2}{2} = \frac{U}{N} \quad (2.97)$$

Энтропия и химический потенциал выражаются через логарифм средней доли занятых состояний

$$\alpha = \ln \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{3/2}$$

с помощью следующих простых формул:

$$S = \frac{5}{2} N - N\alpha, \quad \mu = kT\alpha$$

Свободная энергия находится в соответствии с еобщепринятым определением:

$$F = U - kTS = \frac{3}{2} NkT - \frac{5}{2} NkT + NkT\alpha = N\mu - NkT \quad (2.98)$$

Потенциал Гиббса выразится следующим образом:

$$G = F + pV = N\mu - NkT + NkT = N\mu \quad (2.99)$$

И, наконец, энтальпия

$$H = U + pV = \frac{3}{2} NkT + NkT = \frac{5}{2} NkT \quad (2.100)$$

В соответствии с выражением для энтропии на основе (2.99) и (2.100) легко получить, что

$$S = \frac{H}{kT} - \frac{G}{kT} \quad (2.101)$$

2.4. Локальная неравновесная термодинамика газов.

В общем случае эволюция системы многих частиц описывается уравнением Лиувилля для N -частичной функции распределения. Однако, в предыдущем разделе, на основе предположения Гиббса о независимости эволюции достаточно больших подсистем, удалось получить равновесное распределение частиц и найти все основные равновесные характеристики разреженного газа. Оказалось, что последние не содержат информации о деталях столкновений атомов. При выводе равновесной функции распределения также не требуется никаких данных о потенциальной функции парного взаимодействия газовых частиц. В частности, энергетическое распределение частиц обусловлено не механическими законами передачи энергии, но сугубо статистическими закономерностями. Для реализации таких закономерностей необходим только сам факт наличия обмена энергией между частицами.

Наша дальнейшая задача - описание процесса эволюции систем многих частиц к равновесию. Надо уметь правильно предсказывать потоки массы, энергии и импульса в самых различных ситуациях, в которых могут оказаться вещества в технологических процессах или научных экспериментах. Для определенности представим себе замкнутую с двух сторон трубу,

заполненную газом. Какие типы неравновесности могут быть созданы в такой системе?

2.4.1. Типы неравновесности в газах и времена их релаксации.

Неравновесное распределение частиц по энергии может быть создано, в частности, и при полностью однородном распределении газа по пространству. Практически в эксперименте его можно получить, например, выстрелив вдоль трубы лазерным лучом, ширина которого больше диаметра трубы, а частота излучения совпадает с частотой энергетического перехода частиц газа в возбужденное состояние. Неоднородное по пространству неравновесное по энергии распределение молекул легко реализуется в технике молекулярных пучков, например, при пересечении пучков с разными температурами источников.

Неравновесность такого типа как неравновесное распределение по энергии релаксирует за счет столкновений атомов друг с другом, если нет затруднений при передаче энергии во время столкновений, то характерное время релаксации неравновесности по энергии составляет несколько времен свободного пробега

$$\tau = \frac{\lambda}{v_t} = \frac{1}{nd^2 v_t} = \frac{V}{Nd^2 v_t} = \frac{V}{Nd^3} \frac{d}{v_t} \cong \frac{V}{V_m} \tau_{\text{вз}}$$

Время релаксации связано со временем взаимодействия $\tau_{\text{вз}}$ частиц друг с другом через параметр разреженности. Если параметр разреженности $V_m/V \approx 1$, то эти два времени имеют одинаковый порядок величины, что существенно усложняет описание процесса. Для разреженных систем $\tau \gg \tau_{\text{вз}}$, и различие времен позволяет сводить многочастичную задачу к задаче для одночастичной функции распределения. Если же при столкновениях молекул есть затруднения в передаче энергии, что характерно, например, для процессов обмена энергией между поступательными и колебательными степенями свободы в многоатомном газе, то требуется введение такой характеристики, как среднее число столкновений Z , необходимое для эффективной реализации обмена энергией. Характерным временем релаксации в этом случае является величина $Z\tau$, причем Z может быть достаточно большой величиной (до 10^6). Характерное время для поступательных степеней свободы для газа при нормальных условиях составляет

$$\tau = \frac{1}{2.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot 16 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 \cdot 10^5 \text{ см/с}} \approx 2 \cdot 10^{-10} \text{ с}$$

Неоднородность распределения частиц по пространству. Как показал анализ условий равновесия между двумя произвольными подсистемами, достигшими равновесия внутри себя, для равновесия всей системы необходимо, чтобы средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы (температура), и средняя доля занятых состояний (химический потенциал) были одинаковы для всех частей системы, между которыми осуществляется контакт с беспрепятственным обменом частицами и энергией. В противном случае система является неравновесной.

Неравновесность подобного типа встречается в природе и технологиях особенно часто. Средняя доля занятых состояний, по крайней мере, для разреженного газа, определяется плотностью частиц и их температурой. Если будем иметь дело со смесью газов, то, очевидно, необходимо иметь выражение для средней доли занятых состояний по каждому компоненту. Выравнивание температуры и химического потенциала по системе в этом случае характеризуется несколькими различными временами релаксации.

А. Если градиент давления создан в системе, где нет причин для возникновения трения между движущимися с различными скоростями слоями газа, то характерное время релаксации

$$\tau_{p1} = \frac{L}{v_t} = \frac{L \lambda}{\lambda v_t} = \frac{L}{\lambda} \tau = K n^{-1} \tau$$

где L - характерный размер системы.

Ясно, что газ, впрыснутый с одной стороны вакуумной камеры, к противоположной стороне подойдет именно за время τ_{p1} . Если же порция газа впрыскивается в пространство, уже заполненное газом, то выравнивание плотности идет по принципу эстафетной палочки также со скоростью $\sim v_t$ или, что эквивалентно, со скоростью звука.

Б. Если градиент давления создан таким образом, что трение между слоями играет большую роль (система типа трубы, которая имеет два характерных размера – длину L и радиус R), то время выравнивания давления определяется переносом импульса между слоями, движущимися с разными скоростями. Время релаксации тогда можно определить с помощью формулы Пуазейля для скорости газа в трубе (η - вязкость):

$$\tau_{p2} = \frac{L}{u} = \frac{L}{\frac{R^2 \Delta P}{8\eta L}} \approx \frac{L^2 \cdot 8 \cdot \frac{1}{2} \cdot n m v_t \lambda}{R^2 n k T} \approx \frac{L^2 \lambda}{R^2 v_t} = \frac{L^2}{R^2} \tau$$

В. Если создан градиент парциальной плотности газа при соблюдении однородности суммарной плотности частиц $n = \sum_k n_k$, то механизм

эстафетной палочки уже не работает, так как каждая частица испытывает в среднем одинаковое число ударов со всех сторон за счет частиц всех сортов. В этом случае частицы перемещаются из места, где парциальная плотность частиц относительно велика, в место, где их плотность меньше, за счет хаотического движения. Характерные времена выравнивания парциальной плотности за счет диффузии в объеме с характерным размером L можно определить с помощью закона Фика:

$$\tau_c = \frac{L}{u} = \frac{L}{D \frac{\Delta C}{L}} \approx \frac{L^2}{D} = \frac{L^2}{1/3 \lambda v_t} = \frac{L^2}{\lambda^2} \frac{\lambda}{v_t} = \text{Kn}^{-2} \tau$$

где D - коэффициент диффузии, C - концентрация.

Затрудненность диффузионного перемещения приводит к тому, что τ_c больше, чем τ_{p1} , в L/λ раз.

Г. Градиент температуры (т.е. градиент средней энергии, приходящейся на одну степень свободы) также выравнивается за счет хаотических столкновений. Характер переноса энергии - диффузионный. Аналог коэффициента диффузии D при этом - коэффициент температуропроводности a , имеющий ту же самую размерность $\text{см}^2/\text{с}$. Характерное время выравнивания T определяется аналогично времени диффузионной релаксации:

$$\tau_T = \frac{L^2}{a} \approx \frac{L^2}{\lambda v_t} = \frac{L^2}{\lambda^2} \frac{\lambda}{v_t} = \text{Kn}^{-2} \tau$$

Некоторое замедление процесса релаксации температуры также возможно, если существуют затруднения обмена энергией при столкновениях.

2.4.2. Иерархия времен релаксации.

Анализ показывает, что во многих ситуациях может иметь место иерархия времен релаксации, когда одно время больше другого на порядок или более. Времена выравнивания температуры и химического потенциала в L/λ или L^2/λ^2 раз, соответственно, превышают время установления максвелловского спектра. Также следует заметить, что время полной релаксации в системе размером L пропорционально квадрату этого размера. Поэтому, если исключить свободномолекулярный режим, когда $L \sim \lambda$, то любой процесс установления равновесия в изначально неравновесной системе можно разбить на несколько стадий.

1. На первом этапе в малых подсистемах размером $\lambda \ll r \ll L$ за время порядка $\tau r^2/\lambda^2 \equiv \tau_n$ устанавливается равновесие, которое называют локальным. Если $r/\lambda = 10$, то $\tau_n = 100\tau \approx 10^{-8}$ с для газа при нормальных условиях.

2. На втором этапе будет происходить выравнивание давления по механизму эстафетной палочки или в соответствии с закономерностями вязкого течения (пусть $L=100$ см, $R=0.01$ см):

$$\tau_{p1} = \frac{L}{\lambda} \tau \approx \frac{100 \text{ см}}{10^{-5} \text{ см}} 10^{-10} \text{ с} = 10^{-3} \text{ с}$$

$$\tau_{p2} = \frac{L^2}{R^2} \tau = 10^8 \cdot 10^{-10} \text{ с} = 10^{-2} \text{ с}$$

3. На третьем этапе происходит пространственное выравнивание состава и температуры.

$$\tau_c = \frac{L^2}{R^2} \tau \approx \frac{10^4 \text{ см}^2}{10^{-10} \text{ см}^2} 10^{-10} \text{ с} = 10^4 \text{ с}$$

При таком большом различии характерных времен вполне разумным является предположение, что **более медленные процессы происходят в условиях равновесия, обусловленного более быстрыми процессами**. Например, если порция газа через быстродействующий клапан впрыскивается в вакуумную камеру, то в каждом элементе объема размером $r \ll L$ за время $\sim 10^{-8}$ с установится почти максвелловское распределение по скоростям, слабо нарушаемое незамкнутостью такого элемента. За это время молекулярный пучок практически не успеет сколько-нибудь заметно сместиться от клапана внутрь камеры. Поэтому, рассматривая дальнейшее движение пучка, можно считать, что при каждом новом положении фронта пучка, в любом элементе его объема будет успевать устанавливаться локальное, почти максвелловское распределение по энергии, но с температурой, зависящей от координат и времени.

Если же газ В через клапан впрыснуть в камеру, заполненную газом А, то за время $\tau L/\lambda \approx 10^{-3}$ с (при нормальных условиях) установится почти равновесное распределение давления, и дальнейшее выравнивание концентраций (в течение примерно трех часов) можно рассматривать, считая, что давление в системе однородно. Вместе с тем, очевидно, что выводы, сделанные на основе такого рассмотрения, нельзя распространять на начальный период времени порядка $L\tau/\lambda \sim 10^{-3}$ с (непосредственно после впрыскивания газа В).

Таким образом, при условии $L \gg \lambda$ всю неравновесную систему можно мысленно разбить на ячейки размером $\lambda \ll r \ll L$ и считать, что в каждой ячейке наступило равновесие с некоторой температурой T и химпотенциалом μ . Значения T и μ различны, вообще говоря, для различных координат и в различные моменты времени. Эта идея заложена в основу теоретического метода описания неравновесных явлений, который носит название локальной неравновесной термодинамики.

2.4.3. Основная тенденция эволюции неравновесных систем.

Полное число возможных состояний газовой N -частичной системы при заданной суммарной энергии хаотического движения достигает максимума при равновесном (максвелловском) распределении частиц по скоростям и однородных по пространству распределениях средней доли занятых состояний $\exp(\alpha)$, доли хаотической энергии, приходящейся на одну степень свободы ($kT/2$), и средней скорости \mathbf{u} .

Если будет нарушено хотя бы одно из условий максимальности числа состояний (или его логарифма - энтропии), то ясно, что это число будет самопроизвольно расти при наличии в системе столкновений частиц до тех пор, пока не достигнет максимума.

Так как стремление к самому вероятному равновесному состоянию связано с выравниванием температуры, химпотенциала и средней скорости при сохранении общей энергии, импульса и числа частиц, то ясно, что перенос энергии будет идти в сторону меньшей температуры, перенос импульса - в сторону меньшей средней скорости, перенос частиц - в сторону меньшей средней доли занятых состояний.

Любой неравновесный процесс будет связан с ростом энтропии, и поэтому скорость роста энтропии в замкнутой системе или, как принято ее называть, производство энтропии является основной характеристикой неравновесных процессов. В открытых системах энтропия газа, кроме того, может изменяться за счет обмена со средой частицами и энергией. Поток импульса такую систему не меняет ее энтропии, а только приводит к ее ускорению как целого.

2.4.4. Уравнение баланса энтропии.

Рассмотрим неравновесную бинарную смесь газов. Выберем в ней некоторый элемент объема ΔV и запишем уравнение баланса энтропии для этого объема

$$\frac{\partial(s\Delta V)}{\partial t} = -\oint \mathbf{j}_{s,полн} d\Omega + \sigma\Delta V \quad (2.102)$$

Здесь s - плотность энтропии, $[s]=\text{см}^{-3}$; $\mathbf{j}_{s,\text{полн}}$ - векторплотности потока энтропии, $[j_s]=\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$; σ - производство энтропии в единице объема в единицу времени, $[\sigma]=\text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$, $\sigma \geq 0$.

Уравнение (2.102) отражает тот факт, что число микросостояний выбранной подсистемы, находящейся в объеме ΔV , может меняться по двум причинам:

1) столкновения частиц внутри системы приводят к установлению более вероятного макросостояния, реализуемого через большее число микросостояний. Этот процесс описывается второй член правой части уравнения. В замкнутой системе он является единственным;

2) в открытой системе число состояний может меняться из-за наличия потока энтропии через поверхность. Очевидно, что такой поток может иметь конвективную природу, когда граница объема пересекает определенное количество газа, движущегося со скоростью \mathbf{u} и обладающего плотностью энтропии s . Но даже при $\mathbf{u} = 0$ энтропия внутри ΔV может изменяться за счет изменения n или T из-за наличия диффузии или потока тепла. Векторплотности потока энтропии $\mathbf{j}_{s,\text{полн}}$ включает все перечисленные механизмы переноса энтропии через границу объема ΔV .

Устремляя ΔV к нулю и деля на него (2.102), получим:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{j}_{s,\text{полн}} + \sigma \quad (2.103)$$

При изучении неравновесных состояний нас интересует, прежде всего, рост энтропии за счет столкновений частиц, а не за счет перетока газа как целого. Поэтому разумно выделить из полного потока энтропии конвективную составляющую $s\mathbf{v}_0$:

$$\mathbf{j}_{s,\text{полн}} = \mathbf{j}_s + s\mathbf{v}_0 \quad (2.104)$$

$$\mathbf{v}_0 = -\frac{\rho_1 \mathbf{u}_1 + \rho_2 \mathbf{u}_2}{\rho}, \quad \rho = \rho_1 + \rho_2, \quad \rho_k = n_k m_k$$

где \mathbf{u}_k - средняя скорость k -того компонента, \mathbf{v}_0 - средняя массовая скорость смеси.

Учитывая, что

$$\text{div } s\mathbf{v}_0 = s \text{div } \mathbf{v}_0 + \mathbf{v}_0 \nabla s \quad (2.105)$$

можно переписать (2.103) в виде:

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v}_0 \nabla s = \frac{ds}{dt} = -\text{div } \mathbf{j}_s - s \text{div } \mathbf{v}_0 + \sigma \quad (2.106)$$

где ds/dt - полная производная по времени вдоль траектории. Ее физический смысл - скорость изменения энтропии в элементе dV , движущемся с конвективной скоростью смеси u_0 .

2.4.5. Скорость изменения энтропии вдоль траектории движения элемента газа.

Теперь найдем скорость изменения энтропии, предполагая, что элемент объема dV настолько мал, что в нем успевают установиться локальное равновесие, и, в то же время, dV достаточно велик, чтобы его можно было считать квазизамкнутым. Это позволяет воспользоваться известным выражением для плотности энтропии равновесных замкнутых систем через плотность числа частиц компонентов и температуру: $s(t) = s[n_1(t), n_2(t), T(t)]$. Беря полную производную по времени от этой функции и сравнивая затем полученное выражение с (2.106), можно найти σ и \mathbf{j}_s как функции потоков числа частиц, импульса и энергии, которые связаны с производными по времени от n и T благодаря законам сохранения числа частиц, энергии и импульса.

Проведем соответствующие вычисления. Плотность энтропии легко получить, деля полученное выражение для энтропии (2.79) на объем V :

$$s = \frac{5}{2}n_1 + \frac{5}{2}n_2 - n_1\alpha_1 - n_2\alpha_2 \quad (2.107)$$

$$\alpha_k = \ln n_k \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_k k T_k} \right)^{3/2} \quad (2.108)$$

$$\frac{3}{2}kT_k = \frac{e_k}{n_k} - \frac{m_k u_k^2}{2}, \quad e_k = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N_k} \frac{m_k u_{ik}^2}{2} \quad (2.109)$$

где n_k - парциальная числовая плотность k -того компонента, α_k - логарифм средней доли занятых состояний k -того компонента.

В соответствии с предположением о быстром установлении равновесного распределения по энергиям с определенной температурой, будем считать, что все T_k равны температуре T смеси, которая будет определяться через кинетическую энергию всех атомов смеси в системе координат, движущейся со среднemasсовой скоростью смеси, т.е.

$$\begin{aligned}
\frac{3}{2} NkT &= \sum_{i=1}^{N_1} \frac{m_1 (\mathbf{v}_{i1} - \mathbf{v}_0)^2}{2} + \sum_{i=1}^{N_2} \frac{m_2 (\mathbf{v}_{i2} - \mathbf{v}_0)^2}{2} = \\
&= \sum_{i=1}^{N_1} \left(\frac{m_1 v_{i1}^2}{2} - m_1 \mathbf{v}_{i1} \mathbf{v}_0 + \frac{m_1 v_0^2}{2} \right) + \sum_{i=1}^{N_2} \left(\frac{m_2 v_{i2}^2}{2} - m_2 \mathbf{v}_{i2} \mathbf{v}_0 + \frac{m_2 v_0^2}{2} \right) = \\
&= \sum_{i=1}^{N_1} \frac{m_1 v_{i1}^2}{2} + \sum_{i=1}^{N_2} \frac{m_2 v_{i2}^2}{2} + \frac{\rho V v_0^2}{2} = V \left(e_1 + e_2 - \frac{\rho v_0^2}{2} \right)
\end{aligned}$$

значит

$$\frac{3}{2} nkT = e - \frac{\rho v_0^2}{2} \quad (2.110)$$

Выбор \mathbf{v}_0 в качестве скорости смеси в определенной мере произволен и вносит некоторую неточность, которая может сказаться в потоках тепла, связанных с диффузионным переносом. Однако в классическом подходе сделано именно так. По-видимому, более точный подход - введение температур компонентов, но это приводит к появлению дополнительных параметров, от которых зависит энтропия, и не очень оправданно усложняет рассмотрение.

Используя (2.107 - 2.109), найдем ds/dt :

$$\begin{aligned}
\frac{ds}{dt} &= \frac{\partial s}{\partial n_1} \frac{dn_1}{dt} + \frac{\partial s}{\partial n_2} \frac{dn_2}{dt} + \frac{\partial s}{\partial T} \frac{dT}{dt} = \\
&= \left(\frac{3}{2} - \alpha_1 \right) \frac{dn_1}{dt} + \left(\frac{3}{2} - \alpha_2 \right) \frac{dn_2}{dt} + \frac{3}{2} \frac{n}{T} \frac{dT}{dt}
\end{aligned} \quad (2.111)$$

Здесь использовано, что

$$\frac{\partial s}{\partial n_1} = \frac{3}{2} - \alpha_1, \quad \frac{\partial s}{\partial n_2} = \frac{3}{2} - \alpha_2 \quad (2.112)$$

$$\frac{\partial s}{\partial T} = \frac{3}{2} \frac{n}{T}, \quad n = n_1 + n_2 \quad (2.113)$$

Производные от n_1 , n_2 , T легко найти из законов сохранения числа частиц, энергии, импульса.

2.4.6. Закон сохранения числа частиц.

В лабораторной системе координат уравнение баланса частиц 1-го компонента запишется аналогично уравнению баланса энтропии (только отсутствует источник для сохраняющихся величин):

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -\operatorname{div} n_1 \mathbf{u}_1 \quad (2.114)$$

Чтобы перейти к балансу в объеме, движущемся со скоростью \mathbf{v}_0 , добавим к обеим частям (2.114) величину $\mathbf{v}_0 \nabla n_1$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_1}{\partial t} + \mathbf{v}_0 \nabla n_1 &\equiv \frac{dn_1}{dt} = \mathbf{v}_0 \nabla n_1 - \operatorname{div} n_1 \mathbf{u}_1 = \\ &= \mathbf{v}_0 \nabla n_1 - \operatorname{div} n_1 \mathbf{u}_1 - \operatorname{div} n_1 \mathbf{v}_0 + \operatorname{div} n_1 \mathbf{v}_0 = \\ &= -\operatorname{div} \mathbf{j}_1 - n_1 \operatorname{div} \mathbf{v}_0 \end{aligned} \quad (2.115)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{j}_2 - n_2 \operatorname{div} \mathbf{v}_0 \quad (2.116)$$

где $\mathbf{j}_k = n_k(\mathbf{u}_k - \mathbf{v}_0)$ - плотность диффузионного потока.

Умножая (2.115) на m_1 , (2.116) - на m_2 и складывая, получим закон сохранения массы смеси:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \operatorname{div} \mathbf{v}_0 \quad (2.117)$$

Суммируя (2.115) и (2.116), получим уравнение баланса полного числа частиц смеси:

$$\frac{dn}{dt} = -n \operatorname{div} \mathbf{v}_0 - \operatorname{div}(\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2) \quad (2.118)$$

2.4.7. Закон сохранения импульса.

Закон сохранения для каждой компоненты импульса записывается аналогично закону сохранения числа частиц (2.114). Особенность состоит в том, что поток импульса через границу выбранного элемента объема может существовать не только за счет средней скорости газа как целого (конвективный перенос), но и за счет передачи импульса в столкновениях. Ярким примером такой передачи импульса является движение броуновской частицы, которая может приобретать ускорение за счет нескомпенсированной передачи импульса при ударах со стороны окружающих молекул, хотя нормальная компонента скорости равновесного газа как целого, а, следовательно, и поток частиц через любую поверхность равны нулю.

Неконвективную плотность потока x -компоненты импульса обозначим через

$$\mathbf{P}_x(P_{xx}, P_{xy}, P_{xz})$$

Тогда закон сохранения x -компоненты импульса единицы объема смеси ρv_{0x} запишется так:

$$\frac{\partial(\rho v_{0x})}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho v_{0x} \mathbf{v}_0 + \mathbf{P}_x) \quad (2.119)$$

Перейдем к полной производной по времени (вдоль траектории), для чего учтем, что

$$\operatorname{div}(\rho v_{0x} \mathbf{v}_0) = \rho v_{0x} \operatorname{div} \mathbf{v}_0 + \mathbf{v}_0 \nabla(\rho v_{0x}) \quad (2.120)$$

Подставляя (2.120) в (2.119) и перенося $\mathbf{v}_0 \nabla(\rho v_{0x})$ в левую часть, получим

$$\frac{d(\rho v_{0x})}{dt} = -\rho v_{0x} \operatorname{div} \mathbf{v}_0 - \operatorname{div} \mathbf{P}_x \quad (2.121)$$

Левую часть (2.121) с учетом (2.117) легко преобразовать к виду:

$$\frac{d(\rho v_{0x})}{dt} = \rho \frac{dv_{0x}}{dt} + v_{0x} \frac{d\rho}{dt} = \rho \frac{dv_{0x}}{dt} - \rho v_{0x} \operatorname{div} \mathbf{v}_0 \quad (2.122)$$

Подставляя (2.122) в (2.121), получим выражение, соответствующее второму закону Ньютона для единицы объема газа:

$$\rho \frac{dv_{0x}}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{P}_x, \quad (m_{\Delta V} \ddot{x} = F_{\Delta V x}) \quad (2.123)$$

Для дальнейших вычислений нам потребуется уравнение баланса механической энергии $\rho v_0^2/2$. Для того, чтобы получить это уравнение, умножим (2.123) на v_{0x} :

$$\rho v_{0x} \frac{dv_{0x}}{dt} = \frac{\rho}{2} \frac{dv_{0x}^2}{dt} = -v_{0x} \operatorname{div} \mathbf{P}_x = -\operatorname{div} v_{0x} \mathbf{P}_x + \mathbf{P}_x \nabla v_{0x} \quad (2.124)$$

Просуммируем (2.124) по всем компонентам x, y, z :

$$\begin{aligned} \frac{\rho}{2} \frac{dv_0^2}{dt} &= -\sum_i \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} (v_{0i} P_{ij}) + \sum_i \sum_j P_{ij} \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} = \\ &= -\operatorname{div}(\mathbf{v}_0 \cdot \vec{P}) + \vec{P} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0 \end{aligned} \quad (2.125)$$

где $(\mathbf{v}_0 \cdot \vec{P})$ - это внутреннее произведение тензоров 1-го и 2-го рангов, оно является вектором, компоненты которого представляют собой скалярные произведения вектора \mathbf{v}_0 на строки тензора \vec{P} ; $\vec{P} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0$ - это скалярное произведение тензоров 2-го ранга.

Чтобы получить уравнение баланса механической энергии, левую часть (2.125) надо преобразовать к виду $\frac{\partial}{\partial t}(\rho v_0^2)$. Проведем эти преобразования:

$$\frac{\rho}{2} \frac{dv_0^2}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\rho v_0^2}{2} \right) - \frac{v_0^2}{2} \frac{d\rho}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\rho v_0^2}{2} \right) + \frac{v_0^2}{2} \rho \operatorname{div} \mathbf{v}_0 \quad (2.126)$$

Переходя в (2.126) к частной производной, получим

$$\begin{aligned} \frac{\rho}{2} \frac{dv_0^2}{dt} &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho v_0^2}{2} \right) + \mathbf{v}_0 \nabla \left(\frac{\rho v_0^2}{2} \right) + \frac{v_0^2}{2} \rho \operatorname{div} \mathbf{v}_0 = \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho v_0^2}{2} \right) + \operatorname{div} \left(\frac{\rho v_0^2}{2} \mathbf{v}_0 \right) \end{aligned} \quad (2.127)$$

Подставляя (2.127) в (2.125), получаем уравнение балансамеханической энергии:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho v_0^2}{2} \right) = -\operatorname{div} \left(\frac{\rho v_0^2}{2} \mathbf{v}_0 \right) - \operatorname{div} \mathbf{v}_0 \cdot \vec{P} + \vec{P} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0 \quad (2.128)$$

Здесь $\frac{\rho v_0^2}{2} \mathbf{v}_0$ - конвективная плотность потока механической энергии;

$\mathbf{v}_0 \cdot \vec{P}$ - плотность потока механической энергии, передаваемой неконвективным путем за счет передачи импульса при столкновениях частиц;

$\vec{P} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0$ играет роль источника, связанного соотсутствием сохранения механической энергии внутри элемента объема. Эта энергия может переходить в тепловую энергию за счет трения слоев из-за наличия $\operatorname{Grad} \mathbf{v}_0$.

Подставляя (2.126) в (2.125), получим еще одно полезное выражение для производной от механической энергии вдоль траектории:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\rho v_0^2}{2} \right) = -\frac{\rho v_0^2}{2} \operatorname{div} \mathbf{v}_0 - \operatorname{div} \mathbf{v}_0 \cdot \vec{P} + \vec{P} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0 \quad (2.129)$$

В дальнейшем часто бывает удобно в тензоре плотности потока импульса или, иначе говоря, в тензоре напряжений, выделить сугубо неравновесную часть $\vec{\Pi}$ - тензор вязких напряжений и гидростатическую часть $p\vec{U}$:

$$\vec{P} = p\vec{U} + \vec{\Pi}$$

где p - гидростатическое давление, $p = (P_{xx} + P_{yy} + P_{zz})/3$, \vec{U} - единичный тензор. Замечая, что (δ_{ij} - символ Кронекера)

$$\vec{U}:\text{Grad } \mathbf{v}_0 = \sum_{ij} \delta_{ij} \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} = \sum_i \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_i} = \text{div } \mathbf{v}_0 \quad (2.130)$$

легко получить, что

$$\vec{P}:\text{Grad } \mathbf{v}_0 = \vec{\Pi}:\text{Grad } \mathbf{v}_0 + p \text{div } \mathbf{v}_0 \quad (2.131)$$

2.4.8. Закон сохранения энергии.

Если через \mathbf{j}_e обозначить плотность потока энергии с учетом ее конвективного переноса, то уравнение баланса для плотности энергии газа в лабораторной системе координат можно записать в виде:

$$\frac{\partial e}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{j}_e \quad (2.132)$$

Добавляя к левой и правой части (2.132) величину $\mathbf{v}_0 \nabla e$ и используя соотношение $\text{div } e \mathbf{v}_0 = e \text{div } \mathbf{v}_0 + \mathbf{v}_0 \nabla e$, получим выражение для производной от плотности энергии e вдоль траектории

$$\frac{de}{dt} = -\text{div}(\mathbf{j}_e - e \mathbf{v}_0) - e \text{div } \mathbf{v}_0 \quad (2.133)$$

Вычитая (2.129) из (2.133), легко получить уравнение баланса внутренней энергии u :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(e - \frac{\rho v_0^2}{2} \right) &\equiv \frac{du}{dt} = -\text{div}(\mathbf{j}_e - e \mathbf{v}_0) - e \text{div } \mathbf{v}_0 + \\ &+ \frac{\rho v_0^2}{2} \text{div } \mathbf{v}_0 + \text{div } \mathbf{v}_0 \cdot \vec{P} - \vec{P}:\text{Grad } \mathbf{v}_0 = \\ &= -\text{div}(\mathbf{j}_e - e \mathbf{v}_0 - \mathbf{v}_0 \cdot \vec{P}) - u \text{div } \mathbf{v}_0 - \vec{P}:\text{Grad } \mathbf{v}_0 \end{aligned}$$

Введем плотность потока тепла

$$\mathbf{j}_q = \mathbf{j}_e - e \mathbf{v}_0 - \mathbf{v}_0 \cdot \vec{P} = \mathbf{j}_e - h \mathbf{v}_0 - \mathbf{v}_0 \cdot \vec{\Pi} \quad (2.134)$$

тогда полную производную от внутренней энергии можно переписать в виде:

$$\begin{aligned} \frac{du}{dt} &= -\text{div } \mathbf{j}_q - u \text{div } \mathbf{v}_0 - \vec{P}:\text{Grad } \mathbf{v}_0 = \\ &= -\text{div } \mathbf{j}_q - h \text{div } \mathbf{v}_0 - \vec{\Pi}:\text{Grad } \mathbf{v}_0, \quad h = u + p \end{aligned} \quad (2.135)$$

а для частной производной будем иметь

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\text{div}(\mathbf{j}_q + u \mathbf{v}_0) - \vec{P}:\text{Grad } \mathbf{v}_0 \quad (2.136)$$

Уравнение (2.136) - это уравнение баланса внутренней энергии. Здесь плотность потока тепла \mathbf{j}_q представляет собой неконвективную плотность потока внутренней энергии;

$(\mathbf{j}_q + u\mathbf{v}_0)$ - полная плотность потока внутренней энергии;

$\vec{P}:\text{Grad } \mathbf{v}_0$ - это член, описывающий обмен между механической и внутренней энергиями.

На основе (2.135), учитывая, что $u=3nkT/2$, получим необходимую нам для вычисления производной от энтропии производную от температуры:

$$\begin{aligned} \frac{du}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(\frac{3}{2} nkT \right) = \frac{3}{2} kT \frac{dn}{dt} + \frac{3}{2} kn \frac{dT}{dt} = -\frac{3}{2} nkT \text{div } \mathbf{v}_0 - \\ & - \frac{3}{2} kT \text{div}(\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2) + \frac{3}{2} kn \frac{dT}{dt} = -\text{div } \mathbf{j}_q - h \text{div } \mathbf{v}_0 - \vec{P}:\text{Grad } \mathbf{v}_0 \end{aligned}$$

С учетом закона сохранения числа частиц искомая производная от температуры запишется следующим образом:

$$\frac{3}{2} kn \frac{dT}{dt} = \frac{3}{2} nkT \text{div } \mathbf{v}_0 + \frac{3}{2} kT \text{div}(\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2) - \text{div } \mathbf{j}_q - h \text{div } \mathbf{v}_0 - \vec{P}:\text{Grad } \mathbf{v}_0$$

Разделив это уравнение на kT , получим

$$\frac{3}{2} \frac{n}{T} \frac{dT}{dt} = \frac{3}{2} n \text{div } \mathbf{v}_0 + \frac{3}{2} \text{div}(\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2) - \frac{1}{kT} \text{div } \mathbf{j}_q - \frac{5}{2} n \text{div } \mathbf{v}_0 - \frac{1}{kT} \vec{P}:\text{Grad } \mathbf{v}_0 \quad (2.137)$$

2.4.9. Плотность потока и производство энтропии.

Благодаря законам сохранения числа частиц, импульса и энергии, найдены все необходимые полные производные по времени от плотностей числа частиц компонентов и температуры. Это позволяет рассчитать полную производную по времени от энтропии и приравнять эту производную к выражению, полученному на основе рассмотрения уравнения баланса энтропии единицы объема.

Таким образом, основываясь на (2.115), (2.116), (2.137) и, с другой стороны, используя (2.106), (2.107), легко получить:

$$\begin{aligned}
\frac{ds}{dt} &= \left(\frac{3}{2} - \alpha_1\right) \frac{dn_1}{dt} + \left(\frac{3}{2} - \alpha_2\right) \frac{dn_2}{dt} + \frac{3}{2} \frac{n}{T} \frac{dT}{dt} = \\
&= -\left(\frac{3}{2} - \alpha_1\right) n_1 \operatorname{div} \mathbf{v}_0 - \left(\frac{3}{2} - \alpha_1\right) \operatorname{div} \mathbf{j}_1 - \left(\frac{3}{2} - \alpha_2\right) n_2 \operatorname{div} \mathbf{v}_0 - \left(\frac{3}{2} - \alpha_2\right) \operatorname{div} \mathbf{j}_2 + \\
&+ \frac{3}{2} n \operatorname{div} \mathbf{v}_0 + \frac{3}{2} \operatorname{div}(\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2) - \frac{1}{kT} \operatorname{div} \mathbf{j}_q - \frac{5}{2} n \operatorname{div} \mathbf{v}_0 - \frac{1}{kT} \tilde{\Pi} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0 = \\
&= -\operatorname{div} \mathbf{j}_s + \sigma - s \operatorname{div} \mathbf{v}_0 = -\operatorname{div} \mathbf{j}_s + \sigma - \frac{5}{2} n \operatorname{div} \mathbf{v}_0 + n_1 \alpha_1 \operatorname{div} \mathbf{v}_0 + n_2 \alpha_2 \operatorname{div} \mathbf{v}_0
\end{aligned}$$

Если провести очевидные сокращения, то будем иметь:

$$-\operatorname{div} \mathbf{j}_s + \sigma = \alpha_1 \operatorname{div} \mathbf{j}_1 + \alpha_2 \operatorname{div} \mathbf{j}_2 - \frac{1}{kT} \operatorname{div} \mathbf{j}_q - \frac{1}{kT} \tilde{\Pi} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0$$

Чтобы выяснить, какие члены (2.138) относятся к производству энтропии σ , а что является вектором плотности потока энтропии, необходимо выделить члены с div безмножителей, тогда

$$\begin{aligned}
-\operatorname{div} \mathbf{j}_s + \sigma &= \operatorname{div}(\alpha_1 \mathbf{j}_1 + \alpha_2 \mathbf{j}_2) - \mathbf{j}_1 \nabla \alpha_1 - \mathbf{j}_2 \nabla \alpha_2 - \\
-\operatorname{div} \left(\frac{\mathbf{j}_q}{kT} \right) &+ \mathbf{j}_q \nabla \left(\frac{1}{kT} \right) - \frac{1}{kT} \tilde{\Pi} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0
\end{aligned} \tag{2.139}$$

Таким образом, плотность потока энтропии и производство энтропии разделились очевидным образом:

$$\mathbf{j}_s = -\alpha_1 \mathbf{j}_1 - \alpha_2 \mathbf{j}_2 + \mathbf{j}_1 / kT \tag{2.140}$$

$$\sigma = -\mathbf{j}_1 \nabla \alpha_1 - \mathbf{j}_2 \nabla \alpha_2 - \operatorname{div} \left(\frac{\mathbf{j}_q}{kT} \right) + \mathbf{j}_q \frac{\nabla T}{kT^2} - \frac{1}{kT} \tilde{\Pi} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0 \tag{2.141}$$

Производство энтропии оказалось равным сумме произведений потоков на градиенты величин, вызывающих неравновесность. Мы видели, что условием равновесия двух подсистем является равенство логарифмов средней доли занятых состояний α_k , равенство температур и равенство скоростей. Как видно из (2.141), именно градиенты этих величин и вызывают производство энтропии.

Поток импульса через границу элемента объема (при этом рассматриваются не два соседних элемента, а единственный элемент) приводит к изменению скорости элемента как целого, а это не меняет значение энтропии, поэтому в выражение плотности потока энтропии не входит тензор давлений.

Возвращаясь к (2.141), заметим, что логарифм средней доли занятых состояний является функцией температуры. Чтобы найти поток, сопряженный

∇T , с учетом зависимости от температуры, которая содержится в $\alpha_k(T)$, выразим $\nabla \alpha_k$ через ∇T :

$$\alpha_k = \ln \left[\frac{pc_k}{kT} \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m_k kT} \right)^{\frac{3}{2}} \right], \quad c_k = \frac{n_k}{n_1 + n_2}, \quad n_k = \frac{pc_k}{kT},$$

$$\nabla \alpha_k = (\nabla \alpha_k)_T + \left(\frac{\partial \alpha_k}{\partial T} \right)_{p, c_k} \nabla T = (\nabla \alpha_k)_T - \frac{5}{2T} \nabla T$$

Подставляя это выражение в σ , получим

$$\sigma = -\mathbf{j}_1 \nabla \alpha_1 - \mathbf{j}_2 \nabla \alpha_2 - \mathbf{j}_q \frac{\nabla T}{kT^2} = -\mathbf{j}_1 (\nabla \alpha_1)_T - \mathbf{j}_2 (\nabla \alpha_2)_T +$$

$$+ \mathbf{j}_1 \frac{5}{2} \frac{\nabla T}{T} + \mathbf{j}_2 \frac{5}{2} \frac{\nabla T}{T} - \mathbf{j}_q \frac{\nabla T}{kT^2} = -\mathbf{j}_1 (\nabla \alpha_1)_T - \mathbf{j}_2 (\nabla \alpha_2)_T - \mathbf{j}'_q \frac{\nabla T}{kT^2}$$

Здесь плотность потока тепла \mathbf{j}'_q ; q , сопряженного ∇T , учитывает диффузионный перенос тепла:

$$\mathbf{j}'_q = \mathbf{j}_q - \frac{5}{2} kT (\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2)$$

В случае малых скоростей, когда можно провести линеаризацию и пренебречь $\mathbf{v}_0 \cdot \vec{\Pi}$ в (2.134) имеем:

$$\mathbf{j}'_q = \mathbf{j}_q - \frac{h}{n} (\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2) = \mathbf{j}_e - h \mathbf{v}_0 - \frac{h}{n} (\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2) = \mathbf{j}_e - h \mathbf{v}_0 -$$

$$- \frac{h}{n} \mathbf{u}_1 n_1 - \frac{h}{n} \mathbf{u}_2 n_2 + \frac{h}{n} n_1 \mathbf{v}_0 + \frac{h}{n} n_2 \mathbf{v}_0 = \mathbf{j}_e - h \mathbf{w}$$
(2.142)

где $\mathbf{w} = c_1 \mathbf{u}_1 + c_2 \mathbf{u}_2$ - средняя числовая скорость смеси.

Таким образом, производство энтропии σ можно переписать в виде:

$$\sigma = -\mathbf{j}_1 (\nabla \alpha_1)_T - \mathbf{j}_2 (\nabla \alpha_2)_T - \mathbf{j}'_q \frac{\nabla T}{kT^2} - \frac{1}{kT} \vec{\Pi} : \text{Grad } \mathbf{v}_0$$
(2.143)

В выражении (2.143) надо учесть, что потоки диффузии \mathbf{j}_1 , \mathbf{j}_2 не являются независимыми, и перейти от логарифма средней доли занятых состояний к величинам, обычно применяемым экспериментаторами - p , c_k , T :

$$\mathbf{j}_k = n_k (\mathbf{u}_k - \mathbf{v}_0), \quad \mathbf{j}_1 m_1 = -\mathbf{j}_2 m_2$$

$$(\nabla \alpha_1)_T = \nabla_T \left\{ \ln \left[\frac{pc_1}{kT} \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m_1 kT} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right\} = \frac{\nabla p}{p} + \frac{\nabla c_1}{c_1}$$

$$\begin{aligned}
(\nabla \alpha_2)_T &= \frac{\nabla p}{p} + \frac{\nabla c_2}{c_2} = \frac{\nabla p}{p} - \frac{\nabla c_1}{1-c_1}, \quad c_1 + c_2 = 1 \\
\sigma &= -\mathbf{j}_1(\nabla \alpha_1)_T - \mathbf{j}_2(\nabla \alpha_2)_T = -\mathbf{j}_1 \left(\frac{\nabla p}{p} + \frac{\nabla c_1}{c_1} - \frac{m_1}{m_2} \frac{\nabla p}{p} + \frac{m_1}{m_2} \frac{\nabla c_1}{c_2} \right) = \\
&= -\mathbf{j}_1 \left(\frac{m_2 - m_1}{m_2} \frac{\nabla p}{p} + \frac{\nabla c_1}{c_1 c_2} \frac{m_2 c_2 + m_1 c_1}{m_2} \right)
\end{aligned}$$

Проведем симметризацию по индексам $1 \rightarrow; \leftarrow 2$

$$\begin{aligned}
\mathbf{j}_1 &= n_1(\mathbf{u}_1 - \mathbf{v}_1) = n_1 \mathbf{u}_1 - \frac{n_1(\rho_1 \mathbf{u}_1 + \rho_2 \mathbf{u}_2)}{\rho_1 + \rho_2} = \frac{n_1 n_2 m_2}{\rho} (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) \\
\sigma &= -\frac{n_1 n_2}{\rho} (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) \left[(m_2 - m_1) \frac{\nabla p}{p} + \nabla c_1 \frac{m_1 c_1 + m_2 c_2}{c_1 c_2} \right] = \\
&= -n c_1 c_2 (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) \left[\frac{m_2 - m_1}{m_1 c_1 + m_2 c_2} \frac{\nabla p}{p} + \frac{\nabla c_1}{c_1 c_2} \right]
\end{aligned} \tag{2.144}$$

Величину $\alpha_p = \frac{m_2 - m_1}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$ называют **постоянной бародиффузии**.

Производство энтропии (2.143) приобретает вид:

$$\sigma = -n c_1 c_2 (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) \left[\frac{\nabla c_1}{c_1 c_2} + \alpha_p \frac{\nabla p}{p} \right] - \frac{\mathbf{j}'_q}{kT^2} \nabla T - \frac{1}{kT} \vec{\Pi} : \text{Grad } \mathbf{v}_0 \tag{2.145}$$

2.4.10. Сдвиговая и объемная вязкость.

Рассмотрим более подробно последний член выражения (2.145), связанный с вязкими явлениями. При выделении из полного тензора плотности потока импульса \vec{P} единичного тензора $p\vec{U}$, вообще говоря, получается тензор $\vec{\Pi}$ с ненулевыми диагональными компонентами $\Pi_{xx}, \Pi_{yy}, \Pi_{zz}$. Иными словами, при переходе от равновесного состояния, когда $\vec{P} = p\vec{U}$ к неравновесному, могут возникать добавки (возмущения) как внедиагональных, так и в диагональных компонентах тензора напряжений. Неравновесные явления, вызывающие возмущения диагональных и недиагональных компонентов тензора напряжений, имеют различную природу и характеризуются величинами различной тензорной размерности. Для разделения этих эффектов разобъем вязкий симметричный тензор давлений и тензор $\text{Grad } \mathbf{v}_0$ на две части:

$$\vec{\Pi} = \Pi \vec{U} + \overset{0}{\vec{\Pi}} \tag{2.146}$$

$$\text{Grad } \mathbf{v}_0 = (\text{div } \mathbf{v}_0) \vec{U} / 3 + \overset{0}{\text{Grad}} \mathbf{v}_0 \quad (2.147)$$

где скаляр

$$\Pi = \frac{\vec{\Pi} : \vec{U}}{3} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \Pi_{ii}$$

то есть, равен 1/3 следа вязкого тензора давлений.

Аналогично $\text{div } \mathbf{v}_0$ есть след $\overset{0}{\text{Grad}} \mathbf{v}_0$. Очевидно, что тензоры $\vec{\Pi}$ и $\overset{0}{\text{Grad}} \mathbf{v}_0$ обладают нулевым следом. Вследствие этого скалярное произведение $\vec{\Pi} : \overset{0}{\text{Grad}} \mathbf{v}_0$ можно переписать следующим образом:

$$\vec{\Pi} : \overset{0}{\text{Grad}} \mathbf{v}_0 = \Pi \text{div } \mathbf{v}_0 + \vec{\Pi} : \overset{0}{\text{Grad}} \mathbf{v}_0 \quad (2.148)$$

так как скалярное произведение единичного тензора на произвольный тензор того же ранга дает его след.

В дальнейшем нам будет необходимо связывать тензоры $\vec{\Pi}$ и $\overset{0}{\text{Grad}} \mathbf{v}_0$ линейной зависимостью, но такой связи мешает то, что $\vec{\Pi}$ - симметричный тензор, а $\overset{0}{\text{Grad}} \mathbf{v}_0$ - произвольный тензор. Чтобы избежать этой трудности, разобьем тензор $\overset{0}{\text{Grad}} \mathbf{v}_0$ на симметричную и антисимметричную части:

$$\overset{0}{\text{Grad}} \mathbf{v}_0 = \left(\overset{0}{\text{Grad}} \mathbf{v}_0 \right)^s + \left(\overset{0}{\text{Grad}} \mathbf{v}_0 \right)^a \quad (2.149)$$

причем

$$\left(\overset{0}{\text{Grad}} \mathbf{v}_0 \right)^s_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} + \frac{\partial v_{0j}}{\partial x_i} \right) - \frac{1}{3} \delta_{ij} \sum_i \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \quad (2.150)$$

$$\left(\overset{0}{\text{Grad}} \mathbf{v}_0 \right)^a_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} - \frac{\partial v_{0j}}{\partial x_i} \right) \quad (2.151)$$

Первая часть (2.150) симметризует недиагональные члены, вторая - зануляет след. Диагональный член (2.151) равен нулю, а сумма (2.150) и (2.151), очевидно, дает $\overset{0}{\text{Grad}} \mathbf{v}_0$.

Так как скалярное произведение симметричного тензора на антисимметричный равно 0, то для производства энтропии, обусловленного вязкими явлениями, получим (используя (2.149)):

$$\sigma = -\frac{1}{kT} \vec{\Pi} : \text{Grad } \mathbf{v}_0 = -\frac{1}{kT} \overset{0}{\vec{\Pi}} : \left(\overset{0}{\text{Grad}} \mathbf{v}_0 \right)^s - \frac{\Pi}{kT} \text{div } \mathbf{v}_0 \quad (2.152)$$

Полный вклад вязких явлений в производство энтропии оказывается разделенным на две части. Первая часть описывает **сдвиговую вязкость**.

Вторая часть - $\frac{\Pi}{kT} \text{div } \mathbf{v}_0$, связана со скоростью изменения удельного объема и обусловлена наличием **объемной вязкости**.

Таким образом, плотность производства энтропии в бинарной неравновесной смеси газов можно записать в следующем виде:

$$\sigma = -n(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) \left[\nabla c_1 + \alpha_p c_1 c_2 \frac{\nabla p}{p} \right] - \mathbf{j}'_q \frac{\nabla T}{kT^2} - \frac{1}{kT} \overset{0}{\vec{\Pi}} : \left(\overset{0}{\text{Grad}} \mathbf{v}_0 \right)^s - \frac{\Pi}{kT} \text{div } \mathbf{v}_0 \quad (2.153)$$

Введем универсальное обозначение X для пространственных производных от величин, характеризующих условия равновесия. Эти производные принято называть **термодинамическими силами**. Они выводят статистическую систему из равновесного состояния.

Если в каждом члене (2.153) выделить термодинамическую силу, то оставшаяся часть будет иметь смысл какого-либо потока - диффузионного, теплового, импульсного - которые принято называть **термодинамическими потоками**. Разбиение каждого слагаемого (2.153) на сомножители - термодинамические силы и термодинамические потоки - не является однозначным. Например, множитель n в первом члене (2.153) можно отнести либо к силе, либо к потоку. Однако произведение силы на сопряженный ей поток должно строго давать соответствующий вклад в производство энтропии. Обозначим в качестве термодинамических сил следующие величины:

$$\begin{aligned} \mathbf{X}_D &= -\nabla c_1 - \alpha_p c_1 c_2 \frac{\nabla p}{p}, & \mathbf{X}_q &= -\frac{\nabla T}{kT^2}, \\ \vec{X}_\Pi &= -\frac{\left(\overset{0}{\text{Grad}} \mathbf{v}_0 \right)^s}{kT}, & X_\Pi &= -\frac{\text{div } \mathbf{v}_0}{kT} \end{aligned} \quad (2.154)$$

В этом случае плотность производства энтропии будет иметь вид суммы произведений термодинамических сил на сопряженные им потоки:

$$\sigma = n(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) \mathbf{X}_D + \mathbf{j}'_q \mathbf{X}_q + \overset{0}{\vec{\Pi}} : \vec{X}_\Pi + \Pi X_\Pi \quad (2.155)$$

2.4.11. Феноменологические уравнения для потоков.

Далее в термодинамике необратимых процессов учитывают открытые в опыте законы, согласно которым термодинамические потоки $n(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) \cdot \mathbf{j}_q$, $\overset{0}{\Pi}$, $\overset{0}{\Pi}$ являются линейными функциями термодинамических сил \mathbf{X}_D , $\nabla T/kT^2$, $\left(\text{Grad } \mathbf{v}_0\right)^s / kT$, $\text{div } \mathbf{v}_0/kT$. При этом каждая термодинамическая сила, вообще говоря, вызывает не только сопряженный ей поток, но и другие потоки. Такое перекрестное влияние ограничивается только свойствами симметрии. Например, для изотропной среды (то есть среды, свойства которой в равновесном состоянии одинаковы во всех направлениях) потоки и термодинамические силы различной тензорной размерности не могут быть связаны друг с другом. Причины перекрестного влияния термодинамических сил станут более ясными при кинетическом рассмотрении соответствующих потоков. Немного забегаю вперед, попытаемся понять суть такого влияния.

Созданный в газе градиент (например, ∇T) вызывает некоторое отклонение функции распределения по скоростям от максвелловской, что приводит к появлению теплового потока (соответствующее интегрирование возмущенной функции дает ненулевой вклад). Но при этом никто специально не создает условий, чтобы разность скоростей $(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)$ в возмущенном таким образом газе обращалась в 0. И эта разность средних скоростей действительно возникает как некоторое сопровождение потока тепла. Аналогичным образом возникают и другие перекрестные явления.

Поэтому на основе выражения для плотности производства энтропии (2.155) можно записать следующие феноменологические уравнения для потоков:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_q &= L_{qq} \mathbf{X}_q + L_{qD} \mathbf{X}_D \\ n(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) &= L_{Dq} \mathbf{X}_q + L_{DD} \mathbf{X}_D \\ \overset{0}{\Pi} &= L_{\Pi} \overset{0}{X}_{\Pi} \\ \Pi &= L X_{\Pi} \end{aligned} \quad (2.156)$$

Коэффициенты пропорциональности в линейных связях термодинамических сил и потоков L_{qq} , L_{qD} , L_{Dq} , L_{DD} , L_{Π} , L носят название **кинетических коэффициентов**.

Так как определение потоков и сил имеет некоторый произвол, то и кинетические коэффициенты определяются неоднозначно. Однако, нельзя

любой коэффициент пропорциональности между $\nabla T, \nabla \mathbf{v}_0$ или ∇c_1 и каким-либо потоком считать кинетическим коэффициентом. Условием применимости общих закономерностей термодинамики необратимых (неравновесных) процессов является такой выбор термодинамических сил и потоков, при котором произведение силы на сопряженный поток давало бы в точности выражение для какого-либо слагаемого в формуле производства энтропии.

Опытные законы типа выражений (2.156) были открыты раньше установления общих закономерностей неравновесной термодинамики. Поэтому в научной литературе вместо кинетических коэффициентов $L_{qq}, L_{qD}, L_{Dq}, L_{DD}, L_{\Pi}, L$ чаще встречаются коэффициенты теплопроводности κ , термической диффузии D_T , взаимной диффузии D_{12} , вязкости η и объемной вязкости ξ , которые вводятся в соответствии со следующими соотношениями, в которых мы пренебрегаем бародиффузией:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}'_1 &= -\kappa \nabla T + pk_T(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) = -\kappa \nabla T - \frac{pk_T D_T}{T c_1 c_2} \nabla T - \frac{pk_T D_{12}}{c_1 c_2} \nabla c_1, \\ (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) &= -\frac{D_T}{c_1 c_2} \frac{\nabla T}{T} - \frac{D_{12}}{c_1 c_2} \nabla c_1, \\ \overset{0}{\Pi} &= -2\eta \left(\overset{0}{\text{Grad}} \mathbf{v}_0 \right)^s \\ \Pi &= -\xi \text{div } \mathbf{v}_0 \end{aligned} \quad (2.157)$$

где $k_T = \frac{D_T}{D_{12}}$ - термодиффузионное отношение.

Из выражений (2.157) и (2.156) легко получить связь обобщенных кинетических коэффициентов локальной неравновесной термодинамики с введенными ранее коэффициентами $\kappa, D_T, D_{12}, \eta, \xi$:

$$\begin{aligned} L_{qq} &= \kappa k T^2, \quad L_{Dq} = L_{qD} = \frac{p D_T}{c_1 c_2}, \\ L_{\Pi} &= 2k T \eta, \quad L = k T \xi, \quad L_{DD} = \frac{n D_{12}}{c_1 c_2} \end{aligned} \quad (2.158)$$

2.4.12. Условия, накладываемые на кинетические коэффициенты требованием неотрицательности производства энтропии.

Вследствие того, что производство энтропии не может быть меньше нуля, $\sigma \geq 0$, на кинетические коэффициенты накладываются некоторые

ограничения. Чтобы выяснить их суть, запишем производство энтропии в виде, получаемом подстановкой (2.156) в (2.155):

$$\sigma = L_{qq} X_q^2 + L_{qD} \mathbf{X}_D \mathbf{X}_q + L_{Dq} \mathbf{X}_D \mathbf{X}_q + L_{DD} X_D^2 + L_{\Pi} \bar{X}_{\Pi}^2 + L X_{\Pi}^2 \quad (2.159)$$

Если действует только одна сила, а остальные равны 0, то в (2.159) остается только одно слагаемое с квадратом действующей силы, поэтому требование $\sigma \geq 0$ приводит к тому, что L_{qq} , L_{DD} , L_{Π} , L должны быть строго положительны. Если одновременно действуют силы со взаимным влиянием не только напряженные им потоки, то должна быть положительна следующая квадратичная форма:

$$L_{qq} X_q^2 + (L_{qD} + L_{Dq}) \mathbf{X}_D \mathbf{X}_q + L_{DD} X_D^2 \geq 0 \quad (2.160)$$

Введем обозначения:

$$\mathbf{Y}_q = \sqrt{L_{qq}} \mathbf{X}_q, \quad \mathbf{Y}_D = \sqrt{L_{DD}} \mathbf{X}_D$$

тогда (2.160) переписется в виде

$$Y_q^2 + \frac{L_{qD} + L_{Dq}}{\sqrt{L_{qq} L_{DD}}} \mathbf{Y}_q \mathbf{Y}_D + Y_D^2 \geq 0 \quad (2.161)$$

Учитывая, что \mathbf{Y}_q и \mathbf{Y}_D могут независимо принимать любые значения, легко понять, что выражение (2.161) для случая параллельных векторов \mathbf{Y}_q и \mathbf{Y}_D представляет собой стандартную квадратичную форму. Условие ее неотрицательности состоит в том, что коэффициент формы удовлетворяет соотношению

$$\frac{L_{qD} + L_{Dq}}{\sqrt{L_{qq} L_{DD}}} \leq 2 \quad (2.162)$$

или при $L_{qD} = L_{Dq}$

$$|L_{qD}| \leq \sqrt{L_{qq} L_{DD}}$$

Таким образом, модуль перекрестного коэффициента ограничен средним геометрическим от значений диагональных коэффициентов.

2.4.13. Соотношения взаимности Онзагера.

Если равновесная энтропия определяется только числом частиц и суммарной кинетической энергией хаотического движения атомов, приходящейся на одну частицу, и не зависит от деталей столкновений, то производство энтропии, определяющее скорости выравнивания температуры и концентрации, очевидно, должно определяться деталями столкновений частиц: их тепловыми скоростями, длиной свободного пробега и

другими характеристиками атомов и молекул. При этом следует помнить, что столкновения частиц подчиняются уравнениям движения Ньютона при классическом подходе или Шредингера - при квантовом механическом описании. Оба эти вида уравнений движения обладают инвариантностью по отношению к смене знака времени.

Для примера рассмотрим уравнение Ньютона для одномерного движения частицы при силе $F_x = \text{const}$:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{F_x}{m}$$

Решение этого уравнения, удовлетворяющее условию $x(t=0) = x_0$, $dx/dt|_{t=0} = v_x(t=0) = v_{x0}$, имеет вид:

$$x(t) = \frac{F_x}{m} \frac{t^2}{2} + v_{x0} t + x_0$$

При $t=t_k$

$$v_{xk} = v_x(t_k) = v_{x0} + \frac{F_x}{m} t_k,$$

$$x_k = x(t_k) = \frac{F_x}{m} \frac{t_k^2}{2} + v_{x0} t_k + x_0$$

Найдем теперь траекторию движения этой частицы в том же силовом поле, но в другой системе отсчета времени $t' = -t + t_k$. Уравнение движения в этой новой системе ($x'(t')$ - траектория в системе отсчета времени t') имеет вид:

$$\frac{d^2 x'}{dt'^2} = \frac{F_x}{m}$$

Будем искать решение этого уравнения с начальными условиями $x'(t'=0) = x_k$, $v'_{x'}(t'=0) = -v_{xk}$, т.е. вместе с обращением знака времени ($dt' = -dt$) в начальном условии изменяется знак скорости. Тогда решение последнего уравнения имеет вид:

$$x'(t') = \frac{F_x}{m} \frac{t'^2}{2} - v_{xk} t' + x_k$$

или, подставляя $t' = -t + t_k$, $v_{xk} = v_x(t_k)$, $x_k = x(t_k)$, получим

$$\begin{aligned} x'(t) &= \frac{F_x}{m} \frac{t_k^2}{2} - \frac{F_x t_k t}{m} + \frac{F_x}{2m} t^2 - v_{x0} t_k - \frac{F_x}{m} t_k^2 + v_{x0} t + \frac{F_x}{m} t_k t + \\ &+ \frac{F_x}{m} \frac{t_k^2}{2} + v_{x0} t_k + x_0 = \frac{F_x}{2m} t^2 + v_{x0} t + x_0 \end{aligned}$$

Сравнивая $x(t)$ и $x'(t)$ видим, что после обращения времени заменой знака скорости, траектории при прямом и обратном ходе времени совпадают. Это свойство и называют инвариантностью по отношению к смене знака времени. Такой обратимостью во времени обладают далеко не все уравнения. Например, рассмотрим уравнение диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{12} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.163)$$

с начальным условием $c(t=0, x) = c_0(x)$.

В обращенной системе отсчета $t' = -t$ ($t_k = 0$) начальное условие $c'(t'=0, x) = c_0(x)$ остается без изменения, а уравнение (2.163) будет иметь вид:

$$\frac{\partial c'}{\partial t'} = D_{12} \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2}$$

или, учитывая, что $t' = -t$, получим:

$$\frac{\partial c'}{\partial t} = -D_{12} \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2} \quad (2.164)$$

Для искомой функции $c'(t, x)$ получается другое по сравнению с (2.163) уравнение. Характер решений $c(x, t)$ и $c'(x, t)$ показан на рис.2.5.

Если $c(t, x)$ соответствует расплыванию, рассасыванию порции газообразного вещества, впрыснутой в момент времени t в газовую систему, то функция $c'(t, x)$, наоборот, будет соответствовать стягиванию примеси, распределенной первоначально по пространству более или менее равномерно, в одну точку.

РЕШЕНИЯ ПРЯМОГО И ИНВЕРСНОГО УРАВНЕНИЯ ДИФФУЗИИ

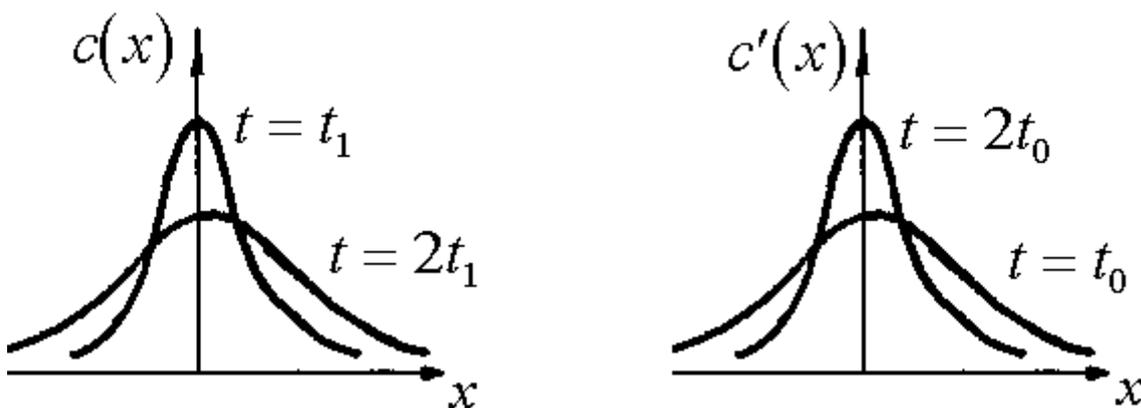


Рис.2.5.

Однако последний из указанных процессов в природе не происходит. С точки зрения теории это соответствует тому, что $c'(t, x)$ не является решением уравнения диффузии. Наличие таких существенно необратимых явлений позволяет выделить прошлое и будущее на оси времени.

Уравнения динамики не обладают таким свойством. Если в какой-либо замкнутой динамической системе повернуть в момент $t=t_k$ все скорости частиц на противоположные, то динамическая система пройдет в обратном порядке все те состояния, которые она проходила в прямом развитии в соответствии с уравнениями движения. Простейший пример, шарик сбросили с высоты h_0 . Если на высоте h шарик попадает на горизонтальную абсолютно упругую стенку, которая меняет его скорость точно на противоположную, то в соответствии с законом Ньютона шарик пройдет все состояния, которые он проходил в прямом развитии событий.

Если в строгих расчетах кинетических коэффициентов проследить за последствиями такой симметрии уравнений динамики относительно смены знака времени, то оказывается, что она приводит к симметричности матриц кинетических коэффициентов. В нашем случае это означает, что $L_{qD} = L_{Dq}$. Это и есть так называемые соотношения Онзагера для перекрестных кинетических коэффициентов.

2.4.14. Система уравнений переноса частиц, импульса и энергии в локальной неравновесной термодинамике.

Возвращаясь теперь к законам сохранения числа частиц, энергии и импульса, следует заметить, что они являются в некоторой степени формальными и бесполезными, так как содержат такие неопределенные величины как плотности диффузионного потока, потоков энергии и импульса. Только подстановка в эти уравнения сохранения феноменологических выражений для потоков делает систему гидродинамических уравнений, описывающих неравновесное поведение сплошных сред, замкнутой.

Выведем сначала уравнение для концентрации бинарной смеси c_1 . В качестве исходного возьмем уравнение сохранения числа частиц первого компонента:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -\text{div}(n_1 \mathbf{u}_1)$$

Перейдем к переменной $c_1 = n_1/n$:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = c_1 \frac{\partial n}{\partial t} + n \frac{\partial c_1}{\partial t}$$

Учитывая, что

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\text{div}(n\mathbf{w})$$

получим:

$$\begin{aligned} n \frac{\partial c_1}{\partial t} &= \frac{\partial n_1}{\partial t} - c_1 \frac{\partial n}{\partial t} = -\text{div}(n_1 \mathbf{u}_1) + c_1 \text{div}(n\mathbf{w}) = \\ &= -\text{div}(n_1 \mathbf{u}_1) + \text{div}(c_1 n\mathbf{w}) - n\mathbf{w}\nabla c_1 = \\ &= -\text{div}(n_1 \mathbf{u}_1 - c_1 n_1 \mathbf{u}_1 - c_1 n_2 \mathbf{u}_2) - n\mathbf{w}\nabla c_1 = \\ &= -n\mathbf{w}\nabla c_1 - \text{div}[nc_1 c_2 (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)] \\ \frac{\partial c_1}{\partial t} &= -\mathbf{w}\nabla c_1 - \frac{1}{n} \text{div}[nc_1 c_2 (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)] \end{aligned} \quad (2.165)$$

Подставляя в (2.165) выражение для $(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)$, будем иметь

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -\mathbf{w}\nabla c_1 + \frac{1}{n} \text{div} \left\{ nc_1 c_2 \left[\frac{D_{12}}{c_1 c_2} \nabla c_1 + \alpha_p D_{12} \frac{\nabla p}{p} + \frac{D_T}{c_1 c_2} \frac{\nabla T}{T} \right] \right\} \quad (2.166)$$

Учитывая, что для разреженных газов nD_{12} в изотермической смеси практически не зависит от давления и концентрации, (2.166) можно переписать в виде:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -\mathbf{w}\nabla c_1 + D_{12} \Delta c_1 + D_{12} \text{div} \left(c_1 c_2 \alpha_p \frac{\nabla p}{p} \right) + D_{12} \text{div} \left(k_T \frac{\nabla T}{T} \right) \quad (2.167)$$

где введен так называемый термодиффузионный фактор

$$k_T = \frac{D_T}{D_{12}}$$

который является безразмерной величиной.

Если диффузию наблюдают в замкнутой системе, то быстрая релаксация возможных перепадов давления приводит к тому, что давление перестает зависеть от времени. Последнее обеспечивает равенство нулю среднечисловой скорости ($\mathbf{w}=0$). Тогда для изотермических условий ($\nabla T=0$) уравнение (2.167) дает хорошо известное уравнение диффузии (второй закон Фика):

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_{12} \Delta c_1$$

Для вывода уравнения движения воспользуемся уравнением(2.123), записанном для проекции скорости на ось x :

$$\rho \frac{dv_{0x}}{dt} = -\text{div } \mathbf{P}_x$$

Для произвольной проекции i будем иметь

$$\rho \left(\frac{\partial v_{0i}}{\partial t} + v_{0j} \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} \right) = -\frac{\partial P_{ij}}{\partial x_j}$$

Здесь по повторяющимся индексам идет суммирование от 1 до 3. Учитывая, что

$$P_{ij} = p\delta_{ij} + \Pi\delta_{ij} + \overset{0}{\Pi}_{ij}$$

и подставляя феноменологические выражения для $\overset{0}{\Pi}_{ij}$ и Π , получим:

$$\begin{aligned} \rho \left(\frac{\partial v_{0i}}{\partial t} + v_{0j} \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} \right) = & -\frac{\partial p}{\partial x_j} + \\ & + \frac{\partial}{\partial x_j} \left\{ \eta \left(\frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} + \frac{\partial v_{0j}}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial v_{0l}}{\partial x_l} \right) \right\} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\xi \frac{\partial v_{0l}}{\partial x_l} \right) \end{aligned} \quad (2.168)$$

Если сдвиговая η и объемная ξ вязкости слабо зависят от координат, то уравнение движения в векторном виде запишется следующим образом:

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}_0}{\partial t} + (\mathbf{v}_0 \nabla) \mathbf{v}_0 \right) = -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{v}_0 + \left(\xi + \frac{\eta}{3} \right) \text{grad div } \mathbf{v}_0 \quad (2.169)$$

Это стандартная запись **уравнения Навье-Стокса**.

Для вывода уравнения переноса тепла в бинарной смеси рассмотрим уравнение (2.137), умноженное на $2T/3n$:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{2}{3} T \text{div } \mathbf{v}_0 + \frac{T}{n} \text{div}(\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2) - \text{div}(\mathbf{j}_q) \frac{2}{3kn} - \frac{2}{3kn} \vec{\Pi} : \text{Grad } \mathbf{v}_0 \quad (2.170)$$

Далее учтем, что в пренебрежении бародиффузией ($\nabla p/p \ll \nabla T/T$)

$$\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 = nc_1 c_2 \alpha_p (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) = -n \alpha_p D_{12} \nabla c_1 - n \alpha_p D_{12} k_T \frac{\nabla T}{T}$$

Плотность потока тепла по определению есть (см. (2.142, 2.157))

$$\mathbf{j}_q = -\kappa \nabla T + p k_T (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) + \frac{h}{n} (\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2)$$

Подставляя диффузионный поток в \mathbf{j}_q , получим:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_q &= -\kappa \nabla T + \left(\frac{pk_T}{c_1 c_2} + h\alpha_p \right) c_1 c_2 (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) = \\ &= -\kappa \nabla T + \left(\frac{pk_T}{c_1 c_2} + h\alpha_p \right) \left[D_{12} \nabla c_1 + D_{12} k_T \frac{\nabla T}{T} \right] \end{aligned}$$

Полученные выражения для потоков подставим в (2.170), в результате будем иметь:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} &= \frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v}_0 \nabla T = -\frac{2}{3} T \operatorname{div} \mathbf{v}_0 + \frac{T}{n} \operatorname{div} \left[n \alpha_p D_{12} \left(\nabla c_1 + k_T \frac{\nabla T}{T} \right) \right] + \\ &+ \frac{2}{3kn} \operatorname{div}(\kappa \nabla T) + \frac{2}{3kn} \operatorname{div} \left[\left(\frac{pk_T}{c_1 c_2} + h\alpha_p \right) \left(\nabla c_1 + k_T \frac{\nabla T}{T} \right) D_{12} \right] + \quad (2.171) \\ &+ \frac{2}{3kn} \xi (\operatorname{div} \mathbf{v}_0)^2 + \frac{4\eta}{3kn} \left(\operatorname{Grad} \mathbf{v}_0 \right)^s : \left(\operatorname{Grad} \mathbf{v}_0 \right)^s \end{aligned}$$

Если имеем дело с первоначально покоившейся однородной по составу бинарной смесью, то ∇T вызовет некоторую диффузию газов в результате перекрестного термодиффузионного эффекта, однако возникающий при этом градиент концентрации будет возрастать до тех пор, пока разность скоростей, обусловленная ∇T и ∇c , не обратится в 0. Из условия

$$\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2 = -\frac{D_{12}}{c_1 c_2} \nabla c_1 - \frac{D_{12} k_T}{c_1 c_2} \frac{\nabla T}{T} = 0$$

следует, что

$$\nabla c_1 = -k_T \frac{\nabla T}{T}$$

Учитывая этот факт и равенство $\mathbf{v}_0 = 0$, получим классическое уравнение теплопроводности в пренебрежении зависимостью коэффициента теплопроводности от координат:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = (2\kappa/3kn) \Delta T = a \Delta T$$

Здесь $a = \kappa/c_v$ - коэффициент температуропроводности, $c_v = 3nk/2$ - удельная теплоемкость при постоянном объеме.

Таким образом, система уравнений диффузии (2.167), движения (2.168), теплопроводности (2.171) вместе с **уравнением непрерывности**

$$\partial \rho / \partial t = -\operatorname{div}(\rho \mathbf{v}_0) \quad (2.172)$$

и уравнением состояния

$$p = nkT \quad (2.173)$$

(всего 7 уравнений) образуют замкнутую систему уравнений для следующих 7 функций времени и координат: $c_1, v_{0x}, v_{0y}, v_{0z}, p, T, \rho$.

2.4.15. Основные достоинства и недостатки локальной неравновесной термодинамики.

Подведем итоги рассмотрения неравновесного поведения газа на основе локальной термодинамики необратимых процессов.

Установлена общая классификация неравновесных явлений квазиравновесного типа, получено выражение для производства энтропии, которое показывает, что неравновесные явления в этом случае возникают из-за неоднородного распределения по пространству параметров n_i, T, v_0 , определяющих равновесное значение энтропии.

Установлены определенные ограничения на значения кинетических коэффициентов: положительность диагональных и симметрия перекрестных коэффициентов, положительность квадратичных форм.

Получена замкнутая система гидродинамических уравнений переноса числа частиц, импульса и энергии. Хотя локальная неравновесная термодинамика не позволяет установить значения кинетических коэффициентов, но она полезна во многих практических ситуациях. Воспользовавшись известными из опыта значениями кинетических коэффициентов, с помощью уравнений (2.167, 2.168, 2.171, 2.173) можно описать широкий круг явлений теплообмена. Причем следует отметить, что и до настоящего времени с точки зрения термодинамического уровня описания остался нерешенным широкий круг задач переноса.

Большое значение имеет аппарат локальной неравновесной термодинамики и в решениях теоретических задач на кинетическом уровне описания с предсказанием кинетических коэффициентов. В сложных кинетических расчетах, как численных, так и аналитических, сравнительно простые термодинамические соотношения для кинетических коэффициентов служат критерием корректности результатов. Но всегда следует помнить об ограничениях квазиравновесного локального метода описания. Метод можно применять только в случае, если вся область неравновесного газа может быть разбита на квазиравновесные ($r \gg \lambda$) элементы с характерным размером k много меньшим характерных размеров системы или расстояния, на котором n_i, T, v_0 изменяются на свою величину. Нарушение таких условий будет иметь место с ростом разреженности газа. Причем, в некоторых случаях даже при малых числах Kn некоторые из параметров могут значительно изменяться на

расстояниях порядка длины свободного пробега λ , и тогда квазиравновесный метод терпит фиаско. Примером может служить явление **теплового крипа** или **диффузионного скольжения**, когда градиент температуры или концентрации смеси вызывают некоторую скорость газа вдоль трубы.

Еще один недостаток локального метода касается результатов, полученных для смесей. В этом случае данный теоретический подход внутренне противоречив. Выделив элемент объема газа, мы считаем, что в нем наступило равновесие, а энтропия определяется через n_i , T по равновесным формулам. Но в смеси наличие градиентов концентрации приводит к тому, что элемент газа характеризуется различными скоростями компонентов, хотя в равновесии этого быть не должно, и, следовательно, для смесей надо было бы использовать выражение для энтропии, учитывающее неравенство скоростей, которое должно вызывать некоторое отклонение энтропии от равновесного значения. Этого учета по настоящее время не проведено, хотя при сравнении точных кинетических расчетов с результатами локальной неравновесной термодинамики имеется целый ряд противоречий. Нужно однако заметить, что эффект изменения $\Delta S \sim (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)$, связанный не с наличием градиентов в системе, а с наличием неравновесности в данном элементе объема (не равны скорости компонентов) лежит за пределами предположений локальной термодинамики

2.3.4. Определение вероятности фиксированного состояния N -частичной системы при заданном распределении частиц по энергии.

Для дальнейших рассуждений будем полагать, что распределение частиц по энергии задано следующим образом. Весь интервал энергий разобьем на достаточно большое число частей и обозначим через N_j число частиц системы, приходящихся на j -тый интервал энергии ΔE_j . В этом случае говорят, что задано макросостояние системы. Заданному интервалу энергии ΔE_j соответствует определенный шаровой слой пространства волновых векторов одной частицы. Обозначим через G_j число ячеек (состояний 1-ой частицы) в этом шаровом слое. Рассмотрим подсистему выделенных частиц одной энергии (от E_j до $E_j + \Delta E_j$) общим числом N_j . Так как все выделенные частицы обладают одной и той же энергией, то отсутствуют причины предпочтения частицами того или иного состояния из их общего числа G_j в шаровом слое. Поэтому разумно принять следующее статистическое предположение: **все состояния j -ой подсистемы частиц, получаемые путем конкретного размещения N_j частиц по G_j состояниям, являются равновероятными.** Этот постулат позволяет для j -ой подсистемы найти вероятность находиться в одном из своих равновероятных состояний. Действительно, общее число состояний этой подсистемы должно быть равно числу физически различных способов, которыми можно занять G_j ячеек N_j частицами.

Обозначим число таких способов через Γ_j , тогда вероятность j -ой подсистемы находиться в одном из своих возможных Γ_j состояний, очевидно, есть

$$\omega_j = \frac{1}{\Gamma_j} \quad (2.52)$$

Так как все рассматриваемые подсистемы независимы, то вероятность полной системы находиться в одном из своих возможных состояний будет определяться через произведение вероятностей для подсистем:

$$\omega_{k_1 \dots k_N} = \prod_j \omega_j = \frac{1}{\prod_j \Gamma_j} = \frac{1}{\Gamma} \quad (2.53)$$

Здесь $\Gamma = \prod_j \Gamma_j$ есть число возможных состояний полной системы для заданного распределения частиц по энергии. Каждое возможное состояние системы N частиц соответствует конкретному размещению этих N частиц по квантовомеханическим состояниям одночастичной задачи. Заданное таким максимально подробным образом состояние N -частичной системы

называют **микросостоянием**. Как правило, столь детальное описание системы частиц является излишним и вполне достаточным оказывается задание крупнозернистого распределения частиц по энергетическим интервалам $\Delta E_1; \dots; \Delta E_j$. Такое крупнозернистоераспределение по энергиям или по скоростям и координатам частиц называют **макросостоянием**. Каждому заданному макросостоянию отвечает определенное число Γ возможных состояний N -частичной системы (микросостояний).

2.3.5. Эволюция систем многих частиц к максимальному возможному числу микросостояний.

В результате столкновений частиц друг с другом реализуются всевозможные прицельные расстояния, самые разные значения импульса и энергии. Поэтому естественно предположить, что в результате таких беспорядочных столкновений частиц система стремится использовать все предоставляемые ей возможности. При этом распределение частиц по энергии стремится к такому распределению, которое обеспечило бы наибольшее число возможных состояний Γ . В соответствии с упомянутым выше предположением, любая неравновесная система имеет совершенно определенное направление развития в сторону больших значений Γ . На основе этой логики можно также прийти к более глубокому заключению о том, что **развитие неравновесной системы должно идти так, чтобы $d\Gamma/dt$ было максимально**. Это означает, что на каждом временном шаге происходит переход к энергетическому распределению, обеспечивающему максимальное увеличение числа возможных состояний, доступное для данной системы в данный промежуток времени. Ограничения по скорости изменения Γ связаны с конечной скоростью процессов переноса и обмена энергией и импульсом.

2.3.6. Число возможных микросостояний системы при заданном распределении частиц по энергии.

Проведем теперь детальный расчет числа возможных состояний полной системы. Сначала найдем число возможных состояний j -ой подсистемы G_j , которое может быть определено как число различных способов размещения N_j одинаковых частиц по G_j ячейкам при условии $N_j \ll G_j$. Это число способов найдем путем следующих рассуждений. Одну частицу по G_j ячейкам можно разместить G_j способами. Две частицы по G_j ячейкам можно разместить $G_j(G_j - 1)$ способами, три частицы - $G_j(G_j - 1)(G_j - 2)$ способами и т.д. Наконец N_j частиц размещаются $G_j(G_j - 1) \dots (G_j - N_j + 1)$ способами. Однако простая

перестановка неразличимых частиц (замена такого типа, когда 1-я и 2-я частицы меняются местами) не является физически значимой. Число всех таких возможных перестановок равно $N_j!$. Поэтому число возможных физически различных состояний в j -той подсистеме можно записать следующим образом:

$$\Gamma_j = \frac{G_j(G_j - 1) \dots (G_j - N_j + 1)}{N_j!} \quad (2.54)$$

Умножая числитель и знаменатель (2.54) на $(G_j - N_j)!$, получим:

$$\Gamma_j = \frac{G_j!}{N_j!(G_j - N_j)!} \quad (2.55)$$

РАЗМЕЩЕНИЕ ОДНОЙ ЧАСТИЦЫ ПО ТРЕМ ЯЧЕЙКАМ

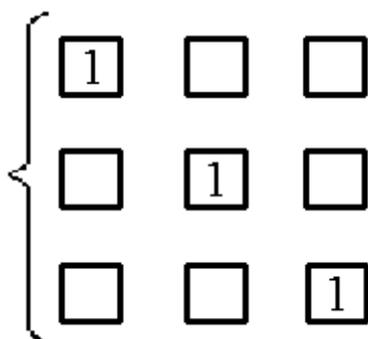


Рис.2.3.

Нетрудно убедиться в справедливости выражения (2.55) в частных случаях. Действительно, найдем число размещений одной частицы по трем ячейкам:

$$\Gamma = \frac{3!}{1!(3-1)!} = 3.$$

На рис.2.3 приведена иллюстрация такого размещения.

РАЗМЕЩЕНИЕ ДВУХ ЧАСТИЦ ПО ТРЕМ ЯЧЕЙКАМ

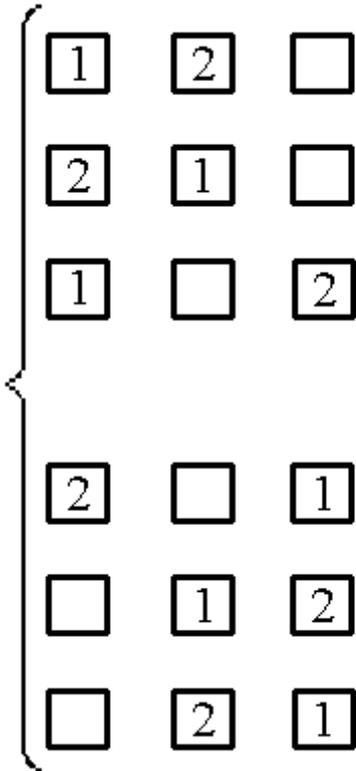


Рис.2.4.

Найдем число размещений двух частиц по трем ячейкам (см. рис.2.4). Всего существует 6 способов размещения, но каждый второй способ получается из предыдущего путем взаимной перестановки частиц. При неразличимости частиц это отличие физически не значимо, поэтому число различных размещений равно 3. В соответствии с формулой (2.55) также имеем:

$$\Gamma = 3! / 2!(3-2)! = 3$$

Заметим, что величина $\Gamma = \prod_j \Gamma_j$ (полное число состояний всей системы) ограничена, несмотря на то, что j меняется от 1 до ∞ , так как, исходя из (2.55), при $j \rightarrow \infty, N_j \rightarrow 0$ величина $\Gamma_j \rightarrow 1$.

Упростим выражение (2.54), замечая, что $N_j \ll G_j$:

$$\Gamma_j = \frac{G_j(G_j - 1) \dots (G_j - N_j + 1)}{N_j!} \cong \frac{G_j^{N_j}}{N_j!} \quad (2.56)$$

В соответствии с (2.53), для числа возможных состояний полной системы будем иметь:

$$\Gamma = \prod_j \Gamma_j = \prod_j \frac{G_j^{N_j}}{N_j!} \quad (2.57)$$

В статистической физике удобно иметь дело с логарифмом числа состояний, так как эта величина аддитивна. Величина $\ln \Gamma$ носит название **энтропии** S :

$$S = \ln \Gamma \quad (2.58)$$

Энтропия, как и число возможных состояний системы, сугубо статистическая величина, ей нет аналога в механике. Энтропия (так же как и Γ) достигает максимума в равновесии.

Логарифмируя (2.57), получим:

$$S = \ln \Gamma = \sum_{j=1}^{\infty} (N_j \ln G_j - \ln N_j!) \quad (2.59)$$

Для больших N_j величину

$$\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln N_j$$

можно приближенно найти, взяв интеграл:

$$\int \ln x dx \approx \Delta x \ln 1 + \Delta x \ln 2 + \dots \stackrel{\Delta x=1}{=} \ln 1 + \ln 2 + \dots = \ln N_j!$$

$$\ln N_j! = \int_0^{N_j} \ln x dx = (x \ln x - x) \Big|_0^{N_j} = N_j \ln N_j - N_j = N_j \ln \frac{N_j}{e} \quad (2.60)$$

Поэтому для энтропии S можно записать:

$$S = \sum_j \left(N_j \ln G_j - N_j \ln \frac{N_j}{e} \right) = \sum_j N_j \ln \frac{e G_j}{N_j} \quad (2.61)$$

2.3.7. Число возможных микросостояний системы для макросостояния: задаваемого одночастичной функцией распределения.

Аналогичным образом можно найти энтропию на основе **квазиклассического статистического подхода**. Будем считать заданной функцию распределения частиц $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$. В соответствии с (2.50), (2.51) приближенное число квантовых состояний, соответствующее элементу классического фазового объема одной частицы $d\mathbf{p}d\mathbf{r}$, можно найти, учитывая, что на одно состояние приходится доля этого объема, величиной $(2\pi\hbar)^3 = h^3$.

Разобьем фазовое пространство одной частицы на достаточно малые части, однако так, чтобы число частиц в них было много больше 1. Число частиц в

этих малых частях фазового объема можно записать через одночастичную функцию распределения:

$$N_j = f(\mathbf{r}, \mathbf{v})(\Delta \mathbf{r} \Delta \mathbf{v})_j$$

Число состояний в фазовом элементе объема $(\Delta \mathbf{r} \Delta \mathbf{v})_j$, очевидно, есть

$$G_j = \frac{(\Delta \mathbf{r} \Delta \mathbf{v})_j}{(h/m)^3}$$

На основе (2.61) можно записать:

$$S = \sum_j f(\mathbf{r}, \mathbf{v})(\Delta \mathbf{r} \Delta \mathbf{v})_j \ln \frac{e}{(h/m)^3 f} = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \ln \frac{e}{(h/m)^3 f} \quad (2.62)$$

Очевидно, можно ввести плотность энтропии

$$s(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \ln \frac{e}{(h/m)^3 f} \quad (2.63)$$

Величина $(h/m)^3 f$ представляет собой вероятность того, что минимально возможный дискретный элемент фазового пространства занят частицей. Иначе говоря, это есть среднее число частиц в этом элементе; \bar{n} . Плотность энтропии представляет собой среднее значение $\ln(\bar{n})$ по пространству скоростей.

2.3.8. Определение распределения частиц по энергии, максимизирующего число возможных состояний при заданной суммарной энергии.

В дальнейшем удобно работать со средним числом частиц, приходящихся на одно состояние j -той подсистемы

$$\bar{n}_j = \frac{N_j}{G_j} \quad (2.64)$$

Тогда выражение для энтропии переписывается следующим образом:

$$S = \sum_j G_j \bar{n}_j \ln \frac{e}{\bar{n}_j} \quad (2.65)$$

или в интегральном виде

$$S = \int_0^{\infty} G(\bar{E}_1) \bar{n}(E_1) \ln \frac{e}{\bar{n}(E_1)} dE_1 \quad (2.66)$$

Итак, нам необходимо найти такую совокупность средних чисел заполнения ячеек \bar{n}_j , которая делает максимальным значение энтропии при соблюдении дополнительных условий:

$$\sum_j N_j = \sum_j G_j \bar{n}_j = N \quad (2.67)$$

$$\sum_j E_j N_j = \sum_j E_j G_j \bar{n}_j = E \quad (2.68)$$

Математическая задача такого типа решается способом, предложенным Лагранжем, и носит название **метода неопределенных множителей**. Суть его состоит в том, что ищется экстремум не S , а суммы

$$S + \alpha N - \beta E \quad (2.69)$$

где неопределенные множители α, β после определения экстремума находятся из условия удовлетворения соотношениям для N и E . Найдем экстремум $S + \alpha N - \beta E$ как функции \bar{n}_j :

$$\frac{\partial}{\partial \bar{n}_j} (S + \alpha N - \beta E) = 0 \quad (2.70)$$

или

$$\frac{\partial}{\partial \bar{n}_j} \sum_j \left(G_j \bar{n}_j \ln \frac{e}{\bar{n}_j} + \alpha G_j \bar{n}_j - \beta G_j \bar{n}_j E_j \right) = 0 \quad (2.71)$$

$$- \ln \bar{n}_j + \alpha - \beta E_j = 0 \quad (2.72)$$

$$\bar{n}_j = e^{\alpha - \beta E_j} \quad (2.73)$$

Величины α и β определяем из нормировки на число N частиц в системе (2.67) и общую энергию E (2.68):

$$\int_0^{\infty} G(E_1) \bar{n}(E_1) dE_1 = N, \quad G(E_1) = A \sqrt{E_1}, \quad A = 4\pi V \frac{\sqrt{2m}^{3/2}}{h^3} \quad (2.74)$$

$$N = e^{\alpha} A \int_0^{\infty} e^{-\beta E_1} \sqrt{E_1} dE_1 = e^{\alpha} A \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta^{3/2}} = N \quad (2.75)$$

$$E = \int_0^{\infty} G(E_1) \bar{n}(E_1) E_1 dE_1 = e^{\alpha} A \int_0^{\infty} e^{-\beta E_1} E_1^{3/2} dE_1 = e^{\alpha} A \frac{3\sqrt{\pi}}{4\beta^{5/2}} = E \quad (2.76)$$

Разделив (2.76) на (2.75), получим

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2\beta} = \frac{3}{2}kT, \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (2.77)$$

Здесь использована общепринятая связь средней кинетической энергии, приходящейся на одну частицу, с температурой T (k - постоянная Больцмана).

На основе (2.75) можно получить выражение для второй константы α :

$$e^\alpha = \frac{2N\beta^{3/2}}{\sqrt{\pi}A} = \frac{2Nh^3}{\sqrt{\pi}(kT)^3 4\pi V \sqrt{2m}^{3/2}} = \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi h^2}{mkT} \right)^{3/2} \quad (2.78)$$

$$\alpha = \ln \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi h^2}{mkT} \right)^{3/2}$$

Найденную константу α , умноженную на kT , принято называть химическим потенциалом μ :

$$\mu = kT\alpha = kT \ln \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi h^2}{mkT} \right)^{3/2}$$

2.3.9. Число возможных состояний и энтропия равновесной системы.

Соотношения (2.66), (2.77), (2.78) позволяют записать явный вид энтропии для газа в равновесии как функции числа частиц N и температуры T

$$S = \int_0^\infty G(E_1) \bar{n}(E_1) [1 - \ln \bar{n}(E_1)] dE_1 = e^\alpha A \int_0^\infty e^{-\beta E_1} \sqrt{E_1} [1 - \alpha + \beta E_1] dE_1 =$$

$$= e^\alpha A \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta^{3/2}} \left(\frac{5}{2} - \alpha \right) = N \left(\frac{5}{2} - \alpha \right)$$

Таким образом,

$$S = \frac{5}{2} N - N \ln \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi h^2}{mkT} \right)^{3/2} \quad (2.79)$$

Полученное выражение для равновесной энтропии S не зависит от размеров потенциального ящика a, b, c по отдельности. Следовательно, полученный результат пригоден для потенциального ящика любой формы. Энтропия единицы объема $s = S/V = (5/2 - \alpha)n$ вообще не зависит от объема системы, а определяется только плотностью частиц и температурой газа (средней энергией на одну степень свободы).

Нужно иметь в виду, что в дальнейшем выражение (2.79) для максимальной энтропии применяется для элемента объема произвольного неравновесного газа. Условие применения - элемент объема должен быть велик настолько, чтобы приближенно его можно было считать замкнутым, т.е. частота взаимодействия частиц с границей должна быть мала по сравнению с частотой столкновений атомов внутри элемента объема.

Рассматриваемый элемент объема неравновесного газа может двигаться со скоростью \mathbf{u} . Можно ли применять выражение (2.79) для S для такого движущегося элемента объема? В системе координат, движущейся со скоростью \mathbf{u} , он будет неподвижен, и поэтому выражения для энергии уровней и их плотности останутся справедливыми. Единственное уточнение касается нормировки на суммарную энергию (2.68). При такой нормировке кинетическую энергию частиц необходимо рассматривать в системе координат, связанной с движущимся элементом объема.

Поэтому в общем случае, когда средняя скорость элемента газа $\mathbf{u} \neq 0$, под величиной E в выражениях (2.68 - 2.70, 2.77) следует понимать

$$E = \sum_i \frac{m(\mathbf{v}_i - \mathbf{u})^2}{2} \quad (2.80)$$

В соответствии с (2.77) температура будет связана со средней кинетической энергией хаотического движения частиц (в системе координат, связанной с элементом объема) соотношением:

$$\frac{3}{2}kT = \frac{1}{N} \sum_i \frac{m(\mathbf{v}_i - \mathbf{u})^2}{2} = \frac{1}{N} \sum_i \frac{m v_i^2}{2} - \frac{m u^2}{2} \quad (2.81)$$

Выясним физический смысл полученного выражения (2.79) для равновесной энтропии. Для этого предварительно найдем число квантовомеханических состояний одной частицы Γ_1 , которые могут быть заняты при равновесном распределении частиц по энергии при температуре T . Общее число таких состояний $(\int_0^{\infty} G(E_1) dE_1)$ бесконечно велико, но так как вероятность занятости

состояний $n_i(E_1) \sim \exp(-E_1/kT)$, то при достаточно больших E_1 ($E_1 \gg kT$) состояния будут практически пустыми и их можно не принимать во внимание. Учитывая это, будем искать число состояний, которые могут быть заняты, интегрируя число состояний $G(E_1) dE_1$ свесом $\exp(-E_1/kT)$. Тогда состояния с $E_1 \ll kT$ будут иметь вес близкий к 1, а по мере роста E_1 вес будет падать до 0:

$$\Gamma_1(T) = \int_0^{\infty} e^{-E_1/kT} G(E_1) dE_1 = \frac{N}{e^\alpha} \quad (2.82)$$

Отсюда физический смысл величины $\exp(\alpha) = N/\Gamma_1(T)$ - это средняя доля занятых состояний. Другими словами, из предоставленных частице для размещения при температуре T состояний $\Gamma_1(T)$ эффективно может быть занято только N состояний.

Если воспользоваться выражением (2.82) для числа квантовомеханических состояний одной частицы $\Gamma_1(T)$, которые могут быть заняты при температуре T , то для энтропии вместо (2.79) будем иметь:

$$S = \frac{5}{2} N - N \ln \frac{N}{\Gamma_1(T)} \quad (2.83)$$

а химический потенциал

$$\mu = \alpha kT = kT \ln \frac{N}{\Gamma_1(T)} \quad (2.84)$$

Таким образом, энтропия и химический потенциал выражаются через логарифм средней доли занятых состояний.

В соответствии с (2.83) легко найти число микросостояний, соответствующее системе N частиц, находящихся при температуре T :

$$\Gamma(T) = e^S = e^{\frac{5}{2}N} \left(\frac{\Gamma_1(T)}{N} \right)^N = e^{\frac{3}{2}N} e^N \left(\frac{\Gamma_1}{N} \right)^N = e^{\frac{3}{2}N} \frac{\Gamma_1^N}{N!} \quad (2.85)$$

В последнем переходе (2.85) использована формула Стирлинга $N! \approx (N/e)^N$. Здесь величина $\Gamma_1^N/N!$ представляет собой число способов, которыми можно расположить N частиц по Γ_1 ячейкам. Множитель $\exp(3/2 N)$ учитывает неравнозначность состояний, соответствующих различным энергиям (сравните с формулой (2.56)).

2.3.10. Условия равновесия подсистем, обменивающихся частицами, импульсом и энергией.

Рассмотрим две подсистемы с объемами V_1 и V_2 , каждая из которых достигла внутреннего равновесия и характеризуется определенными значениями числа частиц, полной энергии и суммарного импульса, вообще говоря, различными для разных подсистем. Перечисленные параметры полностью определяют все функции равновесного состояния, и, в частности, энтропию каждой подсистемы. Найдем условия равновесия этих подсистем в случае, когда допускается контакт между ними, а в целом система замкнута. Практическим

примером может служить контакт двух соседних элементарных ячеек неравновесного газа, которые могут отличаться не только плотностью частиц и температурой, но и скоростью гидродинамического движения.

Энтропия является аддитивной функцией, поэтому энтропия всей системы будет равна сумме энтропий двух рассматриваемых подсистем. При контакте подсистемы могут обмениваться частицами, энергией и импульсом, в результате чего определяющие параметры каждой подсистемы - число частиц N , полная энергия E и средняя скорость \mathbf{u} - будут изменяться. Но эти изменения для отдельных подсистем не являются независимыми, так как должны выполняться законы сохранения суммарного числа частиц, полной энергии системы и ее импульса:

$$N_1 + N_2 = N$$

$$\sum_{i=1}^{N_1} \frac{m v_i^2}{2} + \sum_{i=1}^{N_2} \frac{m v_i^2}{2} = E$$

$$N_1 m \mathbf{u}_1 + N_2 m \mathbf{u}_2 = \mathbf{P}$$

Для простоты ограничимся случаем $|\mathbf{u}_1| = u_{1x} = u_1$, $|\mathbf{u}_2| = u_{2x} = u_2$.

Энтропия всей системы, очевидно, равна:

$$S = \frac{5}{2} N_1 + \frac{5}{2} N_2 - N_1 \alpha_1 - N_2 \alpha_2, \quad \alpha_k = \ln \frac{N_k}{V_k} \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m k T_k} \right)^{3/2}$$

где в соответствии с (2.81)

$$k T_k = \frac{2}{3} \frac{1}{N_k} \sum_i^{N_k} \frac{m (\mathbf{v}_{ik} - \mathbf{u}_k)^2}{2} = \frac{2}{3} \frac{1}{N_k} \sum_i^{N_k} \frac{m v_{ik}^2}{2} - \frac{1}{3} m u_k^2$$

Условие равновесия - максимальное значение полной энтропии системы S .

Следовательно, условия равновесия в системе можно получить, приравнявая к нулю все частные производные S по независимым переменным. В качестве независимых переменных удобно выбрать N_1 , T_1 , u_1 . Эти характеристики для второй подсистемы легко выразить через N_1 , T_1 , u_1 из условий сохранения:

$$N_1 + N_2 = N \tag{2.86}$$

$$E = \frac{3}{2} N_1 k T_1 + \frac{N_1 m u_1^2}{2} + \frac{3}{2} N_2 k T_2 + \frac{N_2 m u_2^2}{2} \tag{2.87}$$

$$P = N_1 m u_1 + N_2 m u_2 \tag{2.88}$$

Из этих выражений следует, что $T_2 = T_2(T_1, u_1, u_2(u_1))$, $N_2 = N_2(N_1)$, $u_2 = u_2(u_1)$.

Рассмотрим производную от S по числу частиц:

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{5}{2} + \frac{5}{2} \frac{\partial N_2}{\partial N_1} - \alpha_1 - N_1 \frac{\partial \alpha_1}{\partial N_1} - \alpha_2 \frac{\partial N_2}{\partial N_1} - N_2 \frac{\partial \alpha_2}{\partial N_2} \frac{\partial N_2}{\partial N_1} \quad (2.89)$$

Учтем, что из условий сохранения можно получить:

$$\frac{\partial N_2}{\partial N_1} = -1, \quad \frac{\partial T_2}{\partial T_1} = -\frac{N_1}{N_2}, \quad \frac{\partial u_2}{\partial u_1} = -\frac{N_1}{N_2}, \quad \frac{\partial T_2}{\partial u_2} = -\frac{2mu_2}{3k} \quad (2.90)$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial u_1} = -\frac{2}{3} \frac{N_1}{N_2} \frac{mu_1}{k}, \quad \frac{\partial \alpha_k}{\partial N_k} = \frac{1}{N_k}, \quad \frac{\partial \alpha_k}{\partial T_k} = -\frac{3}{2} \frac{1}{T_k} \quad (2.91)$$

Подставляя в (2.89) значения частных производных (2.90 - 2.91), легко получить первое условие равновесия двухподсистем

$$\frac{\partial S}{\partial T_1} = \frac{5}{2} - \frac{5}{2} - \alpha_1 + \alpha_2 - 1 + 1 = \alpha_2 - \alpha_1 = 0, \quad \alpha_1 = \alpha_2 \quad (2.92)$$

Так как $\mu_k = kT_k \alpha_k$, то можно это условие равновесия выразить в терминах химпотенциала $\mu_2/kT_2 = \mu_1/kT_1$.

Второе условие равновесия получается аналогично:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial T_1} &= -N_1 \frac{\partial \alpha_1}{\partial T_1} - N_2 \frac{\partial \alpha_2}{\partial T_2} \frac{\partial T_2}{\partial T_1} = \frac{3}{2} \frac{N_1}{T_1} - \frac{3}{2} \frac{N_2}{T_2} \frac{N_1}{N_2} = \\ &= \frac{3}{2} N_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = 0, \quad T_1 = T_2 \end{aligned} \quad (2.93)$$

Чтобы получить третье условие равновесия, возьмем частную производную от энтропии по средней скорости:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial u_1} &= -N_2 \frac{\partial \alpha_2}{\partial T_2} \left(\frac{\partial T_2}{\partial u_1} + \frac{\partial T_2}{\partial u_2} \frac{\partial u_2}{\partial u_1} \right) = \\ &= \frac{3}{2} \frac{N_2}{T_2} \left(-\frac{2}{3} \frac{N_1}{N_2} \frac{mu_1}{k} + \frac{2}{3} \frac{N_1}{N_2} \frac{mu_2}{k} \right) = \frac{N_1 m}{kT_2} (u_2 - u_1) = 0 \\ &u_2 - u_1 = 0, \quad u_2 = u_1 \end{aligned} \quad (2.94)$$

Для общего случая, когда \mathbf{u}_1 и \mathbf{u}_2 направлены не по одной прямой, очевидно, потребуется равенство векторов

$$-\mathbf{u}_1 = \mathbf{u}_2 \quad (2.95)$$

Таким образом, условиями равновесия являются равенство средних долей занятых состояний (2.92), средних кинетических энергий хаотического движения, приходящихся на одну частицу (2.93) и средних скоростей подсистем (2.94-2.95).

Последнее условие обычно не присутствует в литературе по термодинамике, но для описания газов и их смесей оно является важным.

2.3.11. Работа изменения объема газа и термодинамические потенциалы разреженного газа.

Вариации энтропии, обусловленные изменением числа частиц N и температуры T , мы рассмотрели. Но энтропия зависит еще от одного параметра - объема V . Однако, изменение объема системы, заполненной газом, невозможно провести без приложения силы к внешней стенке объема. Приложение **внешней силы** нарушает замкнутость системы по энергии, так как, например, при сжатии над газом будет совершена работа pV по преодолению его сил давления.

Чтобы принять во внимание такое возможное воздействие на нашу систему, надо найти давление p , оказываемое частицами на стенку потенциального ящика.

Согласно квантовой механике, сила взаимодействия между частицей и стенкой определяется как среднее значение производной от гамильтониана по координате, которое может быть найдено как производная от выражения для собственного значения энергии по размеру потенциального ящика.

Поэтому для (xx) -компонента тензора давления $P_{xx}^{(1)}$, представляющего собой x -компоненту силы $F_{xx}^{(1)}$, приходящейся на единицу поверхности, перпендикулярную оси x , будем иметь:

$$P_{xx}^{(1)} = \frac{F_{xx}^{(1)}}{bc} = -\frac{1}{bc} \frac{\partial E_{k_1 k_2 k_3}}{\partial a} = -\frac{1}{bc} \frac{\partial}{\partial a} \left[\frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{k_1^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{k_3^2}{c^2} \right) \right] = \frac{\pi^2 \hbar^2 k_1^2}{ma^3 bc}$$

Давление, оказываемое одной частицей, находящейся в потенциальном ящике в состоянии (k_1, k_2, k_3) , вычисляется как $1/3$ следа тензора давления:

$$p_{k_1 k_2 k_3}^{(1)} = \frac{1}{3} (p_{xx}^{(1)} + p_{yy}^{(1)} + p_{zz}^{(1)}) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{3mV} \left(\frac{k_1^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{k_3^2}{c^2} \right) = \frac{2}{3V} E_{k_1 k_2 k_3} \quad (2.96)$$

Чтобы найти давление, оказываемое на стенку потенциального ящика N частицами, находящимися в состоянии равновесия при температуре T , необходимо (2.96) умножить на N и усреднить по всем состояниям. Так как результат усреднения $E_{k_1 k_2 k_3}$ известен:

$$\bar{E}_{k_1 k_2 k_3} = \frac{3}{2} kT$$

то легко получить для давления следующее выражение:

$$p = N \bar{p}_{k_1 k_2 k_3} = N \frac{2}{3V} \bar{E}_{k_1 k_2 k_3} = \frac{NkT}{V} = nkT$$

Таким образом, мы получаем возможность записать статистические формулы для всех основных величин, применяемых в термодинамике разреженных газов.

В разреженном одноатомном газе можно пренебречь потенциальной энергией взаимодействия атомов, а внутренняя энергия будет определяться суммарной кинетической энергией хаотического движения частиц:

$$U = \sum_i \frac{m(\mathbf{v}_i - \mathbf{u})^2}{2} = \sum_i \frac{m\mathbf{v}_i^2}{2} - \frac{Nmu^2}{2}$$

Температура вводится как величина, характеризующая суммарную кинетическую энергию хаотического движения частиц, приходящуюся на одну частицу:

$$\frac{3}{2}kT = \frac{1}{N} \sum_i \frac{m\mathbf{v}_i^2}{2} - \frac{mu^2}{2} = \frac{U}{N} \quad (2.97)$$

Энтропия и химический потенциал выражаются через логарифм средней доли занятых состояний

$$\alpha = \ln \frac{N \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{3/2}}$$

с помощью следующих простых формул:

$$S = \frac{5}{2}N - N\alpha, \quad \mu = kT\alpha$$

Свободная энергия находится в соответствии с ее общепринятым определением:

$$F = U - kTS = \frac{3}{2}NkT - \frac{5}{2}NkT + NkT\alpha = N\mu - NkT \quad (2.98)$$

Потенциал Гиббса выразится следующим образом:

$$G = F + pV = N\mu - NkT + NkT = N\mu \quad (2.99)$$

И, наконец, энтальпия

$$H = U + pV = \frac{3}{2}NkT + NkT = \frac{5}{2}NkT \quad (2.100)$$

В соответствии с выражением для энтропии на основе (2.99) и (2.100) легко получить, что

$$S = \frac{H}{kT} - \frac{G}{kT} \quad (2.101)$$

2.4. Локальная неравновесная термодинамика газов.

В общем случае эволюция системы многих частиц описывается уравнением Лиувилля для N -частичной функции распределения. Однако, в предыдущем разделе, на основе предположения Гиббса о независимости эволюции достаточно больших подсистем, удалось получить равновесное распределение частиц и найти все основные равновесные характеристики разреженного газа. Оказалось, что последние не содержат информации о деталях столкновений атомов. При выводе равновесной функции распределения также не требуется никаких данных о потенциальной функции парного взаимодействия газовых частиц. В частности, энергетическое распределение частиц обусловлено не механическими законами передачи энергии, но сугубо статистическими закономерностями. Для реализации таких закономерностей необходим только сам факт наличия обмена энергией между частицами.

Наша дальнейшая задача - описание процесса эволюции систем многих частиц к равновесию. Надо уметь правильно предсказывать потоки массы, энергии и импульса в самых различных ситуациях, в которых могут оказаться вещества в технологических процессах или научных экспериментах. Для определенности представим себе замкнутую с двух сторон трубу, заполненную газом. Какие типы неравновесности могут быть созданы в такой системе?

2.4.1. Типы неравновесности в газах и времена их релаксации.

Неравновесное распределение частиц по энергии может быть создано, в частности, и при полностью однородном распределении газа по пространству. Практически в эксперименте его можно получить, например, выстрелив вдоль трубы лазерным лучом, ширина которого больше диаметра трубы, а частота излучения совпадает с частотой энергетического перехода частиц газа в возбужденное состояние. Неоднородное по пространству неравновесное по энергии распределение молекул легко реализуется в технике молекулярных пучков, например, при пересечении пучков с разными температурами источников.

Неравновесность такого типа как неравновесное распределение по энергии релаксирует за счет столкновений атомов друг с другом, если нет затруднений при передаче энергии во время столкновений, то характерное время релаксации неравновесности по энергии составляет несколько времен свободного пробега

$$\tau = \frac{\lambda}{v_i} = \frac{1}{nd^2 v_i} = \frac{V}{Nd^2 v_i} = \frac{V}{Nd^3} \frac{d}{v_i} \cong \frac{V}{V_m} \tau_{63}$$

Время релаксации связано со временем взаимодействия τ_{63} частиц друг с другом через параметр разреженности. Если параметр разреженности $V_m/V \approx 1$, то эти два времени имеют одинаковый порядок величины, что существенно усложняет описание процесса. Для разреженных систем $\tau \gg \tau_{63}$, и различие времен позволяет сводить многочастичную задачу к задаче для одночастичной функции распределения. Если же при столкновениях молекул есть затруднения в передаче энергии, что характерно, например, для процессов обмена энергией между поступательными и колебательными степенями свободы в многоатомном газе, то требуется введение такой характеристики, как среднее число столкновений Z , необходимое для эффективной реализации обмена энергией. Характерным временем релаксации в этом случае является величина $Z\tau$, причем Z может быть достаточно большой величиной (до 10^6). Характерное время для поступательных степеней свободы для газа при нормальных условиях составляет

$$\tau = \frac{1}{2.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot 16 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 \cdot 10^5 \text{ см/с}} \approx 2 \cdot 10^{-10} \text{ с}$$

Неоднородность распределения частиц по пространству. Как показал анализ условий равновесия между двумя произвольными подсистемами, достигшими равновесия внутри себя, для равновесия всей системы необходимо, чтобы средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы (температура), и средняя доля занятых состояний (химический потенциал) были одинаковы для всех частей системы, между которыми осуществляется контакт с беспрепятственным обменом частицами и энергией. В противном случае система является неравновесной.

Неравновесность подобного типа встречается в природе и в технологиях особенно часто. Средняя доля занятых состояний, в крайней мере, для разреженного газа, определяется плотностью частиц и их температурой. Если будем иметь дело со смесью газов, то, очевидно, необходимо иметь выражение для средней доли занятых состояний по каждому компоненту. Выравнивание температуры и химического потенциала по системе в этом случае характеризуется несколькими различными временами релаксации.

А. Если градиент давления создан в системе, где нет причин для возникновения трения между движущимися с различными скоростями слоями газа, то характерное время релаксации

$$\tau_{p1} = \frac{L}{v_t} = \frac{L}{\lambda} \frac{\lambda}{v_t} = \frac{L}{\lambda} \tau = \text{Kn}^{-1} \tau$$

где L - характерный размер системы.

Ясно, что газ, впрыснутый с одной стороны вакуумной камеры, к противоположной стороне подойдет именно за время τ_{p1} . Если же порция газа впрыскивается в пространство, уже заполненное газом, то выравнивание плотности идет по принципу эстафетной палочки также со скоростью $\sim v_t$ или, что эквивалентно, со скоростью звука.

Б. Если градиент давления создан таким образом, что трение между слоями играет большую роль (система типа трубы, которая имеет два характерных размера – длину L и радиус R), то время выравнивания давления определяется переносом импульса между слоями, движущимися с разными скоростями. Время релаксации тогда можно определить с помощью формулы Пуазейля для скорости газа в трубе (η - вязкость):

$$\tau_{p2} = \frac{L}{u} = \frac{L}{\frac{R^2 \Delta P}{8\eta L}} \approx \frac{L^2 \cdot 8 \cdot \frac{1}{2} \cdot n m v_t \lambda}{R^2 n k T} \approx \frac{L^2}{R^2} \frac{\lambda}{v_t} = \frac{L^2}{R^2} \tau$$

В. Если создан градиент парциальной плотности газа при соблюдении однородности суммарной плотности частиц $n = \sum_k n_k$, то механизм

эстафетной палочки уже не работает, так как каждая частица испытывает в среднем одинаковое число ударов со всех сторон за счет частиц всех сортов. В этом случае частицы перемещаются из места, где парциальная плотность частиц относительно велика, в место, где их плотность меньше, за счет хаотического движения. Характерные времена выравнивания парциальной плотности за счет диффузии в объеме с характерным размером L можно определить с помощью закона Фика:

$$\tau_c = \frac{L}{u} = \frac{L}{D \frac{\Delta C}{L}} \approx \frac{L^2}{D} = \frac{L^2}{1/3 \lambda v_t} = \frac{L^2}{\lambda^2} \frac{\lambda}{v_t} = \text{Kn}^{-2} \tau$$

где D - коэффициент диффузии, C - концентрация.

Затрудненность диффузионного перемещения приводит к тому, что τ_c больше, чем τ_{p1} , в L/λ раз.

Г. Градиент температуры (т.е. градиент средней энергии, приходящейся на одну степень свободы) также выравнивается за счет хаотических столкновений. Характер переноса энергии - диффузионный. Аналог

коэффициента диффузии D при этом -коэффициент температуропроводности a , имеющий ту же самую размерность $\text{см}^2/\text{с}$. Характерное время выравнивания T определяется аналогично времени диффузионной релаксации:

$$\tau_T = \frac{L^2}{a} \approx \frac{L^2}{\lambda \nu_t} = \frac{L^2}{\lambda^2} \frac{\lambda}{\nu_t} = \text{Kn}^{-2} \tau$$

Некоторое замедление процесса релаксации температуры также возможно, если существуют затруднения обмена энергией при столкновениях.

2.4.2. Иерархия времен релаксации.

Анализ показывает, что во многих ситуациях может иметь место иерархия времен релаксации, когда одно время больше другого на порядок или более. Времена выравнивания температуры и химического потенциала в L/λ или L^2/λ^2 раз, соответственно, превышают время установления максвелловского спектра. Также следует заметить, что время полной релаксации в системе размером L пропорционально квадрату этого размера. Поэтому, если исключить свободномолекулярный режим, когда $L \sim \lambda$, то любой процесс установления равновесия в изначально неравновесной системе можно разбить на несколько стадий.

1. На первом этапе в малых подсистемах размером $\lambda \ll r \ll L$ за время порядка $\tau r^2/\lambda^2 \equiv \tau_l$ устанавливается равновесие, которое называют локальным. Если $r/\lambda = 10$, то $\tau_l = 100\tau \approx 10^{-8}\text{с}$ для газа при нормальных условиях.

2. На втором этапе будет происходить выравнивание давления по механизму эстафетной палочки или в соответствии с закономерностями вязкого течения (пусть $L=100\text{см}$, $R=0.01\text{см}$):

$$\tau_{p1} = \frac{L}{\lambda} \tau \approx \frac{100\text{см}}{10^{-5}\text{см}} 10^{-10}\text{с} = 10^{-3}\text{с}$$

$$\tau_{p2} = \frac{L^2}{R^2} \tau = 10^8 \cdot 10^{-10}\text{с} = 10^{-2}\text{с}$$

3. На третьем этапе происходит пространственное выравнивание состава и температуры.

$$\tau_c = \frac{L^2}{R^2} \tau \approx \frac{10^4\text{см}^2}{10^{-10}\text{см}^2} 10^{-10}\text{с} = 10^4\text{с}$$

При таком большом различии характерных времен вполне разумным является предположение, что **более медленные процессы происходят в условиях равновесия, обусловленного более быстрыми процессами**. Например, если

порция газа через быстродействующий клапан впрыскивается в вакуумную камеру, то в каждом элементе объема размером $r \ll L$ за время $\sim 10^{-8}$ с установится почти максвелловское распределение по скоростям, слабо нарушаемое незамкнутостью такого элемента. За это время молекулярный пучок практически не успеет сколько-нибудь заметно сместиться от клапана внутрь камеры. Поэтому, рассматривая дальнейшее движение пучка, можно считать, что при каждом новом положении фронта пучка, в любом элементе его объема будет успевать устанавливаться локальное, почти максвелловское распределение по энергии, но с температурой, зависящей от координат и времени.

Если же газ В через клапан впрыснуть в камеру, заполненную газом А, то за время $\pi L/\lambda \approx 10^{-3}$ с (при нормальных условиях) установится почти равновесное распределение давления, и дальнейшее выравнивание концентраций (в течение примерно трех часов) можно рассматривать, считая, что давление в системе однородно. Вместе с тем, очевидно, что выводы, сделанные на основе такого рассмотрения, нельзя распространять на начальный период времени порядка $L\pi/\lambda \sim 10^{-3}$ с (непосредственно после впрыскивания газа В).

Таким образом, при условии $L \gg \lambda$ всю неравновесную систему можно мысленно разбить на ячейки размером $\lambda \ll r \ll L$ и считать, что в каждой ячейке наступило равновесие с некоторой температурой T и химическим потенциалом μ . Значения T и μ различны, вообще говоря, для различных координат и в различные моменты времени. Эта идея заложена в основу теоретического метода описания неравновесных явлений, который носит название локальной неравновесной термодинамики.

2.4.3. Основная тенденция эволюции неравновесных систем.

Полное число возможных состояний газовой N -частичной системы при заданной суммарной энергии хаотического движения достигает максимума при равновесном (максвелловском) распределении частиц по скоростям и однородных по пространству распределениях средней доли занятых состояний e^{α} , доли хаотической энергии, приходящейся на одну степень свободы ($kT/2$), и средней скорости u .

Если будет нарушено хотя бы одно из условий максимальности числа состояний (или его логарифма - энтропии), то ясно, что это число будет самопроизвольно расти при наличии в системе столкновений частиц до тех пор, пока не достигнет максимума.

Так как стремление к самому вероятному равновесному состоянию связано с выравниванием температуры, химпотенциала и средней скорости при сохранении общей энергии, импульса и числа частиц, то ясно, что перенос энергии будет идти в сторону меньшей температуры, перенос импульса - в сторону меньшей средней скорости, перенос частиц - в сторону меньшей доли занятых состояний.

Любой неравновесный процесс будет связан с ростом энтропии, и поэтому скорость роста энтропии в замкнутой системе или, как принято ее называть, производство энтропии является основной характеристикой неравновесных процессов. В открытых системах энтропия газа, кроме того, может изменяться за счет обмена со средой частицами и энергией. Поток импульса такую систему не меняет ее энтропии, а только приводит к ее ускорению как целого.

2.4.4. Уравнение баланса энтропии.

Рассмотрим неравновесную бинарную смесь газов. Выберем в ней некоторый элемент объема ΔV и запишем уравнение баланса энтропии для этого объема

$$\frac{\partial(s\Delta V)}{\partial t} = -\oint \mathbf{j}_{s,полн} d\Omega + \sigma\Delta V \quad (2.102)$$

Здесь s - плотность энтропии, $[s]=\text{см}^{-3}$; $\mathbf{j}_{s,полн}$ - вектор плотности потока энтропии, $[j_s]=\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$; σ - производство энтропии в единице объема в единицу времени, $[\sigma]=\text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$, $\sigma \geq 0$.

Уравнение (2.102) отражает тот факт, что число микросостояний выбранной подсистемы, находящейся в объеме ΔV , может меняться по двум причинам:

- 1) столкновения частиц внутри системы приводят к установлению более вероятного макросостояния, реализуемого через большее число микросостояний. Этот процесс описывается второй член правой части уравнения. В замкнутой системе он является единственным;
- 2) в открытой системе число состояний может меняться из-за наличия потока энтропии через поверхность. Очевидно, что такой поток может иметь конвективную природу, когда границу объема пересекает определенное количество газа, движущегося со скоростью \mathbf{u} и обладающего плотностью энтропии s . Но даже при $\mathbf{u} = 0$ энтропия внутри ΔV может изменяться за счет изменения n или T из-за наличия диффузии или потока тепла. Вектор плотности потока энтропии $\mathbf{j}_{s,полн}$ включает все перечисленные механизмы переноса энтропии через границу объема ΔV .

Устремляя ΔV к нулю и деля на него (2.102), получим:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{j}_{s,\text{полн}} + \sigma \quad (2.103)$$

При изучении неравновесных состояний нас интересует, прежде всего, рост энтропии за счет столкновений частиц, а не за счет перетока газа как целого. Поэтому разумно выделить из полного потока энтропии конвективную составляющую $s\mathbf{v}_0$:

$$\mathbf{j}_{s,\text{полн}} = \mathbf{j}_s + s\mathbf{v}_0 \quad (2.104)$$

$$\mathbf{v}_0 = -\frac{\rho_1 \mathbf{u}_1 + \rho_2 \mathbf{u}_2}{\rho}, \quad \rho = \rho_1 + \rho_2, \quad \rho_k = n_k m_k$$

где \mathbf{u}_k - средняя скорость k -того компонента, \mathbf{v}_0 - средняя массовая скорость смеси.

Учитывая, что

$$\text{div } s\mathbf{v}_0 = s \text{div } \mathbf{v}_0 + \mathbf{v}_0 \nabla s \quad (2.105)$$

можно переписать (2.103) в виде:

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v}_0 \nabla s = \frac{ds}{dt} = -\text{div } \mathbf{j}_s - s \text{div } \mathbf{v}_0 + \sigma \quad (2.106)$$

где ds/dt - полная производная по времени вдоль траектории. Ее физический смысл - скорость изменения энтропии в элементе dV , движущемся с конвективной скоростью смеси \mathbf{v}_0 .

2.4.5. Скорость изменения энтропии вдоль траектории движения элемента газа.

Теперь найдем скорость изменения энтропии, предполагая, что элемент объема dV настолько мал, что в нем успевают установиться локальное равновесие, и, в то же время, dV достаточно велик, чтобы его можно было считать квазизамкнутым. Это позволяет воспользоваться известным выражением для плотности энтропии равновесных замкнутых систем через плотность числа частиц компонентов и температуру: $s(t) = s[n_1(t), n_2(t), T(t)]$. Беря полную производную по времени от этой функции и сравнивая затем полученное выражение с (2.106), можно найти σ и \mathbf{j}_s как функции потоков числа частиц, импульса и энергии, которые связаны с производными по времени от n и T благодаря законам сохранения числа частиц, энергии и импульса.

Проведем соответствующие вычисления. Плотность энтропии легко получить, деля полученное выражение для энтропии (2.79) на объем V :

$$s = \frac{5}{2}n_1 + \frac{5}{2}n_2 - n_1\alpha_1 - n_2\alpha_2 \quad (2.107)$$

$$\alpha_k = \ln n_k \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_k kT_k} \right)^{3/2} \quad (2.108)$$

$$\frac{3}{2}kT_k = \frac{e_k}{n_k} - \frac{m_k u_k^2}{2}, \quad e_k = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N_k} \frac{m_k u_{ik}^2}{2} \quad (2.109)$$

где n_k - парциальная числовая плотность k -того компонента, α_k - логарифм средней доли занятых состояний k -того компонента.

В соответствии с предположением о быстром установлении равновесного распределения по энергиям с определенной температурой, будем считать, что все T_k равны температуре T смеси, которая будет определяться через кинетическую энергию всех атомов смеси в системе координат, движущейся со среднemasсовой скоростью смеси, т.е.

$$\begin{aligned} \frac{3}{2}NkT &= \sum_{i=1}^{N_1} \frac{m_1(\mathbf{v}_{i1} - \mathbf{v}_1)^2}{2} + \sum_{i=1}^{N_2} \frac{m_2(\mathbf{v}_{i2} - \mathbf{v}_2)^2}{2} = \\ &= \sum_{i=1}^{N_1} \left(\frac{m_1 v_{i1}^2}{2} - m_1 \mathbf{v}_{i1} \mathbf{v}_0 + \frac{m_1 v_0^2}{2} \right) + \sum_{i=1}^{N_2} \left(\frac{m_2 v_{i2}^2}{2} - m_2 \mathbf{v}_{i2} \mathbf{v}_0 + \frac{m_2 v_0^2}{2} \right) = \\ &= \sum_{i=1}^{N_1} \frac{m_1 v_{i1}^2}{2} + \sum_{i=1}^{N_2} \frac{m_2 v_{i2}^2}{2} + \frac{\rho V v_0^2}{2} = V \left(e_1 + e_2 - \frac{\rho v_0^2}{2} \right) \end{aligned}$$

значит

$$\frac{3}{2}nkT = e - \frac{\rho v_0^2}{2} \quad (2.110)$$

Выбор \mathbf{v}_0 в качестве скорости смеси в определенной мере произволен и вносит некоторую неточность, которая может сказаться в потоках тепла, связанных с диффузионным переносом. Однако в классическом подходе сделано именно так. По-видимому, более точный подход - введение температур компонентов, но это приводит к появлению дополнительных параметров, от которых зависит энтропия, и не очень оправданно усложняет рассмотрение.

Используя (2.107 - 2.109), найдем ds/dt :

$$\begin{aligned} \frac{ds}{dt} &= \frac{\partial s}{\partial n_1} \frac{dn_1}{dt} + \frac{\partial s}{\partial n_2} \frac{dn_2}{dt} + \frac{\partial s}{\partial T} \frac{dT}{dt} = \\ &= \left(\frac{3}{2} - \alpha_1 \right) \frac{dn_1}{dt} + \left(\frac{3}{2} - \alpha_2 \right) \frac{dn_2}{dt} + \frac{3}{2} \frac{n}{T} \frac{dT}{dt} \end{aligned} \quad (2.111)$$

Здесь использовано, что

$$\frac{\partial s}{\partial n_1} = \frac{3}{2} - \alpha_1, \quad \frac{\partial s}{\partial n_2} = \frac{3}{2} - \alpha_2 \quad (2.112)$$

$$\frac{\partial s}{\partial T} = \frac{3}{2} \frac{n}{T}, \quad n = n_1 + n_2 \quad (2.113)$$

Производные от n_1 , n_2 , T легко найти из законов сохранения числа частиц, энергии, импульса.

2.4.6. Закон сохранения числа частиц.

В лабораторной системе координат уравнение баланса частиц 1-го компонента запишется аналогично уравнению баланса энтропии (только отсутствует источник для сохраняющихся величин):

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -\operatorname{div} n_1 \mathbf{u}_1 \quad (2.114)$$

Чтобы перейти к балансу в объеме, движущемся со скоростью \mathbf{v}_0 , добавим к обеим частям (2.114) величину $\mathbf{v}_0 \nabla n_1$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_1}{\partial t} + \mathbf{v}_0 \nabla n_1 &\equiv \frac{dn_1}{dt} = \mathbf{v}_0 \nabla n_1 - \operatorname{div} n_1 \mathbf{u}_1 = \\ &= \mathbf{v}_0 \nabla n_1 - \operatorname{div} n_1 \mathbf{u}_1 - \operatorname{div} n_1 \mathbf{v}_0 + \operatorname{div} n_1 \mathbf{v}_0 = \\ &= -\operatorname{div} \mathbf{j}_1 - n_1 \operatorname{div} \mathbf{v}_0 \end{aligned} \quad (2.115)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{j}_2 - n_2 \operatorname{div} \mathbf{v}_0 \quad (2.116)$$

где $\mathbf{j}_k = n_k (\mathbf{u}_k - \mathbf{v}_0)$ - плотность диффузионного потока.

Умножая (2.115) на m_1 , (2.116) - на m_2 и складывая, получим закон сохранения массы смеси:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \operatorname{div} \mathbf{v}_0 \quad (2.117)$$

Суммируя (2.115) и (2.116), получим уравнение баланса полного числа частиц смеси:

$$\frac{dn}{dt} = -n \operatorname{div} \mathbf{v}_0 - \operatorname{div} (\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2) \quad (2.118)$$

2.4.7. Закон сохранения импульса.

Закон сохранения для каждой компоненты импульса записывается аналогично закону сохранения числа частиц (2.114). Особенность состоит в

том, что поток импульса через границу выбранного элемента объема может существовать не только за счет средней скорости газа как целого (конвективный перенос), но и за счет передачи импульса в столкновениях. Ярким примером такой передачи импульса является движение броуновской частицы, которая может приобретать ускорение за счет нескомпенсированной передачи импульса при ударах со стороны окружающих молекул, хотя нормальная компонента скорости равновесного газа как целого, а, следовательно, и поток частиц через любую поверхность равны нулю.

Неконвективную плотность потока x -компоненты импульса обозначим через

$$\mathbf{P}_x(P_{xx}, P_{xy}, P_{xz})$$

Тогда закон сохранения x -компоненты импульса единицы объема смеси ρv_{0x} запишется так:

$$\frac{\partial(\rho v_{0x})}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho v_{0x} \mathbf{v}_0 + \mathbf{P}_x) \quad (2.119)$$

Перейдем к полной производной по времени (вдоль траектории), для чего учтем, что

$$\operatorname{div}(\rho v_{0x} \mathbf{v}_0) = \rho v_{0x} \operatorname{div} \mathbf{v}_0 + \mathbf{v}_0 \nabla(\rho v_{0x}) \quad (2.120)$$

Подставляя (2.120) в (2.119) и перенося $\mathbf{v}_0 \nabla(\rho v_{0x})$ в левую часть, получим

$$\frac{d(\rho v_{0x})}{dt} = -\rho v_{0x} \operatorname{div} \mathbf{v}_0 - \operatorname{div} \mathbf{P}_x \quad (2.121)$$

Левую часть (2.121) с учетом (2.117) легко преобразовать к виду:

$$\frac{d(\rho v_{0x})}{dt} = \rho \frac{dv_{0x}}{dt} + v_{0x} \frac{d\rho}{dt} = \rho \frac{dv_{0x}}{dt} - \rho v_{0x} \operatorname{div} \mathbf{v}_0 \quad (2.122)$$

Подставляя (2.122) в (2.121), получим выражение, соответствующее второму закону Ньютона для единицы объема газа:

$$\rho \frac{dv_{0x}}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{P}_x, \quad (m_{\Delta V} \ddot{x} = F_{\Delta V x}) \quad (2.123)$$

Для дальнейших вычислений нам потребуется уравнение баланса механической энергии $\rho v_0^2/2$. Для того, чтобы получить это уравнение, умножим (2.123) на v_{0x} :

$$\rho v_{0x} \frac{dv_{0x}}{dt} = \frac{\rho}{2} \frac{dv_{0x}^2}{dt} = -v_{0x} \operatorname{div} \mathbf{P}_x = -\operatorname{div} v_{0x} \mathbf{P}_x + \mathbf{P}_x \nabla v_{0x} \quad (2.124)$$

Просуммируем (2.124) по всем компонентам x, y, z :

$$\begin{aligned} \frac{\rho}{2} \frac{dv_0^2}{dt} &= -\sum_i \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} (v_{0i} P_{ij}) + \sum_i \sum_j P_{ij} \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} = \\ &= -\operatorname{div}(\mathbf{v}_0 \cdot \vec{P}) + \vec{P} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0 \end{aligned} \quad (2.125)$$

где $(\mathbf{v}_0 \cdot \vec{P})$ - это внутреннее произведение тензоров 1-го и 2-го рангов, оно является вектором, компоненты которого представляют собой скалярные произведения вектора \mathbf{v}_0 на строки тензора \vec{P} ; $\vec{P} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0$ - это скалярное произведение тензоров 2-го ранга.

Чтобы получить уравнение баланса механической энергии, левую часть (2.125) надо преобразовать к виду $\frac{\partial}{\partial t}(\rho v_0^2)$. Проведем эти преобразования:

$$\frac{\rho}{2} \frac{dv_0^2}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\rho v_0^2}{2} \right) - \frac{v_0^2}{2} \frac{d\rho}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\rho v_0^2}{2} \right) + \frac{v_0^2}{2} \rho \operatorname{div} \mathbf{v}_0 \quad (2.126)$$

Переходя в (2.126) к частной производной, получим

$$\begin{aligned} \frac{\rho}{2} \frac{dv_0^2}{dt} &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho v_0^2}{2} \right) + \mathbf{v}_0 \nabla \left(\frac{\rho v_0^2}{2} \right) + \frac{v_0^2}{2} \rho \operatorname{div} \mathbf{v}_0 = \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho v_0^2}{2} \right) + \operatorname{div} \left(\frac{\rho v_0^2}{2} \mathbf{v}_0 \right) \end{aligned} \quad (2.127)$$

Подставляя (2.127) в (2.125), получаем уравнение баланса механической энергии:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho v_0^2}{2} \right) = -\operatorname{div} \left(\frac{\rho v_0^2}{2} \mathbf{v}_0 \right) - \operatorname{div} \mathbf{v}_0 \cdot \vec{P} + \vec{P} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0 \quad (2.128)$$

Здесь $\frac{\rho v_0^2}{2} \mathbf{v}_0$ - конвективная плотность потока механической энергии;

$\mathbf{v}_0 \cdot \vec{P}$ - плотность потока механической энергии, передаваемой неконвективным путем за счет передачи импульса при столкновениях частиц;

$\vec{P} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0$ играет роль источника, связанного с отсутствием сохранения механической энергии внутри элемента объема. Эта энергия может переходить в тепловую энергию за счет трения слоев из-за наличия $\operatorname{Grad} \mathbf{v}_0$.

Подставляя (2.126) в (2.125), получим еще одно полезное выражение для производной от механической энергии вдоль траектории:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\rho v_0^2}{2} \right) = -\frac{\rho v_0^2}{2} \operatorname{div} \mathbf{v}_0 - \operatorname{div} \mathbf{v}_0 \cdot \vec{P} + \vec{P} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0 \quad (2.129)$$

В дальнейшем часто бывает удобно в тензоре плотности потока импульса или, иначе говоря, в тензоре напряжений, выделить сугубо неравновесную часть $\vec{\Pi}$ - тензор вязких напряжений и гидростатическую часть $p\vec{U}$:

$$\vec{P} = p\vec{U} + \vec{\Pi}$$

где p - гидростатическое давление, $p = (P_{xx} + P_{yy} + P_{zz})/3$, \vec{U} - единичный тензор. Замечая, что (δ_{ij} - символ Кронекера)

$$\vec{U} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0 = \sum_{ij} \delta_{ij} \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} = \sum_i \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_i} = \operatorname{div} \mathbf{v}_0 \quad (2.130)$$

легко получить, что

$$\vec{P} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0 = \vec{\Pi} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0 + p \operatorname{div} \mathbf{v}_0 \quad (2.131)$$

2.4.8. Закон сохранения энергии.

Если через \mathbf{j}_e обозначить плотность потока энергии с учетом ее конвективного переноса, то уравнение баланса для плотности энергии газа в лабораторной системе координат можно записать в виде:

$$\frac{\partial e}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{j}_e \quad (2.132)$$

Добавляя к левой и правой части (2.132) величину $\mathbf{v}_0 \nabla e$ и используя соотношение $\operatorname{div} e \mathbf{v}_0 = e \operatorname{div} \mathbf{v}_0 + \mathbf{v}_0 \nabla e$, получим выражение для производной от плотности энергии e вдоль траектории

$$\frac{de}{dt} = -\operatorname{div}(\mathbf{j}_e - e \mathbf{v}_0) - e \operatorname{div} \mathbf{v}_0 \quad (2.133)$$

Вычитая (2.129) из (2.133), легко получить уравнение баланса внутренней энергии u :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(e - \frac{\rho v_0^2}{2} \right) &\equiv \frac{du}{dt} = -\operatorname{div}(\mathbf{j}_e - e \mathbf{v}_0) - e \operatorname{div} \mathbf{v}_0 + \\ &+ \frac{\rho v_0^2}{2} \operatorname{div} \mathbf{v}_0 + \operatorname{div} \mathbf{v}_0 \cdot \vec{P} - \vec{P} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0 = \\ &= -\operatorname{div}(\mathbf{j}_e - e \mathbf{v}_0 - \mathbf{v}_0 \cdot \vec{P}) - u \operatorname{div} \mathbf{v}_0 - \vec{P} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0 \end{aligned}$$

Введем плотность потока тепла

$$\mathbf{j}_q = \mathbf{j}_e - e \mathbf{v}_0 - \mathbf{v}_0 \cdot \vec{P} = \mathbf{j}_e - h \mathbf{v}_0 - \mathbf{v}_0 \cdot \vec{\Pi} \quad (2.134)$$

тогда полную производную от внутренней энергии можно переписать в виде:

$$\begin{aligned}\frac{du}{dt} &= -\operatorname{div} \mathbf{j}_q - u \operatorname{div} \mathbf{v}_0 - \vec{P} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0 = \\ &= -\operatorname{div} \mathbf{j}_q - h \operatorname{div} \mathbf{v}_0 - \vec{\Pi} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0, \quad h = u + p\end{aligned}\quad (2.135)$$

а для частной производной будем иметь

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\operatorname{div}(\mathbf{j}_q + u\mathbf{v}_0) - \vec{P} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0 \quad (2.136)$$

Уравнение (2.136) - это уравнение баланса внутренней энергии. Здесь плотность потока тепла \mathbf{j}_q представляет собой неконвективную плотность потока внутренней энергии;

$(\mathbf{j}_q + u\mathbf{v}_0)$ - полная плотность потока внутренней энергии;

$\vec{P} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0$ - это член, описывающий обмен между механической и внутренней энергиями.

На основе (2.135), учитывая, что $u = 3nkT/2$, получим необходимую нам для вычисления производной от энтропии производную от температуры:

$$\begin{aligned}\frac{du}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(\frac{3}{2} nkT \right) = \frac{3}{2} kT \frac{dn}{dt} + \frac{3}{2} kn \frac{dT}{dt} = -\frac{3}{2} nkT \operatorname{div} \mathbf{v}_0 - \\ &- \frac{3}{2} kT \operatorname{div}(\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2) + \frac{3}{2} kn \frac{dT}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{j}_q - h \operatorname{div} \mathbf{v}_0 - \vec{\Pi} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0\end{aligned}$$

С учетом закона сохранения числа частиц искомая производная от температуры запишется следующим образом:

$$\frac{3}{2} kn \frac{dT}{dt} = \frac{3}{2} nkT \operatorname{div} \mathbf{v}_0 + \frac{3}{2} kT \operatorname{div}(\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2) - \operatorname{div} \mathbf{j}_q - h \operatorname{div} \mathbf{v}_0 - \vec{\Pi} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0$$

Разделив это уравнение на kT , получим

$$\frac{3}{2} \frac{n}{T} \frac{dT}{dt} = \frac{3}{2} n \operatorname{div} \mathbf{v}_0 + \frac{3}{2} \operatorname{div}(\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2) - \frac{1}{kT} \operatorname{div} \mathbf{j}_q - \frac{5}{2} n \operatorname{div} \mathbf{v}_0 - \frac{1}{kT} \vec{\Pi} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0 \quad (2.137)$$

2.4.9. Плотность потока и производство энтропии.

Благодаря законам сохранения числа частиц, импульса и энергии, найдены все необходимые полные производные по времени от плотностей числа частиц, компонентов и температуры. Это позволяет рассчитать полную производную по времени от энтропии и приравнять эту производную к выражению, полученному на основе рассмотрения уравнения баланса энтропии единицы объема.

Таким образом, основываясь на (2.115), (2.116), (2.137)и, с другой стороны, используя (2.106), (2.107), легкополучить:

$$\begin{aligned}
\frac{ds}{dt} &= \left(\frac{3}{2} - \alpha_1\right) \frac{dn_1}{dt} + \left(\frac{3}{2} - \alpha_2\right) \frac{dn_2}{dt} + \frac{3}{2} \frac{n}{T} \frac{dT}{dt} = \\
&= -\left(\frac{3}{2} - \alpha_1\right) n_1 \operatorname{div} \mathbf{v}_0 - \left(\frac{3}{2} - \alpha_1\right) \operatorname{div} \mathbf{j}_1 - \left(\frac{3}{2} - \alpha_2\right) n_2 \operatorname{div} \mathbf{v}_0 - \left(\frac{3}{2} - \alpha_2\right) \operatorname{div} \mathbf{j}_2 + \\
&+ \frac{3}{2} n \operatorname{div} \mathbf{v}_0 + \frac{3}{2} \operatorname{div}(\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2) - \frac{1}{kT} \operatorname{div} \mathbf{j}_q - \frac{5}{2} n \operatorname{div} \mathbf{v}_0 - \frac{1}{kT} \tilde{\Pi} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0 = \\
&= -\operatorname{div} \mathbf{j}_s + \sigma - s \operatorname{div} \mathbf{v}_0 = -\operatorname{div} \mathbf{j}_s + \sigma - \frac{5}{2} n \operatorname{div} \mathbf{v}_0 + n_1 \alpha_1 \operatorname{div} \mathbf{v}_0 + n_2 \alpha_2 \operatorname{div} \mathbf{v}_0
\end{aligned}$$

Если провести очевидные сокращения, то будем иметь:

$$-\operatorname{div} \mathbf{j}_s + \sigma = \alpha_1 \operatorname{div} \mathbf{j}_1 + \alpha_2 \operatorname{div} \mathbf{j}_2 - \frac{1}{kT} \operatorname{div} \mathbf{j}_q - \frac{1}{kT} \tilde{\Pi} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0$$

Чтобы выяснить, какие члены (2.138) относятся кпроизводству энтропии σ , а что является вектором плотности потока энтропии, необходимо выделить члены с div безмножителей, тогда

$$\begin{aligned}
-\operatorname{div} \mathbf{j}_s + \sigma &= \operatorname{div}(\alpha_1 \mathbf{j}_1 + \alpha_2 \mathbf{j}_2) - \mathbf{j}_1 \nabla \alpha_1 - \mathbf{j}_2 \nabla \alpha_2 - \\
&-\operatorname{div} \left(\frac{\mathbf{j}_q}{kT} \right) + \mathbf{j}_q \nabla \left(\frac{1}{kT} \right) - \frac{1}{kT} \tilde{\Pi} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0
\end{aligned} \tag{2.139}$$

Таким образом, плотность потока энтропии и производствoenтропии разделились очевидным образом:

$$\mathbf{j}_s = -\alpha_1 \mathbf{j}_1 - \alpha_2 \mathbf{j}_2 + \mathbf{j}_1 / kT \tag{2.140}$$

$$\sigma = -\mathbf{j}_1 \nabla \alpha_1 - \mathbf{j}_2 \nabla \alpha_2 - \operatorname{div} \left(\frac{\mathbf{j}_q}{kT} \right) + \mathbf{j}_q \frac{\nabla T}{kT^2} - \frac{1}{kT} \tilde{\Pi} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}_0 \tag{2.141}$$

Производство энтропии оказалось равным сумме произведений потоков на градиенты величин, вызывающих неравновесность. Мывидели, что условием равновесия двух подсистем являетсяравенство логарифмов средней доли занятых состояний α_k , равенство температур и равенство скоростей. Как видно из(2.141), именно градиенты этих величин и вызывают производствoenтропии.

Поток импульса через границу элемента объема (при этомрассматриваются не два соседних элемента, а единственныйэлемент) приводит к изменению скорости элемента как целого, аэто не меняет значение энтропии, поэтому в выражение плотности потока энтропии не входит тензор давлений.

Возвращаясь к (2.141), заметим, что логарифм средней доли занятых состояний является функцией температуры. Чтобы найти поток, сопряженный ∇T , с учетом зависимости от температуры, которая содержится в $\alpha_k(T)$, выразим $\nabla \alpha_k$ через ∇T :

$$\alpha_k = \ln \left[\frac{pc_k}{kT} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_k kT} \right)^{\frac{3}{2}} \right], \quad c_k = \frac{n_k}{n_1 + n_2}, \quad n_k = \frac{pc_k}{kT},$$

$$\nabla \alpha_k = (\nabla \alpha_k)_T + \left(\frac{\partial \alpha_k}{\partial T} \right)_{p,c_k} \nabla T = (\nabla \alpha_k)_T - \frac{5}{2T} \nabla T$$

Подставляя это выражение в σ , получим

$$\sigma = -\mathbf{j}_1 \nabla \alpha_1 - \mathbf{j}_2 \nabla \alpha_2 - \mathbf{j}_q \frac{\nabla T}{kT^2} = -\mathbf{j}_1 (\nabla \alpha_1)_T - \mathbf{j}_2 (\nabla \alpha_2)_T +$$

$$+ \mathbf{j}_1 \frac{5}{2} \frac{\nabla T}{T} + \mathbf{j}_2 \frac{5}{2} \frac{\nabla T}{T} - \mathbf{j}_q \frac{\nabla T}{kT^2} = -\mathbf{j}_1 (\nabla \alpha_1)_T - \mathbf{j}_2 (\nabla \alpha_2)_T - \mathbf{j}'_q \frac{\nabla T}{kT^2}$$

Здесь плотность потока тепла \mathbf{j}'_q ; q , сопряженного ∇T , учитывает диффузионный перенос тепла:

$$\mathbf{j}'_q = \mathbf{j}_q - \frac{5}{2} kT (\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2)$$

В случае малых скоростей, когда можно провести линеаризацию и пренебречь $\mathbf{v}_0 \cdot \vec{\Pi}$ в (2.134) имеем:

$$\mathbf{j}'_q = \mathbf{j}_q - \frac{h}{n} (\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2) = \mathbf{j}_e - h \mathbf{v}_0 - \frac{h}{n} (\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2) = \mathbf{j}_e - h \mathbf{v}_0 -$$

$$- \frac{h}{n} \mathbf{u}_1 n_1 - \frac{h}{n} \mathbf{u}_2 n_2 + \frac{h}{n} n_1 \mathbf{v}_0 + \frac{h}{n} n_2 \mathbf{v}_0 = \mathbf{j}_e - h \mathbf{w}$$
(2.142)

где $\mathbf{w} = c_1 \mathbf{u}_1 + c_2 \mathbf{u}_2$ - средняя числовая скорость смеси.

Таким образом, производство энтропии σ можно переписать в виде:

$$\sigma = -\mathbf{j}_1 (\nabla \alpha_1)_T - \mathbf{j}_2 (\nabla \alpha_2)_T - \mathbf{j}'_2 \frac{\nabla T}{kT^2} - \frac{1}{kT} \vec{\Pi} : \text{Grad } \mathbf{v}_0$$
(2.143)

В выражении (2.143) надо учесть, что потоки диффузии \mathbf{j}_1 , \mathbf{j}_2 не являются независимыми, и перейти от логарифма средней доли занятых состояний к величинам, обычно применяемым экспериментаторами - p , c_k , T :

$$\mathbf{j}_k = n_k (\mathbf{u}_k - \mathbf{v}_0), \quad \mathbf{j}_1 m_1 = -\mathbf{j}_2 m_2$$

$$\begin{aligned}
(\nabla \alpha_1)_T &= \nabla_T \left\{ \ln \left[\frac{pc_1}{kT} \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m_1 kT} \right)^{3/2} \right] \right\} = \frac{\nabla p}{p} + \frac{\nabla c_1}{c_1} \\
(\nabla \alpha_2)_T &= \frac{\nabla p}{p} + \frac{\nabla c_2}{c_2} = \frac{\nabla p}{p} - \frac{\nabla c_1}{1-c_1}, \quad c_1 + c_2 = 1 \\
\sigma &= -\mathbf{j}_1 (\nabla \alpha_1)_T - \mathbf{j}_2 (\nabla \alpha_2)_T = -\mathbf{j}_1 \left(\frac{\nabla p}{p} + \frac{\nabla c_1}{c_1} - \frac{m_1}{m_2} \frac{\nabla p}{p} + \frac{m_1}{m_2} \frac{\nabla c_1}{c_2} \right) = \\
&= -\mathbf{j}_1 \left(\frac{m_2 - m_1}{m_2} \frac{\nabla p}{p} + \frac{\nabla c_1}{c_1 c_2} \frac{m_2 c_2 + m_1 c_1}{m_2} \right)
\end{aligned}$$

Проведем симметризацию по индексам $1 \rightarrow; \leftarrow 2$

$$\begin{aligned}
\mathbf{j}_1 &= n_1 (\mathbf{u}_1 - \mathbf{v}_1) = n_1 \mathbf{u}_1 - \frac{n_1 (\rho_1 \mathbf{u}_1 + \rho_2 \mathbf{u}_2)}{\rho_1 + \rho_2} = \frac{n_1 n_2 m_2}{\rho} (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) \\
\sigma &= -\frac{n_1 n_2}{\rho} (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) \left[(m_2 - m_1) \frac{\nabla p}{p} + \nabla c_1 \frac{m_1 c_1 + m_2 c_2}{c_1 c_2} \right] = \\
&= -nc_1 c_2 (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) \left[\frac{m_2 - m_1}{m_1 c_1 + m_2 c_2} \frac{\nabla p}{p} + \frac{\nabla c_1}{c_1 c_2} \right]
\end{aligned} \tag{2.144}$$

Величину $\alpha_p = \frac{m_2 - m_1}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$ называют **постоянной бародиффузии**.

Производство энтропии (2.143) приобретает вид:

$$\sigma = -nc_1 c_2 (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) \left[\frac{\nabla c_1}{c_1 c_2} + \alpha_p \frac{\nabla p}{p} \right] - \frac{\mathbf{j}'_q}{kT^2} \nabla T - \frac{1}{kT} \vec{\Pi} : \text{Grad } \mathbf{v}_0 \tag{2.145}$$

2.4.10. Сдвиговая и объемная вязкость.

Рассмотрим более подробно последний член выражения (2.145), связанный с вязкими явлениями. При выделении из полного тензора плотности потока импульса \vec{P} единичного тензора $p\vec{U}$, вообще говоря, получается тензор $\vec{\Pi}$ с ненулевыми диагональными компонентами $\Pi_{xx}, \Pi_{yy}, \Pi_{zz}$. Иными словами, при переходе от равновесного состояния, когда $\vec{P} = p\vec{U}$ к неравновесному, могут возникать добавки (возмущения) как внедиагональных, так и в диагональных компонентах тензора напряжений. Неравновесные явления, вызывающие возмущения диагональных и недиагональных компонентов тензора напряжений, имеют различную природу и характеризуются величинами различной тензорной размерности. Для разделения этих эффектов разобъем вязкий симметричный тензор давлений и тензор $\text{Grad } \mathbf{v}_0$ на две части:

$$\vec{\Pi} = \Pi \vec{U} + \overset{0}{\vec{\Pi}} \quad (2.146)$$

$$\text{Grad } \mathbf{v}_0 = (\text{div } \mathbf{v}_0) \vec{U} / 3 + \text{Grad } \overset{0}{\mathbf{v}}_0 \quad (2.147)$$

где скаляр

$$\Pi = \frac{\vec{\Pi} : \vec{U}}{3} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \Pi_{ii}$$

то есть, равен 1/3 следа вязкого тензора давлений.

Аналогично $\text{div } \mathbf{v}_0$ есть след $\text{Grad } \mathbf{v}_0$. Очевидно, что тензоры $\overset{0}{\vec{\Pi}}$ и $\text{Grad } \overset{0}{\mathbf{v}}_0$ обладают нулевым следом. Вследствие этого скалярное произведение $\vec{\Pi} : \text{Grad } \mathbf{v}_0$ можно переписать следующим образом:

$$\vec{\Pi} : \text{Grad } \mathbf{v}_0 = \Pi \text{div } \mathbf{v}_0 + \vec{\Pi} : \text{Grad } \overset{0}{\mathbf{v}}_0 \quad (2.148)$$

так как скалярное произведение единичного тензора на произвольный тензор того же ранга дает его след.

В дальнейшем нам будет необходимо связывать тензоры $\overset{0}{\vec{\Pi}}$ и $\text{Grad } \overset{0}{\mathbf{v}}_0$ линейной зависимостью, но такой связи мешает то, что $\overset{0}{\vec{\Pi}}$ - симметричный тензор, а $\text{Grad } \overset{0}{\mathbf{v}}_0$ - произвольный тензор. Чтобы избежать этой трудности, разобьем тензор $\text{Grad } \overset{0}{\mathbf{v}}_0$ на симметричную и антисимметричную части:

$$\text{Grad } \overset{0}{\mathbf{v}}_0 = \left(\text{Grad } \overset{0}{\mathbf{v}}_0 \right)^s + \left(\text{Grad } \overset{0}{\mathbf{v}}_0 \right)^a \quad (2.149)$$

причем

$$\left(\text{Grad } \overset{0}{\mathbf{v}}_0 \right)^s_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} + \frac{\partial v_{0j}}{\partial x_i} \right) - \frac{1}{3} \delta_{ij} \sum_i \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \quad (2.150)$$

$$\left(\text{Grad } \overset{0}{\mathbf{v}}_0 \right)^a_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} - \frac{\partial v_{0j}}{\partial x_i} \right) \quad (2.151)$$

Первая часть (2.150) симметризует недиагональные члены, вторая - зануляет след. Диагональный член (2.151) равен нулю, а сумма (2.150) и (2.151), очевидно, дает $\text{Grad } \overset{0}{\mathbf{v}}_0$.

Так как скалярное произведение симметричного тензора на антисимметричный равно 0, то для производства энтропии, обусловленного вязкими явлениями, получим (используя (2.149)):

$$\sigma = -\frac{1}{kT} \vec{\Pi} : \text{Grad } \mathbf{v}_0 = -\frac{1}{kT} \overset{0}{\vec{\Pi}} : \left(\text{Grad } \mathbf{v}_0 \right)^s - \frac{\Pi}{kT} \text{div } \mathbf{v}_0 \quad (2.152)$$

Полный вклад вязких явлений в производство энтропии оказывается разделенным на две части. Первая часть описывает **сдвиговую вязкость**.

Вторая часть - $\frac{\Pi}{kT} \text{div } \mathbf{v}_0$, связана со скоростью изменения удельного объема и обусловлена наличием **объемной вязкости**.

Таким образом, плотность производства энтропии в бинарной неравновесной смеси газов можно записать в следующем виде:

$$\sigma = -n(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) \left[\nabla c_1 + \alpha_p c_1 c_2 \frac{\nabla p}{p} \right] - \mathbf{j}'_q \frac{\nabla T}{kT^2} - \frac{1}{kT} \overset{0}{\vec{\Pi}} : \left(\text{Grad } \mathbf{v}_0 \right)^s - \frac{\Pi}{kT} \text{div } \mathbf{v}_0 \quad (2.153)$$

Введем универсальное обозначение X для пространственных производных от величин, характеризующих условия равновесия. Эти производные принято называть **термодинамическими силами**. Они выводят статистическую систему из равновесного состояния.

Если в каждом члене (2.153) выделить термодинамическую силу, то оставшаяся часть будет иметь смысл какого-либо потока - диффузионного, теплового, импульсного - которые принято называть **термодинамическими потоками**. Разбиение каждого слагаемого (2.153) на сомножители - термодинамические силы и термодинамические потоки - не является однозначным. Например, множитель n в первом члене (2.153) можно отнести либо к силе, либо к потоку. Однако произведение силы на сопряженный ей поток должно строго давать соответствующий вклад в производство энтропии. Обозначим в качестве термодинамических сил следующие величины:

$$\begin{aligned} \mathbf{X}_D &= -\nabla c_1 - \alpha_p c_1 c_2 \frac{\nabla p}{p}, & \mathbf{X}_q &= -\frac{\nabla T}{kT^2}, \\ \vec{X}_\Pi &= -\frac{\left(\text{Grad } \mathbf{v}_0 \right)^s}{kT}, & X_\Pi &= -\frac{\text{div } \mathbf{v}_0}{kT} \end{aligned} \quad (2.154)$$

В этом случае плотность производства энтропии будет иметь вид суммы произведений термодинамических сил на сопряженные им потоки:

$$\sigma = n(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) \mathbf{X}_D + \mathbf{j}'_q \mathbf{X}_q + \overset{0}{\vec{\Pi}} : \vec{X}_\Pi + \Pi X_\Pi \quad (2.155)$$

2.4.11. Феноменологические уравнения для потоков.

Далее в термодинамике необратимых процессов учитывают открытые в опыте законы, согласно которым термодинамические потоки $n(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) \cdot \mathbf{j}_q; ', \overset{0}{\Pi}$, Π являются линейными функциями термодинамических сил $\mathbf{X}_D, \nabla T/kT^2, \left(\overset{0}{\text{Grad}} \mathbf{v}_0 \right)^s / kT, \text{div } \mathbf{v}_0 / kT$. При этом каждая термодинамическая сила, вообще говоря, вызывает не только сопряженный ей поток, но и другие потоки. Такое перекрестное влияние ограничивается только свойствами симметрии. Например, для изотропной среды (то есть среды, свойства которой в равновесном состоянии одинаковы во всех направлениях) потоки и термодинамические силы различной тензорной размерности не могут быть связаны друг с другом. Причины перекрестного влияния термодинамических сил станут более ясными при кинетическом рассмотрении соответствующих потоков. Немного забегаю вперед, попытаемся понять суть такого влияния.

Созданный в газе градиент (например, ∇T) вызывает некоторое отклонение функции распределения по скоростям от максвелловской, что приводит к появлению теплового потока (соответствующее интегрирование возмущенной функции дает ненулевой вклад). Но при этом никто специально не создает условий, чтобы разность скоростей $(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)$ в возмущенном таким образом газе обращалась в 0. И эта разность средних скоростей действительно возникает как некоторое сопровождение потока тепла. Аналогичным образом возникают и другие перекрестные явления.

Поэтому на основе выражения для плотности производства энтропии (2.155) можно записать следующие феноменологические уравнения для потоков:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_q; ' &= L_{qq} \mathbf{X}_q + L_{qD} \mathbf{X}_D \\ n(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) &= L_{Dq} \mathbf{X}_q + L_{DD} \mathbf{X}_D \\ \overset{0}{\Pi} &= L_{\Pi} \vec{X}_{\Pi} \\ \Pi &= L X_{\Pi} \end{aligned} \quad (2.156)$$

Коэффициенты пропорциональности в линейных связях термодинамических сил и потоков $L_{qq}, L_{qD}, L_{Dq}, L_{DD}, L_{\Pi}, L$ носят название **кинетических коэффициентов**.

Так как определение потоков и сил имеет некоторый произвол, то и кинетические коэффициенты определяются неоднозначно. Однако, нельзя

любой коэффициент пропорциональности между $\nabla T, \nabla \mathbf{v}_0$ или ∇c_1 и каким-либо потоком считать кинетическим коэффициентом. Условием применимости общих закономерностей термодинамики необратимых (неравновесных) процессов является такой выбор термодинамических сил и потоков, при котором произведение силы на сопряженный поток давало бы в точности выражение для какого-либо слагаемого в формуле производства энтропии.

Опытные законы типа выражений (2.156) были открыты раньше установления общих закономерностей неравновесной термодинамики. Поэтому в научной литературе вместо кинетических коэффициентов $L_{qq}, L_{qD}, L_{Dq}, L_{DD}, L_{\Pi}, L$ чаще встречаются коэффициенты теплопроводности κ , термической диффузии D_T , взаимной диффузии D_{12} , вязкости η и объемной вязкости ξ , которые вводятся в соответствии со следующими соотношениями, в которых мы пренебрегаем бародиффузией:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}'_1 &= -\kappa \nabla T + pk_T(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) = -\kappa \nabla T - \frac{pk_T D_T}{T c_1 c_2} \nabla T - \frac{pk_T D_{12}}{c_1 c_2} \nabla c_1, \\ (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) &= -\frac{D_T}{c_1 c_2} \frac{\nabla T}{T} - \frac{D_{12}}{c_1 c_2} \nabla c_1, \\ \overset{0}{\Pi} &= -2\eta \left(\overset{0}{\text{Grad}} \mathbf{v}_0 \right)^s \\ \Pi &= -\xi \text{div } \mathbf{v}_0 \end{aligned} \quad (2.157)$$

где $k_T = \frac{D_T}{D_{12}}$ - термодиффузионное отношение.

Из выражений (2.157) и (2.156) легко получить связь обобщенных кинетических коэффициентов локальной неравновесной термодинамики с введенными ранее коэффициентами $\kappa, D_T, D_{12}, \eta, \xi$:

$$\begin{aligned} L_{qq} &= \kappa k T^2, \quad L_{Dq} = L_{qD} = \frac{p D_T}{c_1 c_2}, \\ L_{\Pi} &= 2k T \eta, \quad L = k T \xi, \quad L_{DD} = \frac{n D_{12}}{c_1 c_2} \end{aligned} \quad (2.158)$$

2.4.12. Условия, накладываемые на кинетические коэффициенты требованием неотрицательности производства энтропии.

Вследствие того, что производство энтропии не может быть меньше нуля, $\sigma \geq 0$, на кинетические коэффициенты накладываются некоторые

ограничения. Чтобы выяснить их суть, запишем производство энтропии в виде, получаемом подстановкой (2.156) в (2.155):

$$\sigma = L_{qq} X_q^2 + L_{qD} \mathbf{X}_D \mathbf{X}_q + L_{Dq} \mathbf{X}_D \mathbf{X}_q + L_{DD} X_D^2 + L_{\Pi} \bar{X}_{\Pi}^2 + L X_{\Pi}^2 \quad (2.159)$$

Если действует только одна сила, а остальные равны 0, то в (2.159) остается только одно слагаемое с квадратом действующей силы, поэтому требование $\sigma \geq 0$ приводит к тому, что L_{qq} , L_{DD} , L_{Π} , L должны быть строго положительны. Если одновременно действуют силы со взаимным влиянием не только напряженные им потоки, то должна быть положительна следующая квадратичная форма:

$$L_{qq} X_q^2 + (L_{qD} + L_{Dq}) \mathbf{X}_D \mathbf{X}_q + L_{DD} X_D^2 \geq 0 \quad (2.160)$$

Введем обозначения:

$$\mathbf{Y}_q = \sqrt{L_{qq}} \mathbf{X}_q, \quad \mathbf{Y}_D = \sqrt{L_{DD}} \mathbf{X}_D$$

тогда (2.160) переписывается в виде

$$Y_q^2 + \frac{L_{qD} + L_{Dq}}{\sqrt{L_{qq} L_{DD}}} \mathbf{Y}_q \mathbf{Y}_D + Y_D^2 \geq 0 \quad (2.161)$$

Учитывая, что \mathbf{Y}_q и \mathbf{Y}_D могут независимо принимать любые значения, легко понять, что выражение (2.161) для случая параллельных векторов \mathbf{Y}_q и \mathbf{Y}_D представляет собой стандартную квадратичную форму. Условие ее неотрицательности состоит в том, что коэффициент формы удовлетворяет соотношению

$$\frac{L_{qD} + L_{Dq}}{\sqrt{L_{qq} L_{DD}}} \leq 2 \quad (2.162)$$

или при $L_{qD} = L_{Dq}$

$$|L_{qD}| \leq \sqrt{L_{qq} L_{DD}}$$

Таким образом, модуль перекрестного коэффициента ограничен средним геометрическим от значений диагональных коэффициентов.

2.4.13. Соотношения взаимности Онзагера.

Если равновесная энтропия определяется только числом частиц и суммарной кинетической энергией хаотического движения атомов, приходящейся на одну частицу, и не зависит от деталей столкновений, то производство энтропии, определяющее скорости выравнивания температуры и концентрации, очевидно, должно определяться деталями столкновений частиц: их тепловыми скоростями, длиной свободного пробега и

другими характеристиками атомов и молекул. При этом следует помнить, что столкновения частиц подчиняются уравнениям движения Ньютона при классическом подходе или Шредингера - при квантовом механическом описании. Оба эти вида уравнений движения обладают инвариантностью по отношению к смене знака времени.

Для примера рассмотрим уравнение Ньютона для одномерного движения частицы при силе $F_x = \text{const}$:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{F_x}{m}$$

Решение этого уравнения, удовлетворяющее условию $x(t=0) = x_0$, $dx/dt|_{t=0} = v_x(t=0) = v_{x0}$, имеет вид:

$$x(t) = \frac{F_x}{m} \frac{t^2}{2} + v_{x0} t + x_0$$

При $t=t_k$

$$v_{xk} = v_x(t_k) = v_{x0} + \frac{F_x}{m} t_k,$$

$$x_k = x(t_k) = \frac{F_x}{m} \frac{t_k^2}{2} + v_{x0} t_k + x_0$$

Найдем теперь траекторию движения этой частицы в том же силовом поле, но в другой системе отсчета времени $t' = -t + t_k$. Уравнение движения в этой новой системе ($x'(t')$ - траектория в системе отсчета времени t') имеет вид:

$$\frac{d^2 x'}{dt'^2} = \frac{F_x}{m}$$

Будем искать решение этого уравнения с начальными условиями $x'(t'=0) = x_k$, $v'_{x'}(t'=0) = -v_{xk}$, т.е. вместе с обращением знака времени ($dt' = -dt$) в начальном условии изменяется знак скорости. Тогда решение последнего уравнения имеет вид:

$$x'(t') = \frac{F_x}{m} \frac{t'^2}{2} - v_{xk} t' + x_k$$

или, подставляя $t' = -t + t_k$, $v_{xk} = v_x(t_k)$, $x_k = x(t_k)$, получим

$$\begin{aligned} x'(t) &= \frac{F_x}{m} \frac{t_k^2}{2} - \frac{F_x t_k t}{m} + \frac{F_x}{2m} t^2 - v_{x0} t_k - \frac{F_x}{m} t_k^2 + v_{x0} t + \frac{F_x}{m} t_k t + \\ &+ \frac{F_x}{m} \frac{t_k^2}{2} + v_{x0} t_k + x_0 = \frac{F_x}{2m} t^2 + v_{x0} t + x_0 \end{aligned}$$

Сравнивая $x(t)$ и $x'(t)$ видим, что после обращения времени заменой знака скорости, траектории при прямом и обратном ходе времени совпадают. Это свойство и называют инвариантностью по отношению к смене знака времени. Такой обратимостью во времени обладают далеко не все уравнения. Например, рассмотрим уравнение диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{12} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.163)$$

с начальным условием $c(t=0, x) = c_0(x)$.

В обращенной системе отсчета $t' = -t$ ($t_k = 0$) начальное условие $c'(t'=0, x) = c_0(x)$ остается без изменения, а уравнение (2.163) будет иметь вид:

$$\frac{\partial c'}{\partial t'} = D_{12} \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2}$$

или, учитывая, что $t' = -t$, получим:

$$\frac{\partial c'}{\partial t} = -D_{12} \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2} \quad (2.164)$$

Для искомой функции $c'(t, x)$ получается другое по сравнению с (2.163) уравнение. Характер решений $c(x, t)$ и $c'(x, t)$ показан на рис.2.5.

Если $c(t, x)$ соответствует расплыванию, рассасыванию порции газообразного вещества, впрыснутой в момент времени t в газовую систему, то функция $c'(t, x)$, наоборот, будет соответствовать стягиванию примеси, распределенной первоначально по пространству более или менее равномерно, в одну точку.

РЕШЕНИЯ ПРЯМОГО И ИНВЕРСНОГО УРАВНЕНИЯ ДИФФУЗИИ

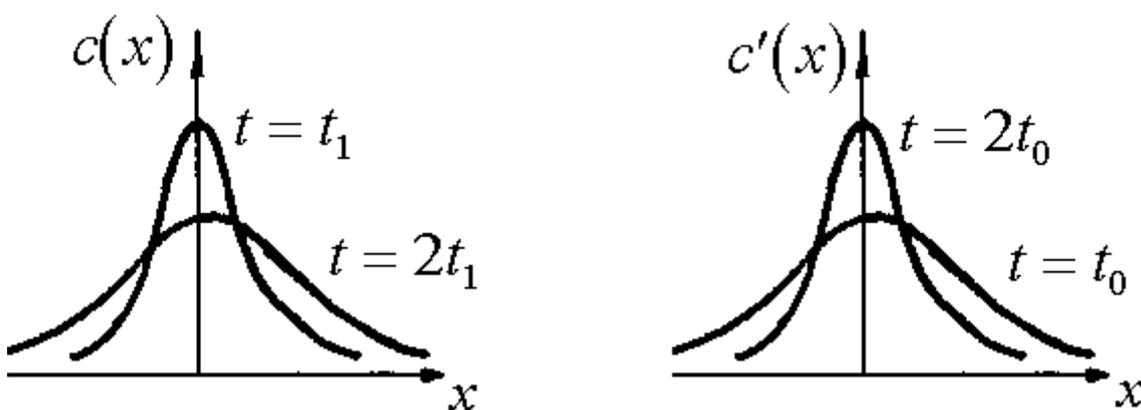


Рис.2.5.

Однако последний из указанных процессов в природе не происходит. С точки зрения теории это соответствует тому, что $c'(t, x)$ не является решением уравнения диффузии. Наличие таких существенно необратимых явлений позволяет выделить прошлое и будущее на оси времени.

Уравнения динамики не обладают таким свойством. Если в какой-либо замкнутой динамической системе повернуть в момент $t=t_k$ все скорости частиц на противоположные, то динамическая система пройдет в обратном порядке все те состояния, которые она проходила в прямом развитии в соответствии с уравнениями движения. Простейший пример, шарик сбросили с высоты h_0 . Если на высоте h шарик попадает на горизонтальную абсолютно упругую стенку, которая меняет его скорость точно на противоположную, то в соответствии с законом Ньютона шарик пройдет все состояния, которые он проходил в прямом развитии событий.

Если в строгих расчетах кинетических коэффициентов проследить за последствиями такой симметрии уравнений динамики относительно смены знака времени, то оказывается, что она приводит к симметричности матриц кинетических коэффициентов. В нашем случае это означает, что $L_{qD} = L_{Dq}$. Это и есть так называемые соотношения Онзагера для перекрестных кинетических коэффициентов.

2.4.14. Система уравнений переноса частиц, импульса и энергии в локальной неравновесной термодинамике.

Возвращаясь теперь к законам сохранения числа частиц, энергии и импульса, следует заметить, что они являются в некоторой степени формальными и бесполезными, так как содержат такие неопределенные величины как плотности диффузионного потока, потоков энергии и импульса. Только подстановка в эти уравнения сохранения феноменологических выражений для потоков делает систему гидродинамических уравнений, описывающих неравновесное поведение сплошных сред, замкнутой.

Выведем сначала **уравнение для концентрации** бинарной смеси c_1 . В качестве исходного возьмем уравнение сохранения числа частиц первого компонента:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -\text{div}(n_1 \mathbf{u}_1)$$

Перейдем к переменной $c_1 = n_1/n$:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = c_1 \frac{\partial n}{\partial t} + n \frac{\partial c_1}{\partial t}$$

Учитывая, что

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\text{div}(n\mathbf{w})$$

получим:

$$\begin{aligned} n \frac{\partial c_1}{\partial t} &= \frac{\partial n_1}{\partial t} - c_1 \frac{\partial n}{\partial t} = -\text{div}(n_1 \mathbf{u}_1) + c_1 \text{div}(n\mathbf{w}) = \\ &= -\text{div}(n_1 \mathbf{u}_1) + \text{div}(c_1 n\mathbf{w}) - n\mathbf{w}\nabla c_1 = \\ &= -\text{div}(n_1 \mathbf{u}_1 - c_1 n_1 \mathbf{u}_1 - c_1 n_2 \mathbf{u}_2) - n\mathbf{w}\nabla c_1 = \\ &= -n\mathbf{w}\nabla c_1 - \text{div}[nc_1 c_2 (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)] \\ \frac{\partial c_1}{\partial t} &= -\mathbf{w}\nabla c_1 - \frac{1}{n} \text{div}[nc_1 c_2 (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)] \end{aligned} \quad (2.165)$$

Подставляя в (2.165) выражение для $(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)$, будем иметь

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -\mathbf{w}\nabla c_1 + \frac{1}{n} \text{div} \left\{ nc_1 c_2 \left[\frac{D_{12}}{c_1 c_2} \nabla c_1 + \alpha_p D_{12} \frac{\nabla p}{p} + \frac{D_T}{c_1 c_2} \frac{\nabla T}{T} \right] \right\} \quad (2.166)$$

Учитывая, что для разреженных газов nD_{12} в изотермической смеси практически не зависит от давления и концентрации, (2.166) можно переписать в виде:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -\mathbf{w}\nabla c_1 + D_{12} \Delta c_1 + D_{12} \text{div} \left(c_1 c_2 \alpha_p \frac{\nabla p}{p} \right) + D_{12} \text{div} \left(k_T \frac{\nabla T}{T} \right) \quad (2.167)$$

где введен так называемый термодиффузионный фактор

$$k_T = \frac{D_T}{D_{12}}$$

который является безразмерной величиной.

Если диффузию наблюдают в замкнутой системе, то быстрая релаксация возможных перепадов давления приводит к тому, что давление перестает зависеть от времени. Последнее обеспечивает равенство нулю среднечисловой скорости ($\mathbf{w}=0$). Тогда для изотермических условий ($\nabla T=0$) уравнение (2.167) дает хорошо известное уравнение диффузии (второй закон Фика):

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_{12} \Delta c_1$$

Для вывода уравнения движения воспользуемся уравнением(2.123), записанном для проекции скорости на ось x :

$$\rho \frac{dv_{0x}}{dt} = -\text{div } \mathbf{P}_x$$

Для произвольной проекции i будем иметь

$$\rho \left(\frac{\partial v_{0i}}{\partial t} + v_{0j} \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} \right) = -\frac{\partial P_{ij}}{\partial x_j}$$

Здесь по повторяющимся индексам идет суммирование от 1 до 3. Учитывая, что

$$P_{ij} = p\delta_{ij} + \Pi\delta_{ij} + \overset{0}{\Pi}_{ij}$$

и подставляя феноменологические выражения для $\overset{0}{\Pi}_{ij}$ и Π , получим:

$$\begin{aligned} \rho \left(\frac{\partial v_{0i}}{\partial t} + v_{0j} \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} \right) = & -\frac{\partial p}{\partial x_j} + \\ & + \frac{\partial}{\partial x_j} \left\{ \eta \left(\frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} + \frac{\partial v_{0j}}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial v_{0l}}{\partial x_l} \right) \right\} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\xi \frac{\partial v_{0l}}{\partial x_l} \right) \end{aligned} \quad (2.168)$$

Если сдвиговая η и объемная ξ вязкости слабо зависят от координат, то уравнение движения в векторном виде запишется следующим образом:

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}_0}{\partial t} + (\mathbf{v}_0 \nabla) \mathbf{v}_0 \right) = -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{v}_0 + \left(\xi + \frac{\eta}{3} \right) \text{grad div } \mathbf{v}_0 \quad (2.169)$$

Это стандартная запись **уравнения Навье-Стокса**.

Для вывода уравнения переноса тепла в бинарной смеси рассмотрим уравнение (2.137), умноженное на $2T/3n$:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{2}{3} T \text{div } \mathbf{v}_0 + \frac{T}{n} \text{div}(\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2) - \text{div}(\mathbf{j}_q) \frac{2}{3kn} - \frac{2}{3kn} \overset{\sim}{\Pi} : \text{Grad } \mathbf{v}_0 \quad (2.170)$$

Далее учтем, что в пренебрежении бародиффузией ($\nabla p/p \ll \nabla T/T$)

$$\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 = nc_1 c_2 \alpha_p (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) = -n \alpha_p D_{12} \nabla c_1 - n \alpha_p D_{12} k_T \frac{\nabla T}{T}$$

Плотность потока тепла по определению есть (см. (2.142, 2.157))

$$\mathbf{j}_q = -\kappa \nabla T + p k_T (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) + \frac{h}{n} (\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2)$$

Подставляя диффузионный поток в \mathbf{j}_q , получим:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_q &= -\kappa \nabla T + \left(\frac{pk_T}{c_1 c_2} + h\alpha_p \right) c_1 c_2 (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) = \\ &= -\kappa \nabla T + \left(\frac{pk_T}{c_1 c_2} + h\alpha_p \right) \left[D_{12} \nabla c_1 + D_{12} k_T \frac{\nabla T}{T} \right] \end{aligned}$$

Полученные выражения для потоков подставим в (2.170), в результате будем иметь:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} &= \frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v}_0 \nabla T = -\frac{2}{3} T \operatorname{div} \mathbf{v}_0 + \frac{T}{n} \operatorname{div} \left[n\alpha_p D_{12} \left(\nabla c_1 + k_T \frac{\nabla T}{T} \right) \right] + \\ &+ \frac{2}{3kn} \operatorname{div}(\kappa \nabla T) + \frac{2}{3kn} \operatorname{div} \left[\left(\frac{pk_T}{c_1 c_2} + h\alpha_p \right) \left(\nabla c_1 + k_T \frac{\nabla T}{T} \right) D_{12} \right] + \quad (2.171) \\ &+ \frac{2}{3kn} \xi (\operatorname{div} \mathbf{v}_0)^2 + \frac{4\eta}{3kn} \left(\operatorname{Grad} \mathbf{v}_0 \right)^s : \left(\operatorname{Grad} \mathbf{v}_0 \right)^s \end{aligned}$$

Если имеем дело с первоначально покоившейся однородной по составу бинарной смесью, то ∇T вызовет некоторую диффузию газов в результате перекрестного термодиффузионного эффекта, однако возникающий при этом градиент концентрации будет возрастать до тех пор, пока разность скоростей, обусловленная ∇T и ∇c , не обратится в 0. Из условия

$$\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2 = -\frac{D_{12}}{c_1 c_2} \nabla c_1 - \frac{D_{12} k_T}{c_1 c_2} \frac{\nabla T}{T} = 0$$

следует, что

$$\nabla c_1 = -k_T \frac{\nabla T}{T}$$

Учитывая этот факт и равенство $\mathbf{v}_0 = 0$, получим классическое уравнение теплопроводности в пренебрежении зависимостью коэффициента теплопроводности от координат:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = (2\kappa/3kn) \Delta T = a \Delta T$$

Здесь $a = \kappa/c_v$ - коэффициент температуропроводности, $c_v = 3nk/2$ - удельная теплоемкость при постоянном объеме.

Таким образом, система уравнений диффузии (2.167), движения (2.168), теплопроводности (2.171) вместе с **уравнением непрерывности**

$$\partial \rho / \partial t = -\operatorname{div}(\rho \mathbf{v}_0) \quad (2.172)$$

и уравнением состояния

$$p = nkT \quad (2.173)$$

(всего 7 уравнений) образуют замкнутую систему уравнений для следующих 7 функций времени и координат: $c_1, v_{0x}, v_{0y}, v_{0z}, p, T, \rho$.

2.4.15. Основные достоинства и недостатки локальной неравновесной термодинамики.

Подведем итоги рассмотрения неравновесного поведения газа на основе локальной термодинамики необратимых процессов.

Установлена общая классификация неравновесных явлений квазиравновесного типа, получено выражение для производства энтропии, которое показывает, что неравновесные явления в этом случае возникают из-за неоднородного распределения по пространству параметров n_i, T, v_0 , определяющих равновесное значение энтропии.

Установлены определенные ограничения на значения кинетических коэффициентов: положительность диагональных и симметрия перекрестных коэффициентов, положительность квадратичных форм.

Получена замкнутая система гидродинамических уравнений переноса числа частиц, импульса и энергии. Хотя локальная неравновесная термодинамика не позволяет установить значения кинетических коэффициентов, но она полезна во многих практических ситуациях. Воспользовавшись известными из опыта значениями кинетических коэффициентов, с помощью уравнений (2.167, 2.168, 2.171, 2.173) можно описать широкий круг явлений теплообмена. При этом следует отметить, что и до настоящего времени с точки зрения термодинамического уровня описания остался нерешенным широкий круг задач переноса.

Большое значение имеет аппарат локальной неравновесной термодинамики и в решениях теоретических задач на кинетическом уровне описания с предсказанием кинетических коэффициентов. В сложных кинетических расчетах, как численных, так и аналитических, сравнительно простые термодинамические соотношения для кинетических коэффициентов служат критерием корректности результатов. Но всегда следует помнить об ограничениях квазиравновесного локального метода описания. Метод можно применять только в случае, если вся область неравновесного газа может быть разбита на квазиравновесные ($r \gg \lambda$) элементы с характерным размером k много меньшим характерных размеров системы или расстояния, на котором n_i, T, v_0 изменяются на свою величину. Нарушение таких условий будет иметь место с ростом разреженности газа. Причем, в некоторых случаях даже при малых числах Kn некоторые из параметров могут значительно изменяться на

расстояниях порядка длины свободного пробега λ , и тогда квазиравновесный метод терпит фиаско. Примером может служить явление **теплового крипа** или **диффузионного скольжения**, когда градиент температуры или концентрации смеси вызывают некоторую скорость газа вдоль трубы.

Еще один недостаток локального метода касается результатов, полученных для смесей. В этом случае данный теоретический подход внутренне противоречив. Выделив элемент объема газа, мы считаем, что в нем наступило равновесие, а энтропия определяется через n_i , T по равновесным формулам. Но в смеси наличие градиентов концентрации приводит к тому, что элемент газа характеризуется различными скоростями компонентов, хотя в равновесии этого быть не должно, и, следовательно, для смесей надо было бы использовать выражение для энтропии, учитывающее неравенство скоростей, которое должно вызывать некоторое отклонение энтропии от равновесного значения. Этого учета по настоящее время не проведено, хотя при сравнении точных кинетических расчетов с результатами локальной неравновесной термодинамики имеется целый ряд противоречий. Нужно однако заметить, что эффект изменения $\Delta S \sim (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)$, связанный не с наличием градиентов в системе, а с наличием неравновесности в данном элементе объема (не равны скорости компонентов) лежит за пределами предположений локальной термодинамики

2.5. Неравновесная термодинамика переноса газов в многофазных системах.

2.5.1. Общая характеристика нелокальных методов.

Все задачи взаимодействия неравновесного газа с конденсированными телами можно разделить на задачи внешнего обтекания тел (самолет в воздухе) и задачи внутреннего течения (газы в трубах).

Как характер явлений переноса, так и методы описания в этих двух ситуациях имеют много общего. Как правило, неравновесные эффекты в ситуации внешнего обтекания имеют аналоги для ситуаций внутреннего течения. Основные особенности неравновесной термодинамики взаимодействия газов с конденсированными телами мы будем рассматривать на задачах внутренних течений. Но саму идеологию применяемых при этом методов можно разобрать, не ограничиваясь типом обтекания.

Рассмотрим газ заданной разреженности и с заданной средней длиной свободного пробега λ . Пусть каким-либо образом в газе созданы неравновесные условия: перепады плотности, температуры и др.

Будем считать, что в этот газ помещено тело произвольного размера. Это может быть перегородка толщиной L с порами радиуса R или тело выпуклой формы размером R . Если $R \ll \lambda$, то в этом случае все поле течения можно разбить на элементы размером $R \ll r \ll \lambda$, внутри каждого из которых газ можно считать квазизамкнутым с определенными значениями параметров n_i , T , \mathbf{u}_0 , которые задают равновесную энтропию $s dV$. При этом надо учесть, что $n_i(\mathbf{r})$, $T(\mathbf{r})$, $\mathbf{u}_0(\mathbf{r})$ неоднородны по пространству, и поэтому возникают требования $r/n_i \cdot dn_i/dx \ll 1$, $r/T \cdot dT/dx \ll 1$, $r/u_x \cdot du_x/dx \ll 1$, где x - любая координата. Они означают, что изменения Δn_i , ΔT , $\Delta \mathbf{u}$ в пределах элемента должны быть много меньше n_i , T , \mathbf{u} .

Нарушение данных условий локальной термодинамики будет происходить по мере разрежения газа, когда сближаются R и λ . При $\lambda/R > 0.01$ уже трудно выделить элемент, размер r которого будет удовлетворять условию $R \ll r \ll \lambda$. В этом режиме ($\lambda/R > 0.01$) начинают сказываться эффекты разреженности, а при $R \ll \lambda$ вообще невозможно говорить о квазизамкнутости элементов объема, так как любой элемент объема (размером менее R) будет пронизываться летящими атомами насквозь, практически без взаимодействия внутри элемента. В этом случае отсутствуют условия для формирования равновесного распределения частиц по энергии внутри выделенного объема.

Не так бросаются в глаза нарушения квазиравновесности элементов объема в тех случаях, когда, несмотря на условие $R \ll \lambda$, возникают области течения с

характерным размером порядка λ , на котором значительно, на свою величину, меняется один из параметров \mathbf{u} , n_i , T .

В таких течениях квазиравновесная локальная методика может дать некорректный результат.

Возникает задача выбора корректного метода термодинамического описания таких ситуаций, в которых локальная неравновесная термодинамика неприменима. В этих случаях используют нелокальную неравновесную термодинамику и для описания взаимодействия газа с телами рассматривают баланс энтропии совместно с законами сохранения числа частиц, энергии и импульса для **макроскопического объема, включающего рассматриваемое тело вместе с областью газа, возмущенного присутствием этого тела**. Границы рассматриваемого объема относят настолько далеко от тела и области возмущения течения газа (где возможны нарушения квазиравновесности), чтобы на границах можно было воспользоваться выражением для плотности потока энтропии, полученном в локальной неравновесной термодинамике.

Однако описанный выше в общих чертах метод не является таким же универсальным, как локальная неравновесная термодинамика. Очевидно, что результаты применения такого метода должны, вообще говоря, зависеть от свойств конденсированных тел, их формы и от неравновесных процессов, которые могут в них протекать.

Чтобы освоить метод, достаточно рассмотреть его применение на некоторых примерах. В качестве такого примера рассмотрим перенос бинарной смеси газов в пористой мембране, встроенной в плоскую непроницаемую бесконечную перегородку.

2.5.2. Постановка задачи переноса бинарной газовой смеси в пористой мембране.

Рассмотрим плоскопараллельную бесконечную непроницаемую перегородку толщиной L , разделяющую бинарную смесь химически инертных газов. В перегородку встроена мембрана, имеющая форму круглого цилиндра радиусом R . Ось симметрии цилиндра совместим с осью z , которая перпендикулярна к пластине (см. рис.2.6). Термин «мембрана» может соответствовать одному каналу, системе капилляров или произвольной пористой среде.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

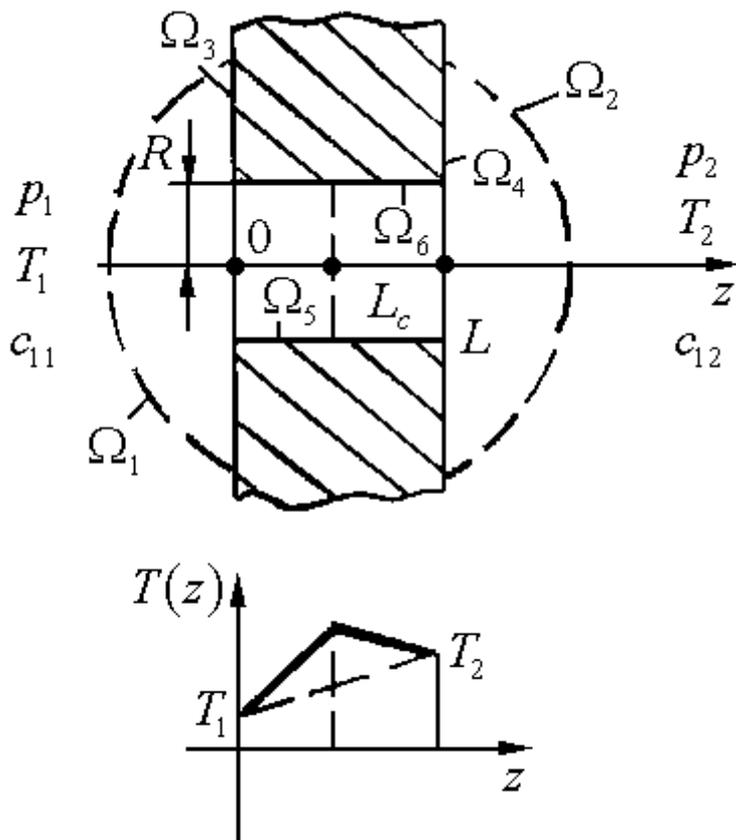


Рис.2.6.

Будем считать, что на достаточно большом расстоянии от мембраны в газовых подсистемах поддерживается равновесное состояние с давлением p_1 , температурой T_1 и молярной концентрацией одного из компонентов c_{11} слева от перегородки и с параметрами p_2 , T_2 , c_{12} - справа от нее. Надо отметить, что ранее эту постановку задачи упрощали предположением **об адиабатичности** (тепловой непроницаемости) боковой поверхности мембраны. Мы снимем это предположение и заменим его более реалистичным для экспериментов на мембранах, а именно, будем полагать, что боковая поверхность мембраны поддерживается при определенной температуре, вообще говоря, являющейся функцией координаты z . Как будет показано далее, такая замена граничных условий приводит к целому ряду дополнительных явлений переноса.

Для упрощения будем полагать, что поверхности перегородок Ω_3 , Ω_4 являются теплонепроницаемыми (очень низкий коэффициент теплопроводности).

Наиболее простой функцией, позволяющей темне менее учесть новые эффекты, является кусочно-линейноераспределение температуры $T(z)$:

на поверхности Ω_5 ($0 < z < L_c = L/2$)

$$T(z) = T_1 + \frac{z}{L_c}(T_c - T_1) \quad (2.174)$$

на поверхности Ω_6 ($L_c < z < L$)

$$T(z) = T_c + \frac{z - L_c}{L - L_c}(T_2 - T_c) \quad (2.175)$$

где T_c - температура центрального сечения перегородки.

2.5.3. Уравнение баланса энтропии в объеме, включающеммембрану.

Рассмотрим баланс энтропии в объеме, ограниченномповерхностями Ω_1 , Ω_3 , Ω_5 , Ω_6 , Ω_4 , Ω_2 (см. рис.2.6). Энтропиявключает энтропию газа и энтропию твердого тела мембраны, ноне включает в себя энтропию непроницаемой перегородки. Запишем уравнение баланса энтропии:

$$\frac{dS}{dt} = \Sigma - \int_{\Omega_1} \mathbf{j}_{s,полн} d\Omega_1 - \int_{\Omega_2} \mathbf{j}_{s,полн} d\Omega_2 - \int_{\Omega_{5,6}} \mathbf{j}_{s,полн} d\Omega_{5,6} \quad (2.176)$$

Здесь источник энтропии Σ обусловлен всеми возможными неравновесными процессами в объеме V . Источник энтропии сконцентрирован, в основном, в области мембраны, а на далекихрасстояниях r от мембраны (вблизи поверхностей Ω_1 , Ω_2)производство энтропии пренебрежимо мало. Действительно, есливеличина плотности потока по мере удаления поверхностипропорциональна r^{-2} , то термодинамическая сила такжеизменяется $\sim r^{-2}$, значит и плотность источника энтропии $\sim X^{-2} \sim r^{-4}$.

В дальнейших расчетах будем пользоваться предположением о малости возмущения равновесного состояния в рассматриваемойсистеме, т.е. будем полагать, что $\Delta T/T$, $\Delta p/p$, $\Delta c_1/c_1 \ll 1$, и, следовательно, средняя скорость любого компонента газа $u_i \ll v_{ti}$ (v_{ti} - тепловая скорость атомов). Будем принимать в расчеттолько слагаемые, пропорциональные первой степени малыхвеличин ΔT , Δp , Δc . Поэтому вкладами механической энергии $\frac{mu^2}{2}$ в температуру и тепловой поток будем пренебрегать. В этомслучае

$$e = \frac{3nkT}{2} + \frac{\rho v_0^2}{2} \approx \frac{3nkT}{2} = u \quad (2.177)$$

$$\mathbf{j}_q = \mathbf{j}_e - e\mathbf{v}_0 - \mathbf{v}_0 \cdot \vec{P} = \mathbf{j}_e - e\mathbf{v}_0 - p\mathbf{v}_0 = \mathbf{j}_e - h\mathbf{v}_0 \quad (2.178)$$

а полная плотность потока энтропии в (2.176) с учетом (2.140) есть:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{s,полн} = & -\alpha_1 \mathbf{j}_1 - \alpha_2 \mathbf{j}_2 + \frac{\mathbf{j}_q}{kT} + \mathbf{v}_0 s = -\alpha_1 n_1 \mathbf{u}_1 + \alpha_1 n_1 \mathbf{v}_0 - \alpha_2 n_2 \mathbf{u}_2 + \\ & + \alpha_2 n_2 \mathbf{v}_0 + \frac{\mathbf{j}_e}{kT} - \frac{5}{2} n \mathbf{v}_0 + s \mathbf{v}_0 = -\alpha_1 n_1 \mathbf{u}_1 - \alpha_2 n_2 \mathbf{u}_2 + \frac{\mathbf{j}_e}{kT} \end{aligned} \quad (2.179)$$

Здесь учли, что $s = \frac{5}{2} n - \alpha_1 n_1 - \alpha_2 n_2$.

Плотность потока энтропии на поверхностях Ω_5 , Ω_6 будем рассчитывать, предполагая, что эти поверхности проходят бесконечно близко к границе фаз, но со стороны твердого тела перегородки. Это важно с точки зрения учета производства энтропии за счет столкновений газовых атомов с поверхностью. Такие столкновения должны происходить внутри рассматриваемого газового объема V и будут давать существенный вклад в производство энтропии. Внутри твердого тела перегородки плотность газовых частиц равна нулю, поэтому

$$\mathbf{j}_{s,полн} = \frac{\mathbf{j}_e}{kT} = \frac{\mathbf{j}_q}{kT} \quad (2.180)$$

2.5.4. Производство энтропии в мембранах с проницаемыми для тепла боковыми стенками.

Подставим (2.179) и (2.180) в (2.176), тогда будем иметь для стационарного случая ($dS/dt=0$) следующее выражение для производства энтропии:

$$\begin{aligned} \Sigma = & \frac{1}{kT_1} \int_{\Omega_1} \mathbf{j}_e d\Omega_1 - \frac{1}{kT_1} (\mu_{11} J_{11} + \mu_{21} J_{21}) + \frac{1}{kT_2} \int_{\Omega_2} \mathbf{j}_e d\Omega_2 + \\ & + \int_{\Omega_5} \frac{\mathbf{j}_e}{T(z)} d\Omega_5 + \int_{\Omega_6} \frac{\mathbf{j}_e}{T(z)} d\Omega_6 - \frac{1}{kT_2} (\mu_{12} J_{12} + \mu_{22} J_{22}) \end{aligned} \quad (2.181)$$

Здесь использованы обозначения:

$$J_{k1} = \int_{\Omega_1} n_k \mathbf{u}_k d\Omega_1, \quad J_{k2} = \int_{\Omega_2} n_k \mathbf{u}_k d\Omega_2 \quad (2.182)$$

где J_{k1} , J_{k2} - число частиц k -того компонента, проходящего через Ω_1 , Ω_2 в единицу времени.

Внутри рассматриваемого объема V отсутствуют источники и стоки полной энергии и числа частиц, поэтому в стационарном случае полный поток энергии и числа частиц через всю поверхность объема V должен обращаться в 0. Поэтому можно записать:

$$\int_{\Omega_1} \mathbf{j}_e d\Omega_1 + \int_{\Omega_2} \mathbf{j}_e d\Omega_2 + \int_{\Omega_5} \mathbf{j}_e d\Omega_5 + \int_{\Omega_6} \mathbf{j}_e d\Omega_6 = 0 \quad (2.183)$$

$$J_{k1} + J_{k2} = 0, \quad J_k = J_{k2} = -J_{k1} \quad (2.184)$$

Первый интеграл (2.183) можно выразить через остальные и подставить это значение в (2.181). Учитывая также (2.184), будем иметь:

$$k\Sigma = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \int_{\Omega_2} \mathbf{j}_e d\Omega_2 + \int_{\Omega_{5,6}} \left(\frac{1}{T(z)} - \frac{1}{T_1} \right) \mathbf{j}_e d\Omega_{5,6} - J_1 k(\alpha_{12} - \alpha_{11}) - J_2 k(\alpha_{22} - \alpha_{21}) \quad (2.185)$$

Производство энтропии в объеме выражается через сумму произведений потоков на термодинамические силы, которые, в основном, имеют вид разности газовых характеристик по обе стороны перегородки.

Преобразуем (2.185) к виду, удобному для анализа экспериментов:

$$\begin{aligned} \alpha_{k2} - \alpha_{k1} &= \left(\frac{\partial \alpha_k}{\partial T} \right)_{p, c_k} \Delta T + \left(\frac{\partial \alpha_k}{\partial p} \right)_{T, c_k} \Delta p + \left(\frac{\partial \alpha_k}{\partial c_k} \right)_{T, p} \Delta c_k = \\ &= -\frac{5}{2T_1} \Delta T + \frac{1}{p_1} \Delta p + \frac{1}{c_k} \Delta c_k \end{aligned} \quad (2.186)$$

$$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} = -\frac{T_2 - T_1}{T_1^2} = -\frac{\Delta T}{T_1^2}, \quad \Delta p = p_2 - p_1, \quad \Delta c_k = c_{k2} - c_{k1} \quad (2.187)$$

Для $0 < z < L_c$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T(z)} - \frac{1}{T_1} &= \frac{1}{T_1 + \frac{z}{L_c}(T_c - T_1)} - \frac{1}{T_1} = \\ &= \frac{1}{T_1 \left(1 + \frac{z}{L_c} \frac{T_c - T_1}{T_1} \right)} - \frac{1}{T_1} = -\frac{z}{L_c} \frac{T_c - T_1}{T_1^2} \end{aligned} \quad (2.188)$$

Для $L_c < z < L$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{T(z)} - \frac{1}{T_1} &= \frac{1}{T_c + \frac{z - L_c}{L - L_c}(T_2 - T_c)} - \frac{1}{T_1} = \\
&= \frac{1}{T_c - T_1 + T_1 + \frac{z - L_c}{L - L_c}(T_2 - T_c)} - \frac{1}{T_1} = \\
&= \frac{1}{T_1 \left(1 + \frac{T_c - T_1}{T_1} + \frac{z - L_c}{L - L_c} \frac{T_2 - T_c}{T_1} \right)} - \frac{1}{T_1} = \\
&= -\frac{T_c - T_1}{T_1^2} - \frac{z - L_c}{L - L_c} \frac{T_2 - T_c}{T_1^2}
\end{aligned} \tag{2.189}$$

2.5.5. Термодинамические силы: вызывающие перенос газа в мембране.

Введем далее следующие обобщенные термодинамические силы:

$$X_q = -\frac{T_2 - T_1}{kT_1^2}; \quad X_Q = -\frac{T_c - \bar{T}}{kT_1^2}; \quad \bar{T} = \frac{T_2 + T_1}{2} \tag{2.190}$$

$$X_p = -\frac{p_2 - p_1}{kT_1}; \quad X_D = -\frac{p_1}{kT_1} \Delta c_1 = -\frac{p_1}{kT_1} (c_{12} - c_{11}) \tag{2.191}$$

Сила $X_Q = 0$, если температура меняется линейно от T_1 до T_2 . Таким образом, X_Q характеризует отклонение $T(z)$ от линейного распределения.

Обратим внимание на то, что

$$\frac{X_q}{2} + X_Q = -\frac{T_2 - T_1 + 2T_c - T_1 - T_2}{2kT_1^2} = -\frac{T_c - T_1}{kT_1^2} \tag{2.192}$$

$$\frac{X_q}{2} - X_Q = -\frac{T_2 - T_1 - 2T_c + T_1 + T_2}{2kT_1^2} = -\frac{T_2 - T_c}{kT_1^2} \tag{2.193}$$

Поэтому для $0 < z < L_c$

$$\frac{1}{kT(z)} - \frac{1}{kT_1} = -\frac{z}{L_c} \frac{T_c - T_1}{kT_1^2} = \frac{z}{L_c} \left(\frac{X_q}{2} + X_Q \right) \tag{2.194}$$

а для $L_c < z < L$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{kT(z)} - \frac{1}{kT_1} &= -\frac{T_c - T_1}{kT_1^2} - \frac{z - L_c}{L - L_c} \frac{T_2 - T_c}{kT_1^2} = \\
&= \frac{X_q}{2} + X_Q + \left(\frac{2z}{L} - 1 \right) \left(\frac{X_q}{2} - X_Q \right) = X_Q \cdot 2 \left(1 - \frac{z}{L} \right) + \frac{z}{L} X_q
\end{aligned} \tag{2.195}$$

$$\alpha_{k2} - \alpha_{k1} = \frac{5}{2} kT_1 X_q - \frac{kT_1}{p_1} X_p \pm \frac{kT_1}{p_1 c_{k1}} X_D = h_k X_q - \frac{X_p}{n_1} \pm \frac{X_D}{n_{k1}} \quad (2.196)$$

Для $k = 1$ в (2.196) надо брать знак "-", а для $k = 2$ - знак "+".

Подставим в производство энтропии (2.185) все разности параметров p , T , c_1 , выраженные через обобщенные термодинамические силы (2.190), (2.191):

$$\begin{aligned} \Sigma = & X_q \int_{\Omega_2} \mathbf{j}_e d\Omega_2 + \int_{\Omega_5} \frac{z}{L_c} \left(\frac{X_q}{2} + X_Q \right) \mathbf{j}_e d\Omega_5 + \int_{\Omega_6} \left(\frac{2(L-z)}{L} X_Q + \frac{z}{L} X_q \right) \mathbf{j}_e d\Omega_6 - \\ & - J_1 \left(h_1 X_q - \frac{X_p}{n_1} - \frac{X_D}{n_{11}} \right) - J_2 \left(h_2 X_q - \frac{X_p}{n_1} - \frac{X_D}{n_{21}} \right) \end{aligned} \quad (2.197)$$

2.5.6. Термодинамические потоки числа частиц и тепла.

Объединяя члены при X_q , X_Q , X_p , X_D , найдем сопряженные этим силам термодинамические потоки:

$$\begin{aligned} \Sigma = & X_q \left(\int_{\Omega_2} \mathbf{j}_e d\Omega_2 + \int_{\Omega_5} \frac{z}{2L_c} \mathbf{j}_e d\Omega_5 + \int_{\Omega_6} \frac{z}{L} \mathbf{j}_e d\Omega_6 - J_1 h_1 - J_2 h_2 \right) + \\ & + X_Q \left(\int_{\Omega_5} \frac{z}{L_c} \mathbf{j}_e d\Omega_5 + \int_{\Omega_6} \frac{2(L-z)}{L} \mathbf{j}_e d\Omega_6 \right) + X_p \frac{1}{\bar{n}} (J_1 + J_2) + X_D \left(\frac{J_1}{\bar{n}_1} - \frac{J_2}{\bar{n}_2} \right) = (2.198) \\ = & X_q J_q + X_Q J_Q + X_p J_p + X_D J_D \end{aligned}$$

Здесь приняты обозначения:

$$J_q = \int_{\Omega_2} \mathbf{j}'_q d\Omega_2 + \int_{\Omega_{5,6}} \frac{z}{L} \mathbf{j}_q d\Omega_{5,6}, \quad \bar{n} = \frac{n_1 + n_2}{2} \quad (2.199)$$

$$J_p = \frac{1}{\bar{n}} (J_1 + J_2), \quad J_D = \frac{J_1}{\bar{n}_1} - \frac{J_2}{\bar{n}_2}, \quad h = h_1 n_1 + h_2 n_2, \quad (2.200)$$

$$J_Q = \int_{\Omega_5} \frac{z}{L_c} \mathbf{j}_q d\Omega_5 + \int_{\Omega_6} \frac{L-z}{L_c} \mathbf{j}_q d\Omega_6, \quad \bar{n}_k = \frac{n_{k1} + n_{k2}}{2}$$

Если рассматривать движение газа в прямом цилиндрическом канале, то

$$J_1 = \bar{n}_1 \bar{u}_1 \pi R^2, \quad J_2 = \bar{n}_2 \bar{u}_2 \pi R^2 \quad (2.201)$$

где \bar{u}_1 , \bar{u}_2 - усредненные по сечению канала скорости компонентов, \bar{n}_1 , \bar{n}_2 - усредненные по длине канала плотности смеси компонентов. Тогда

$$J_p = \frac{\pi R^2}{\bar{n}} (\bar{n}_1 \bar{u}_1 + \bar{n}_2 \bar{u}_2) = \bar{w} \pi R^2 \quad (2.202)$$

$$J_D = \frac{J_1}{\bar{n}_1} - \frac{J_2}{\bar{n}_2} = \pi R^2 (\bar{u}_1 - \bar{u}_2) \quad (2.203)$$

Поток тепла J_q кроме потока через поверхность Ω_2 содержит слагаемое с интегралом от плотности потока тепла по боковой поверхности мембраны с весом распределения температуры $T(z)$, которое у нас выбрано линейным. Если боковая поверхность мембраны адиабатична, то второе слагаемое (2.199) равно 0.

Поток тепла J_Q , сопряженный термодинамической силе X_Q , обусловлен только потоком тепла через боковую поверхность мембраны.

Если распределение температуры по боковой поверхности мембраны линейно, а мембрана однородна, то постановка задачи симметрична относительно плоскости поперечного сечения мембраны, проходящей через точку $z = L_c$, и проекция плотности потока тепла на нормаль к боковой поверхности мембраны в произвольной точке z подчиняется соотношению

$$j_{qn}(z) = -j_{qn}(L - z) \quad (2.204)$$

Легко видеть, что при наличии такой симметрии J_Q обращается в 0, действительно:

$$\begin{aligned} J_Q &= 2\pi R \int_0^{L_c} \frac{z}{L_c} j_{qn}(z) dz + 2\pi R \int_{L_c}^L \frac{L-z}{L_c} j_{qn}(z) dz = 2\pi R \int_0^{L_c} \frac{z}{L_c} j_{qn}(z) dz - \\ &- 2\pi R \int_{L_c}^L \frac{L-z}{L_c} j_{qn}(L-z) dz = 2\pi R \int_0^{L_c} \frac{z}{L_c} j_{qn}(z) dz - 2\pi R \int_0^{L_c} \frac{y}{L_c} j_{qn}(y) dy = 0 \end{aligned}$$

где $y = L - z$, $dy = -dz$; $z = L_c$, $y = L_c$; $z = L$, $y = 0$.

Отклонения от симметрии (2.204) возникают, когда $X_Q \neq 0$, то есть температура в точке $z = L_c$ отличается от средней температуры концов мембраны, а также если структура мембраны не симметрична относительно плоскости центрального сечения.

2.5.7. Феноменологические выражения для потоков тепла и числа частиц.

Реализующийся на мембране перепад любого из параметров, характеризующих равновесие смеси, очевидно будет вызывать отклонение от максвелловской функции распределения в произвольной точке газовой фазы. Следовательно, интегралы по скоростям молекул от этих функций, определяющие макропоток тепла и числа частиц, вообще говоря, не обращаются в 0. Поэтому, основываясь на выражении производства энтропии

иучитывая одинаковую тензорную размерность всех потоков и сил, можно записать следующие феноменологические выражения для потоков и сил:

$$\begin{aligned}
 J_q &= L_{qq}X_q + L_{qQ}X_Q + L_{qp}X_p + L_{qD}X_D, \\
 J_Q &= L_{Qq}X_q + L_{QQ}X_Q + L_{Qp}X_p + L_{QD}X_D, \\
 J_p &= L_{pq}X_q + L_{pQ}X_Q + L_{pp}X_p + L_{pD}X_D, \\
 J_D &= L_{Dq}X_q + L_{DQ}X_Q + L_{Dp}X_p + L_{DD}X_D,
 \end{aligned} \tag{2.206}$$

где L_{ij} - кинетические коэффициенты переноса бинарной смеси газов в мембране.

Следует подчеркнуть, что уравнения (2.206) справедливы для мембран произвольного типа и для любого режима течения от свободного молекулярного до вязкого. Более того, так как никаких предположений о механизме переноса внутри мембраны не делалось, уравнения (2.206) должны быть справедливы и для твердых непористых мембран. Перенос в биологических мембранах также описывается аналогичными уравнениями.

В отличие от локальной термодинамики необратимых процессов, где кинетические коэффициенты определяются характеристиками столкновений частиц газа друг с другом в выделенном элементе объема, при описываемом подходе кинетические коэффициенты определяются как столкновениями газовых частиц, так и столкновениями этих частиц с твердым телом мембраны и перегородки. Перенос тепла в данной постановке задачи может происходить не только по газовой фазе, но и по твердой матрице пористой мембраны.

Рассмотрим совокупность эффектов переноса бинарной смеси газов в мембранах, описываемую матрицей (2.206).

2.5.8. Эффекты переноса тепла при линейном распределении температуры в перегородке.

Тепловой поток J_Q включает в себя как поток тепла, приходящий в правую полость газа, так и теплообмен между мембраной и термостатом непроницаемой для частиц газа перегородки:

$$J_q = \int_{\Omega_2} \mathbf{j}'_q d\Omega_2 + \int_{\Omega_{5,6}} \frac{z}{L} \mathbf{j}_q d\Omega_{5,6} = J_{q\parallel} + J_{q\perp} \tag{2.207}$$

На примере этого потока рассмотрим более подробно, как получаются феноменологические соотношения (2.206).

Величины $\mathbf{j}'_q(\mathbf{r})$ и $\mathbf{j}_e(\mathbf{r})$ в (2.207) представляют собой вектора плотности потока тепла и энергии, которые обращаются в нуль в равновесной системе

(т.е. в системе, в которой равны нулю все термодинамические силы). Любая из термодинамических сил, вообще говоря, вызывает отклонение функции распределения молекул от равновесного максвелловского распределения и создает ненулевое поле плотности потока тепла и энергии. Например, сила

$$X_q = -\frac{T_2 - T_1}{kT_1^2} \text{ вызовет появление поля плотности потока тепла}$$

$$\mathbf{j}'_q(\mathbf{r}) = j_q^q(\mathbf{r})X_q$$

Величину $\mathbf{j}'_q(\mathbf{r})$ можно назвать приведенной плотностью потока тепла, вызываемой силой X_q .

Другая сила, например, $X_Q = -\frac{T_c - \bar{T}}{kT_1^2}$, вызовет какое-то другое поле

плотности потока тепла. В силу малости термодинамических сил можно считать, что действуют эти силы независимо друг от друга, поэтому при наличии в системе всех сил X_q, X_Q, X_p, X_D плотность потока тепла можно записать в следующем виде:

$$\mathbf{j}'_q(\mathbf{r}) = \mathbf{j}_q^q(\mathbf{r})X_q + \mathbf{j}_q^Q(\mathbf{r})X_Q + \mathbf{j}_q^p(\mathbf{r})X_p + \mathbf{j}_q^D(\mathbf{r})X_D \quad (2.208)$$

Подставляя (2.208) в (2.207), нетрудно получить для продольного потока тепла следующее выражение:

$$j_{q\parallel} = \int \mathbf{j}'_q d\Omega_2 = X_q \int \mathbf{j}_q^q d\Omega_2 + X_Q \int \mathbf{j}_q^Q d\Omega_2 + X_p \int \mathbf{j}_q^p d\Omega_2 + X_D \int \mathbf{j}_q^D d\Omega_2 \quad (2.209)$$

Аналогично для поперечного потока тепла:

$$\begin{aligned} j_{q\perp} = \int \frac{z}{L} \mathbf{j}_e d\Omega_{5,6} = X_q \int \frac{z}{L} \mathbf{j}_e^q d\Omega_{5,6} + X_Q \int \frac{z}{L} \mathbf{j}_e^Q d\Omega_{5,6} + \\ + X_p \int \frac{z}{L} \mathbf{j}_e^p d\Omega_{5,6} + X_D \int \frac{z}{L} \mathbf{j}_e^D d\Omega_{5,6} \end{aligned} \quad (2.210)$$

Сравнивая полученные выражения (2.209, 2.210) с первым уравнением из (2.206), найдем искомые выражения для кинетических коэффициентов:

$$L_{qq} = L_{qq\parallel} + L_{qq\perp} = \int \mathbf{j}_q^q d\Omega_2 + \int \frac{z}{L} \mathbf{j}_e^q d\Omega_{5,6}$$

$$L_{qQ} = L_{qQ\parallel} + L_{qQ\perp} = \int \mathbf{j}_q^Q d\Omega_2 + \int \frac{z}{L} \mathbf{j}_e^Q d\Omega_{5,6}$$

и т.д.

Если мембрана имеет плоскость симметрии, а действующие силы антисимметричны, то нормальная проекция приведенной плотности потока энергии антисимметрична

$$j_{en}^{q,p,D}(z) = -j_{en}^{q,p,D}(L-z) \quad (2.211)$$

Однако, если и мембрана, и действующие силы являются симметричными (например, сила X_Q), то симметричной будет и нормальная приведенная плотность потока энергии:

$$j_{en}^Q(z) = -j_{en}^Q(L-z)$$

Рассмотрим теперь поочередно кинетические коэффициенты первой строки матрицы (2.206).

Первый кинетический коэффициент L_{qq} описывает продольный и поперечный потоки тепла, вызываемые разностью температур смеси по обе стороны перегородки при линейном распределении температуры вдоль мембраны:

$$L_{qq} = L_{qq\parallel} + L_{qq\perp} \quad (2.212)$$

Найдем связь коэффициента $L_{qq\parallel}$ с соответствующими коэффициентами локальной неравновесной термодинамики. Это можно сделать только в пределах применимости локальной неравновесной термодинамики, т.е. для чисел Кнудсена $\lambda/R \ll 1$. Для простоты также предположим, что боковая поверхность мембраны адиабатична и поэтому $L_{qq\perp} = 0$, а мембрана представляет собой канал в перегородке. В этом случае поток тепла через любое сечение мембраны становится постоянной величиной и равной

$$\begin{aligned} J_{q\parallel} &= \int_0^R j'_{qz} 2\pi r dr = L_{qq\parallel} X_q = -L_{qq\parallel} \frac{\Delta T}{kT_1^2} = \\ &= \int_0^R 2\pi r L_{qq}^n X_q^n dr = -\pi R^2 \bar{L}_{qq}^n \frac{\Delta T}{LkT_1^2} \end{aligned}$$

Таким образом, коэффициенты мембранного переноса тепла связаны с соответствующим коэффициентом локальной неравновесной термодинамики следующим соотношением:

$$L_{qq\parallel} = \pi R^2 \frac{\bar{L}_{qq}^n}{L} = \pi R^2 \frac{\kappa kT^2}{L}$$

Следующий кинетический коэффициент первой строки (2.206)

$$L_{qQ} = L_{qQ\parallel} + L_{qQ\perp} \quad (2.213)$$

описывает перекрестный эффект потока тепла, обусловленного отклонением распределения температуры в перегородке от линейной функции (сила X_Q), причем поперечный поток тепла интегрируется с весом линейного распределения температуры. Если все силы кроме X_Q , равны нулю, то распределение температуры в перегородке симметризуется (см. рис.2.7).

НЕЛИНЕЙНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

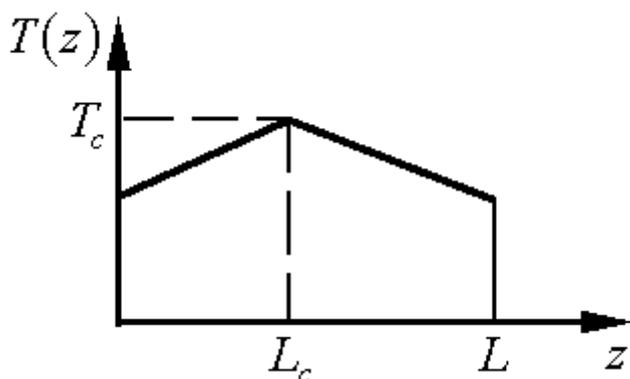


Рис.2.7.

Следовательно, в этом случае постановка задачи становится полностью симметричной относительно плоскости центрального сечения однородной мембраны. В постановке задачи отсутствуют факторы, которые позволяют предпочесть левый резервуар с газом правому и наоборот. Поэтому очевидно, что для однородной мембраны коэффициент, описывающий переток тепла через мембрану $L_{qQ\parallel} = 0$. Напротив, для асимметричных мембран $L_{qQ\parallel} \neq 0$.

Для поперечного потока тепла подобного зануления не должно быть, $L_{qQ\perp} \neq 0$. Если $X_Q = \frac{\bar{T} - T_c}{kT_1^2} > 0$, то тепло будет уходить в термостат перегородки, или, наоборот, при $X_Q < 0$, термостат будет отдавать тепло в газ.

Кинетический коэффициент $L_{qp} = L_{qp\parallel} + L_{qp\perp}$ описывает изотермические потоки тепла, сопровождающие течение газа под действием перепада давления (сила X_p) при линейном распределении температуры боковой поверхности мембраны. Эффект, описываемый коэффициентом $L_{qp\parallel}$, известен как **механокалорический**.

Последний кинетический коэффициент первой строки (2.206)

$$L_{qD} = L_{qD\parallel} + L_{qD\perp} \quad (2.214)$$

описывает изотермические потоки тепла, обусловленные разностью концентраций компонентов. Продольный эффект $L_{qp\parallel}$ является аналогом эффекта, который в локальной неравновесной термодинамике носит название **диффузионного термоэффекта** или **эффекта Дюфура**.

2.5.9. Эффекты теплообмена газа с перегородкой.

Поток теплообмена с перегородкой J_Q следует отличать от потока $J_{q\perp}$:

$$J_Q = \int_0^{L_c} \frac{z}{L_c} j_{en} 2\pi R dz + \int_{L_c}^L \frac{L-z}{L_c} j_{en} 2\pi R dz = J_Q^n + J_Q^{\pi}$$

$$J_{q\perp} = \int_0^L \frac{z}{L} j_{en} 2\pi R dz$$

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРЕГОРОДКИ

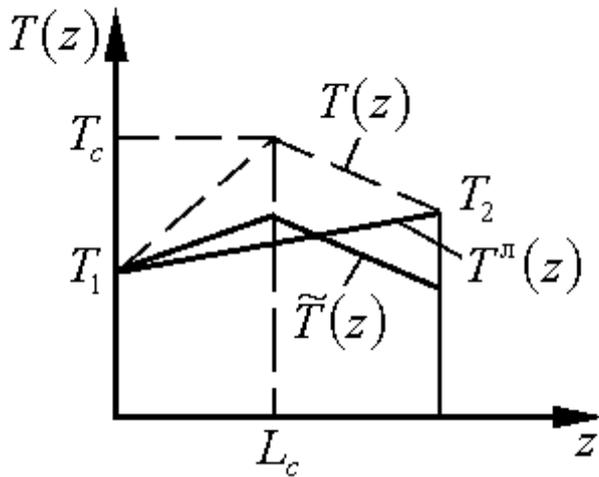


Рис.2.8.

Почему возникли два разных потока тепла, отвечающие затеплообмен сперегородкой? Дело в том, что отклонение температуры перегородки от температуры в левом резервуаре ($T(z) - T_1$, штриховая линия на рис.2.8) мы разбили на две части:

$$1. \quad T^{\pi}(z) - T_1 = \frac{T_2 - T_1}{L} z \quad (2.217)$$

$$2. \quad \tilde{T}(z) - T_1 = \frac{T_c - \bar{T}}{L_c} z \quad \text{для } 0 < z < L_c, \quad (2.218)$$

$$\tilde{T}(z) - T_1 = \frac{T_c - \bar{T}}{L_c} (L - z) \quad \text{для } L_c < z < L \quad (2.219)$$

где $\tilde{T}(z) = \tilde{T}(L - z)$, т.е. это распределение симметрично относительно центрального сечения.

В расчеты баланса энтропии входит интеграл от $j_{en}/T^{\pi}(z)$ при определении потока тепла J_q , сопряженного X_q , и от $j_{en}/\tilde{T}(z)$ - при поиске потока J_Q , сопряженного X_Q . Иначе говоря, эти потоки отличаются весовой функцией вподынтегральном выражении.

В соответствии с разрывом гладкости функции $\tilde{T}(z)$ поток J_Q разбивается на две части (см. (2.215)). Из симметричности $\tilde{T}(z)$ следует, что если функция $j_{en}(z)$ антисимметрична ($j_{en}(z) = -j_{en}(L-z)$), то модули $J_Q;^n$ и $J_Q;^n$ равны, а сумма $(J_Q;^n + J_Q;^n)$ обращается в 0. Антисимметричность $j_{en}(z)$ является свойством **однородных** мембран.

Рассмотрим теперь вариант **асимметричной** мембраны. Будем полагать, что левая и правая части мембраны характеризуются разными параметрами, влияющими на перенос газовых частиц. Такими параметрами могут быть, например, коэффициенты аккомодации газовых атомов на поверхности каналов мембраны. Пусть коэффициент аккомодации $\alpha = \alpha^n$ для $z < L_c$ и $\alpha = \alpha^n$ для $z > L_c$, причем $|\alpha^n - \alpha^n|/\alpha^n \ll 1$. Плотность потока энергии в перегородку будет функцией этого параметра, причем для левой части ($z < L_c$)

$$j_{en} = j_{en}(z, \alpha^n),$$

а для правой части ($z > L_c$) плотность потока энергии можно разложить в ряд как функцию параметра α возле значений, соответствующих $j_{en}(z)$ для однородной мембраны с $\alpha = \alpha^n$:

$$j_{en}(z, \alpha^n) = j_{en}(z, \alpha^n) + \frac{\partial j_{en}}{\partial \alpha} \Delta \alpha, \quad \Delta \alpha = \alpha^n - \alpha^n, \quad (2.220)$$

Подставляя (2.220) в (2.215), получим:

$$J_Q = \int_0^{L_c} \frac{z}{L_c} j_{en}(z, \alpha^n) 2\pi R dz + \int_{L_c}^L \frac{L-z}{L_c} j_{en}(z, \alpha^n) 2\pi R dz + \int_{L_c}^L \frac{L-z}{L_c} \frac{\partial j_{en}}{\partial \alpha} \Delta \alpha 2\pi R dz \quad (2.221)$$

В случае, если поток энергии вызывается продольными силами X_q, X_p, X_D , то соответствующие приведенные плотности потока $j_{en}^q, j_{en}^p, j_{en}^D$ согласно (2.211) являются антисимметричными, поэтому первые два члена в (2.221) взаимно уничтожаются, а

$$J_Q = (\alpha^n - \alpha^n) \int \frac{L-z}{L_c} \frac{\partial j_{en}}{\partial \alpha} \Delta \alpha 2\pi R dz \quad (2.222)$$

Следовательно, можно заключить, что перекрестные коэффициенты второй строки (2.206) L_{qQ}, L_{Qp}, L_{QD} обращаются в нуль для однородных мембран, а для асимметричных мембран эти коэффициенты пропорциональны разности параметров, характеризующих левую и правую части мембраны.

Рассмотрим коэффициенты второй строки (2.206) более подробно. Первый кинетический коэффициент L_{Qq} описывает теплообмен с перегородкой,

обусловленный разностью температур газовой смеси по обе стороны мембраны. Этот коэффициент, также как и перекрестный ему L_{qQ} , можно представить в виде двухслагаемых

$$L_{Qq} = L_{Qq\parallel} + L_{Qq\perp}.$$

Первое слагаемое описывает теплообмен с перегородкой, вызываемый различием температур газовой смеси по обе стороны мембраны, а второе слагаемое обусловлено линейным распределением температуры перегородки ($T^n(z) - T_1$) (точнее его отклонением от T_1). Свойством обращения в 0 для однородной мембраны обладает только коэффициент $L_{Qq\parallel}$. Распределение температуры термостата $T^n(z)$ при одинаковой температуре газа T_1 в обеих частях системы не является антисимметричным (см. рис.2.9), поэтому для однородной мембраны коэффициент $L_{Qq\perp} \neq 0$.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМОСТАТА

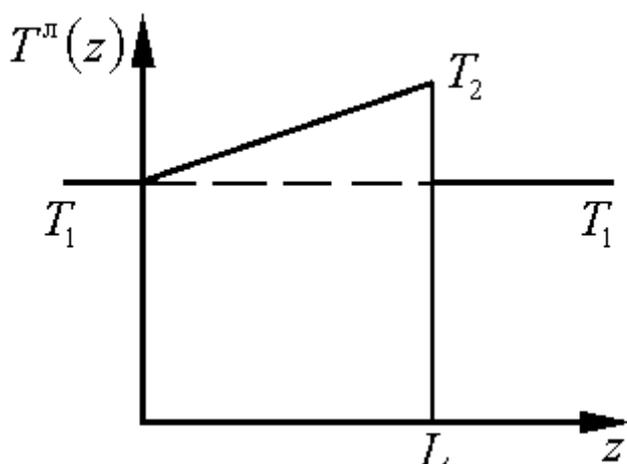


Рис.2.9.

Диагональный кинетический коэффициент L_{QQ} описывает эффект теплообмена с перегородкой, обусловленный отклонением распределения $T(z)$ от линейного. Как любой диагональный коэффициент матрицы кинетических коэффициентов он должен быть больше или равен 0. Это обеспечивается симметрией $j_{en}(z)$ относительно центрального сечения:

$$j_{en}(z) = j_{en}(L - z) \quad (2.223)$$

В этом случае не возникает разностного характера кинетического коэффициента. В вязком режиме ($Kn \rightarrow 0$) L_{QQ} можно выразить через кинетические коэффициенты локальной неравновесной термодинамики L_{qq}^n

или, иначе говоря, через коэффициенты теплопроводности газа и твердой матрицы мембраны.

Кинетический коэффициент L_{Qp} описывает изотермический теплообмен с перегородкой, вызываемый Δp (продувкой мембраны). L_{Qp} имеет разностный характер ($\sim \Delta \alpha = \alpha^n - \alpha^n$). Значение L_{Qp} можно определять по тепловому эффекту продувки асимметричной мембраны. При смене направления продувки ввиду разностного характера коэффициента L_{Qp} он будет менять знак (вместо охлаждения стыка разнородных частей будет происходить нагревание).

Этот эффект **аналогичен известному эффекту Пельтье**, который заключается в нагреве или охлаждении стыка разнородных проводников при пропускании электрического тока. Первые измерения L_{Qp} проведены на кафедре молекулярной физики Уральского политехнического института. Измерения показали, что эффект выделения тепла в антисимметричной мембране действительно имеет место, а смена направления продувки изменяет знак эффекта в полном соответствии с предсказаниями.

Кинетический коэффициент L_{QD} предсказывает эффект теплообмена с перегородкой, обусловленный перепадом концентрации ($L_{QD} \sim \Delta \alpha$). До настоящего времени экспериментального подтверждения эффекта не получено.

2.5.10. Эффекты среднеобъемного потока смеси через мембрану.

Термодинамический поток J_p соответствует среднечисловому объемному потоку смеси газов из одного резервуара в другой. В экспериментах с замкнутой системой двух колб такой поток является причиной возникновения разности давлений в колбах. Как видно из (2.206), такую разность давлений может вызвать любая из четырех рассматриваемых термодинамических сил. Рассмотрим более подробно характер кинетических явлений, описываемых коэффициентами третьей строки (2.206).

2.5.10.1. Тепловой крип.

Кинетический коэффициент L_{pq} описывает эффект, который носит название теплового крипа и представляет собой поток смеси, обусловленный перепадом температур на мембране. В замкнутой системе тепловой крип приводит к **термомолекулярной разности давлений**.

Перекрестный ему эффект, соответствующий коэффициенту L_{qp} , имеет две составляющие, связанные с потоками тепла в перегородку и во второй резервуар. В силу соотношений Онзагера, такую же структуру должен иметь и коэффициент $L_{qp} = L_{pq} = L_{pq\parallel} + L_{pq\perp}$.

Составляющая $L_{pq\parallel}$ вызывается разностью температур газовой смеси, а $L_{pq\perp}$ - неоднородным распределением температуры в перегородке ($T^{\prime}(z) - T_1$). Так как интеграл по боковой поверхности от плотности потока тепла в выражении для L_{qp} в качестве веса содержит множитель $(T^{\prime}(z) - T_1)$, то, очевидно, что коэффициент L_{qp} , а, следовательно, и коэффициент теплового крипа (L_{pq}), вообще говоря, должны зависеть от характера распределения температуры вдоль канала. Однако для длинных каналов роль изотермического поперечного потока тепла становится малой, и тепловой крип в таких капиллярах слабо чувствителен к распределению температуры вдоль них. Следует отметить, что в рамках локальной неравновесной термодинамики эффект теплового крипа вообще не может быть описан, и связано это с тем, что при локальном подходе в расчет принимаются только столкновения атомов в элементе объема единственной фазы. Между тем, тепловой крип, даже в предельном случае вязкого режима, в существенной степени определяется столкновениями атомов газа с поверхностью каналов или пор. Последнее подтверждается прямыми экспериментами, проведенными А.Н. Кулевым и Б.Т. Породновым на кафедре молекулярной физики Уральского политехнического института.

2.5.10.2. Эффект Хобсона.

Кинетический коэффициент L_{qp} соответствует возникновению объемного потока газа, обусловленного отклонением температуры центрального сечения мембраны от средней температуры в резервуарах (сила X_Q). В замкнутой системе колб такой эффект создает разность давлений. Это явление является перекрестным по отношению к газовому аналогу эффекта Пельтье, описываемому кинетическим коэффициентом L_{Qp} . Разность давлений, обусловленная X_Q , была впервые обнаружена Хобсоном в 1965 году.

Если X_Q является единственной силой, то постановка задачи для однородной мембраны полностью симметризуется (в частности, $T(z) = T(L - z)$), поэтому будут отсутствовать физические факторы, позволяющие предпочесть направление потока слева направо обратному. Поэтому $L_{pQ} = 0$ для однородной мембраны, а для асимметричной мембраны этот коэффициент будет иметь разностный характер, т.е. L_{pQ} будет пропорционален разности параметров, характеризующих левую и правую часть мембраны. Подобная зависимость перекрестного коэффициента L_{Qp} была нами установлена ранее, что согласуется с принципом Онзагера.

2.5.10.3. Течение Пуазейля.

Диагональный кинетический коэффициент L_{pp} , связанный с течением газа под действием перепада давления, исследован наиболее подробно. Такое движение газа носит название течения Пуазейля.

В вязком режиме поток газа через мембрану может быть рассчитан на основе локальной неравновесной термодинамики. Например, в круглой трубе длиной L и радиуса R объемный поток, найденный путем решения уравнения движения (уравнения Навье-Стокса), будет равен

$$J_p = \bar{w} \pi R^2 = -\frac{\pi R^4}{8\eta} \frac{\Delta p}{L} = -L_{pp} \frac{\Delta p}{kT}, \quad (2.224)$$

$$L_{pp} = \frac{\pi R^4}{8\eta} \frac{kT}{L},$$

где η - коэффициент вязкости.

Таким образом, в частном случае $\text{Kn} \rightarrow 0$ кинетический коэффициент L_{pp} движения газа через мембрану определяется через локальный коэффициент вязкости. Следует отметить, что это справедливо только при таком взаимодействии молекул газа со стенками, когда вылетающие со стенки молекулы имеют нулевую среднюю скорость вдоль потока (газ «прилипает» к стенкам). При нулевой или близкой к нулю средней тангенциальной скорости вылетающих газовых атомов роль деталей взаимодействия со поверхностью становится исчезающе малой ($\sim \text{Kn}$).

Однако, если доля зеркального отражения газовых атомов от поверхности будет приближаться к 1, то характер течения даже при малых числах Kn станет существенно зависеть от деталей взаимодействия молекул со стенками, и формула (2.224) перестанет «работать». В этом случае скорость газа в канале будет в существенной мере формироваться в узком слое возле поверхности толщиной порядка средней длины свободного пробега λ . Этот слой носит название **слоя Кнудсена**. Поведение газа в пределах слоя Кнудсена невозможно описать в рамках локальной неравновесной термодинамики.

2.5.10.4. Диффузионное скольжение.

Кинетический коэффициент L_{pD} описывает среднечисловой объемный поток смеси, обусловленный перепадом концентраций. Этот эффект носит название диффузионного скольжения. Причиной эффекта является неодинаковость модуля скоростей компонентов при их встречной направленности.

В замкнутой системе колб диффузионное скольжение приводит к созданию разности давлений в колбах, которую называют **диффузионным бароэффектом**. В вязком режиме на основе локальной неравновесной термодинамики невозможно определить L_{pD} , так как локальная термодинамика вообще не учитывает особенностей поведения газа в слое Кнудсена, которые в данном эффекте являются существенными. Последнее показано и в прямых экспериментах (проведенных на кафедре молекулярной физики Уральского политехнического института) на одной и той же паре газов, но в каналах с различными поверхностями. Отличие в L_{pQ} , обусловленное различием характера столкновений атомов газа с поверхностью, достигает в этих опытах 50%.

2.5.11. Эффекты диффузионного потока

Объемный диффузионный поток J_D также можно вызвать любой из четырех термодинамических сил X_q, X_Q, X_p, X_D .

2.5.11.1. Термическая диффузия.

Кинетический коэффициент $L_{Dq\parallel}$ описывает диффузионный поток, создаваемый разностью температур в резервуарах с газом. В пределе вязкого режима это явление известно как **эффект термодиффузии (эффект Соре)**. При $\text{Kn} \rightarrow 0$ коэффициент переноса газовой смеси в мембране $L_{Dq\parallel}$ может быть выражен через локальный коэффициент термодиффузии L_{Dq}^n . Особенно простой эта связь оказывается в длинных каналах, когда плотность потока тепла \mathbf{j}_q и ∇T не имеют поперечной составляющей:

$$J_D = \pi R^2 (\bar{u}_{1z} - \bar{u}_{2z}) = -\pi R^2 \frac{L_{Dq}^n}{n} \frac{\nabla T}{kT^2} = -L_{Dq} \frac{\Delta T}{kT_1^2} \quad (2.225)$$

На основе выражения (2.225) легко получить, что

$$L_{Dq} = \frac{\pi R^2 L_{Dq}^n}{nL} \quad (2.226)$$

Кинетический коэффициент L_{DQ} соответствует диффузионному потоку, возникающему при отклонении температуры центрального сечения канала от средней температуры газа в резервуарах. Здесь, как и при обсуждении эффекта Хобсона, можно заключить, что постановка задачи симметрична относительно центрального сечения однородной мембраны и, следовательно, $L_{DQ} = 0$ для однородной мембраны. Для асимметричной мембраны этот коэффициент будет пропорционален разности характеристик левой и правой частей мембраны. Перекрестный указанному кинетический коэффициент L_{DQ} имеет такую же разностную структуру,

что находится в соответствии с принципом Онзагера. Данный эффект экспериментально не исследовался.

2.5.11.2. Бародиффузия.

Кинетический коэффициент L_{Dp} характеризует диффузионный поток, возникающий из-за перепада давления. Это явление носит название эффекта бародиффузии. Эффект является перекрестным по отношению к диффузионному скольжению (L_{pD}). В локальной неравновесной термодинамике бародиффузия описывается коэффициентом $\alpha_p = \frac{m_2 - m_1}{c_1 m_1 + c_2 m_2}$,

не зависящим от сечений столкновения атомов друг с другом и со стенкой. Очевидно, описание такого эффекта находится за пределами ограничений, свойственных локальной неравновесной термодинамике. Следует отметить, что в основополагающей работе по неравновесной термодинамике С. де Гроота и П. Мазура даются формулы связи α_p и L_{Dp} для вязкого режима ($Kn \rightarrow 0$), но как показали последующие теоретические и экспериментальные исследования бародиффузии такая связь «не работает».

Кинетические коэффициенты L_{Dp} и L_{pD} должны обращаться в 0, если характеристики молекул компонентов становятся одинаковыми. Например, для L_{Dp} в этом случае исчезает физическая причина различия скоростей компонентов при течении под действием перепада давления. Поэтому эти коэффициенты должны иметь разностную структуру:

$$L_{Dp} = L_{pD} = A \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1} + B \frac{d_2 - d_1}{d_2 + d_1} + C \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\alpha_2 + \alpha_1} \quad (2.227)$$

Здесь d_k - диаметры молекул компонентов, α_k - коэффициенты accommodation атомов газа на поверхности каналов мембраны. В этой сумме могут быть и другие слагаемые, полученные на основе более подробной информации о молекулах газа и их взаимодействии с поверхностью. В частности, диффузионный бароэффект должен наблюдаться и при таком минимальном различии компонентов, какое имеет место для орто- и параводорода, отличающихся только вращательными степенями свободы.

2.5.11.3. Взаимная диффузия.

Кинетический коэффициент L_{DD} описывает взаимное смешение газов через мембрану, обусловленное перепадом концентрации. В вязком режиме ($Kn \rightarrow 0$) коэффициент L_{DD} связан с локальным коэффициентом взаимной диффузии следующим соотношением:

$$J_D = \pi R^2 (\bar{u}_{1z} - \bar{u}_{2z}) = -\pi R^2 \frac{L_{DD}^n}{n} \frac{\Delta c}{L} = -L_{DD} \frac{\Delta c p}{kT} = -\pi R^2 \frac{D_{12} \Delta c}{c_1 c_2 L} \quad (2.228)$$

$$L_{DD} = \pi R^2 \frac{kT}{pn} \frac{L_{DD}^n}{L} = \pi R^2 \frac{D_{12}}{c_1 c_2} \frac{kT}{pL} \quad (2.229)$$

Здесь учитывается, что $\bar{u}_{kz} = \frac{1}{\pi R^2} \int u_{kz} d\Omega = u_{kz}$, когда u_{kz} не зависит от координат сечения канала.

2.5.12. Производство энтропии и неравновесные процессы замкнутой системе двух резервуаров, разделенных мембраной.

2.5.12.1. Постановка задачи.

Рассматривая стационарное производство энтропии в мембране, мы предполагали, что все термодинамические силы каким-то образом поддерживаются постоянными. Это легко достигается в полностью открытой системе, когда объем V , включающий мембрану, обменивается с внешней средой как частицами газа обоих сортов, так и энергией. В эксперименте это осуществляется путем организации протекания двух различных смесей с постоянными параметрами p_1, T_1, c_{11} и p_2, T_2, c_{12} возле двух сторон мембраны.

Однако кроме упомянутой ситуации большой интерес представляют неравновесные процессы и особенности производства энтропии в полностью или частично замкнутых системах, когда обмен с внешней средой запрещен полностью или частично, либо по частицам, либо по энергии.

Рассмотрим сначала поведение полностью замкнутых систем, состоящих из двух резервуаров, заполненных газом и разделенных мембраной. Такая замкнутая система с течением времени должна прийти в равновесие. Мы будем интересоваться процессом релаксации этой системы к равновесию. Наиболее простой для математического описания является при этом такая ситуация, когда объемы резервуаров V_1 и V_2 значительно превышают объем мембраны. В этом случае мы можем считать, что газ в резервуарах находится в равновесии, несмотря на наличие потоков в мембране, а энтропия в них $S_1(c_{11}, p_1, T_1)$ и $S_2(c_{12}, p_2, T_2)$ соответственно определяется выражениями, справедливыми для равновесного состояния. Так как энтропия пропорциональна объему, то энтропией газа, находящегося в мембране, можно пренебрегать. То же самое можно сказать о числе частиц и энергии.

В таких замкнутых системах созданные в начальный момент $t = 0$ перепады давления, концентрации и температуры (термодинамические силы X_p^0 , X_D^0 , X_q^0) должны угасать с течением времени за счет процессов обмена через мембрану. Соответственно будут постепенно снижаться потоки числа частицы энергии, а также производство энтропии. Для того чтобы понять основные закономерности такого затухания неравновесных процессов, рассмотрим наиболее простую систему: две колбы, заполненные однокомпонентным газом. Действующие в такой системе термодинамические силы X_q , X_p являются функциями времени. Потоки будут определяться феноменологическими соотношениями:

$$\begin{aligned} J_q &= L_{qq} X_q + L_{qp} X_p \\ J_p &= L_{pq} X_q + L_{pp} X_p \end{aligned} \quad (2.230)$$

Производство энтропии выразится следующим образом:

$$\Sigma = \sum_i J_i X_i = L_{qq} X_q^2 + (L_{qp} + L_{pq}) X_p X_q + L_{pp} X_p^2 \quad (2.231)$$

Как и в локальной неравновесной термодинамике, условие $\Sigma \geq 0$ приводит к требованию

$$L_{qq} L_{pp} \geq L_{pq}^2. \quad (2.232)$$

Это требование для процессов теплопередачи (L_{qq}), течения Пуазейля (L_{pp}) и перекрестных эффектов теплового крипа (L_{pq}) и механокалорического потока тепла (L_{qp}) означает следующее. Действие сил X_p , X_q приводит, прежде всего, к возникновению сопряженных им потоков J_p и J_q , которые выравнивают давления и температуры в колбах, что отвечает росту энтропии. Эти процессы описываются квадратичными членами в выражении производства энтропии, дающими заведомо положительный вклад в Σ ($L_{pp}, L_{qq} \geq 0$). Перекрестные эффекты, сопровождающие процессы выравнивания T и p , имеют противоположную тенденцию. Например, действие X_p вызывает поток тепла J_q , который должен приводить не к выравниванию, а к росту разницы температур в колбах, и, следовательно, к уменьшению энтропии. Таким образом, средний член правой части (2.231) $(L_{qp} + L_{pq}) X_p X_q$ дает отрицательный вклад в Σ . Условие (2.232) обеспечивает, чтобы этот отрицательный вклад не мог стать преобладающим.

Для дальнейшего анализа удобно производство энтропии в данной системе выразить через разность плотностей частиц в колбах:

$$\begin{aligned}\Sigma &= J_p X_p + J_q X_q = -J_p \frac{\Delta p}{kT} - J_q \frac{\Delta T}{kT^2} = -J_p \Delta n - J_p n \frac{\Delta T}{T} - J_q \frac{\Delta T}{kT^2} = \\ &= -J_p \Delta n - (J_p + pJ_p) \frac{\Delta T}{kT^2} = -J_p \Delta n - J_u \frac{\Delta T}{kT^2} = J_p X_n + J_u X_q\end{aligned}$$

Здесь введены обозначения для неконвективного потока внутренней энергии

$$J_u = J_q + pJ_p = J_e - J_p h + pJ_p = J_e - uJ_p,$$

и для термодинамической силы

$$X_n = -\Delta n = -(n_2 - n_1).$$

Феноменологические соотношения в этом случае принимают следующий вид:

$$\begin{aligned}J_u &= L_{qq} X_q + L_{qn} X_n, \\ J_p &= L_{nq} X_q + L_{nn} X_n.\end{aligned}\tag{2.233}$$

Производство энтропии с учетом (2.233) равно:

$$L_{qq} X_q^2 + 2L_{qn} X_q X_n + L_{nn} X_n^2.\tag{2.234}$$

2.5.12.2. Скорость изменения производства энтропии замкнутой системе.

Чтобы найти скорость угасания термодинамических сил, запишем законы сохранения числа частиц и энергии в первой колбе:

$$\begin{aligned}\frac{d\left(\frac{3}{2}n_1 kT_1 V_1\right)}{dt} &= \frac{3}{2}kV_1 n_1 \frac{dT_1}{dt} + \frac{3}{2}kV_1 T_1 \frac{dn_1}{dt} = -J_e = \\ &= -J_u - J_p \frac{3}{2}\bar{n}k\bar{T}, \quad \bar{n} = \frac{n_1 + n_2}{2}, \quad \bar{T} = \frac{T_1 + T_2}{2},\end{aligned}\tag{2.235}$$

$$J_p = \Omega \bar{u},$$

$$\frac{d(n_1 V_1)}{dt} = J_p \bar{n},\tag{2.236}$$

где $J_p e$ - конвективный перенос энергии, $e = u = 3/2nkT$, Ω - площадь проходного сечения мембраны.

Подставляя (2.236) в (2.235) будем иметь:

$$\frac{3}{2}kV_1 n_1 \frac{dT_1}{dt} = -J_u.\tag{2.237}$$

Из (2.237) видно, что поток J_u определен так, чтобы он давал прямой вклад в изменение температуры. В (2.235), (2.236) для определенности считаем, что

$T_1 > T_2$, $n_1 > n_2$, $X_q, X_n \geq 0$, поэтому ставим знак « \leftarrow » в правых частях (2.235)-(2.237).

Аналогичные (2.236), (2.237) выражения можно записать и для второй колбы с учетом того, что частицы и энергия прибывают в эту колбу:

$$\frac{d(n_2 V_2)}{dt} = J_p \bar{n}, \quad (2.238)$$

$$\frac{3}{2} k V_2 n_2 \frac{dT_2}{dt} = J_u. \quad (2.239)$$

Вычитая из (2.236) уравнение (2.238), а из (2.237)-(2.239), нетрудно получить:

$$\frac{d}{dt}(n_1 - n_2) = \frac{dX_n}{dt} = \dot{X}_n = -J_p \bar{n} \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) = -J_p \bar{n} \frac{1}{V_{np}},$$

$$V_{np} = \frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2}, \quad \dot{X}_n = -\beta J_p, \quad \beta = \frac{\bar{n}}{V_{np}}, \quad (2.240)$$

$$\frac{d}{dt}(T_1 - T_2) = \frac{d(kT^2 X_q)}{dt} \approx kT^2 \dot{X}_q = -\frac{J_u}{\frac{3}{2}k} \left(\frac{1}{n_1 V_1} + \frac{1}{n_2 V_2} \right).$$

Учтем, что $n_1 V_1 + n_2 V_2 = n_0 (V_1 + V_2)$, где n_0 - плотность частиц после прихода системы в равновесие (причем $n_1 \approx n_2 \approx n_0 \approx \bar{n}$), тогда

$$kT^2 \dot{X}_q = -\frac{J_u}{\frac{3}{2}k} \frac{n_0 (V_1 + V_2)}{n_1 n_2 V_1 V_2} = -\frac{J_u}{\frac{3}{2} \bar{n} k V_{np}}, \quad V_{np} = \frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2},$$

$$\dot{X}_q = -\frac{J_u}{\frac{3}{2} \bar{n} (kT)^2 V_{np}} = -\alpha J_u, \quad (2.241)$$

где

$$\alpha = -\frac{1}{\frac{3}{2} \bar{n} (kT)^2 V_{np}}.$$

Таким образом, скорость изменения термодинамических сил пропорциональна сопряженным потокам. Пользуясь полученными выражениями (2.240), (2.241), найдем скорость изменения производства энтропии (2.234) в рассматриваемой системе, предоставленной самой себе:

$$\begin{aligned}
\frac{d\Sigma}{dt} &= 2L_{qq} X_q \dot{X}_q + 2L_{qn} X_n \dot{X}_q + 2L_{qn} \dot{X}_n X_q + 2L_{nn} X_n \dot{X}_n = \\
&= 2\dot{X}_q (L_{qq} X_q + L_{qn} X_n) + 2\dot{X}_n (L_{qn} X_q + L_{nn} X_n) = 2\dot{X}_q J_u + 2\dot{X}_n J_n = \quad (2.242) \\
&= -\frac{2}{\alpha} \dot{X}_q^2 - \frac{2}{\beta} \dot{X}_n^2.
\end{aligned}$$

Отсюда видно, что производство энтропии в замкнутой системе, оставаясь положительной величиной, может только уменьшаться со временем:

$$\frac{d\Sigma}{dt} \leq 0. \quad (2.243)$$

В замкнутой системе энтропия S только увеличивается (совершается переход ко все более вероятным состояниям, $dS/dt = \Sigma \geq 0$), причем это увеличение идет монотонно, по выпуклой кривой $S(t)$ к равновесному значению S_0 (см. рис.2.10).

РЕЛАКСАЦИЯ ЗАМКНУТОЙ СИСТЕМЫ К РАВНОВЕСИЮ

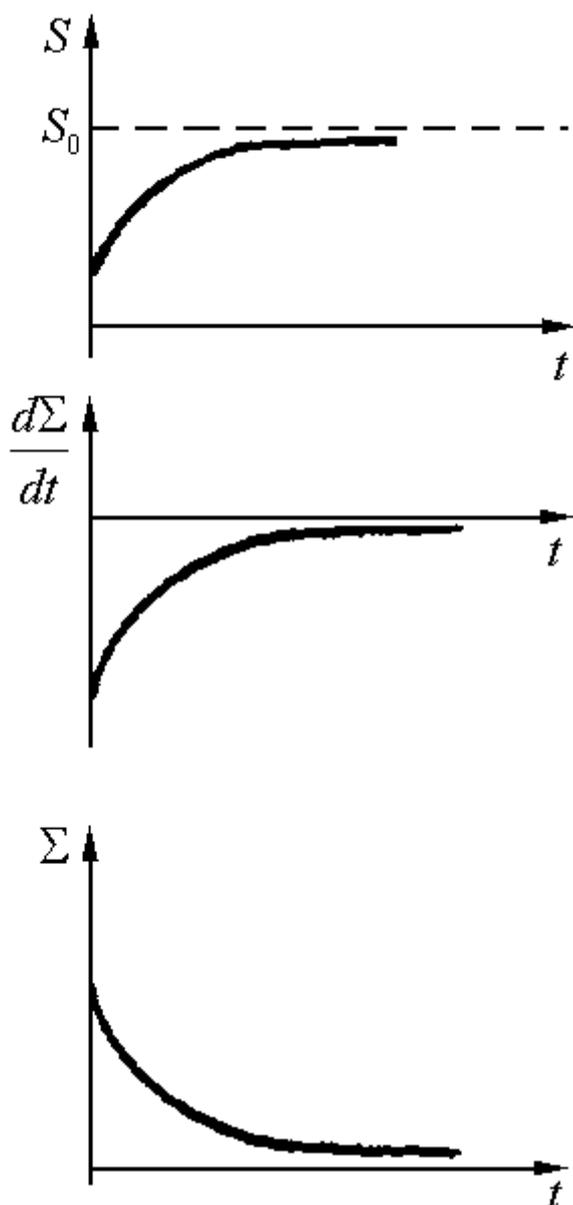


Рис.2.10.

2.5.12.3. Времена релаксации термодинамических сил замкнутой системе.

Используя выражения (2.240), (2.241) и (2.230), можно получить дифференциальные уравнения для зависимости термодинамических сил от времени:

$$\begin{aligned} \dot{X}_q &= -\alpha L_{qq} X_q - \alpha L_{qn} X_n, \\ \dot{X}_n &= -\beta L_{nq} X_q - \beta L_{nn} X_n. \end{aligned} \quad (2.244)$$

Найдем решение этой системы уравнений, принимая, что вначальный момент времени $t = 0$ силы $X_q = X_q^0$, $X_n = X_n^0$.

Система уравнений (2.244) является однородной (нетсвободных членов) линейной системой первого порядка. Поэтому будем искать ее решение в виде экспоненты

$$\begin{aligned} X_q &= Ae^{-\omega t}, \\ X_n &= Be^{-\omega t}. \end{aligned} \quad (2.245)$$

Подставляя (2.245) в (2.244) и сокращая на $e^{-\omega t}$, будем иметь:

$$\begin{aligned} -A\omega &= -\alpha L_{qq}A - \alpha L_{qn}B, \\ -B\omega &= -\beta L_{nq}A - \beta L_{nn}B. \end{aligned} \quad (2.246)$$

Разделив одно уравнение (2.245) на другое, путем приведения к общему знаменателю получим:

$$\alpha L_{qq} + \alpha L_{qn} \frac{B}{A} = \beta L_{nq} \frac{B}{A} + \beta L_{nn}.$$

Вводя обозначение $B/A = z$, получаем для z алгебраическое квадратное уравнение:

$$z^2 + z \frac{\alpha L_{qq} - \beta L_{nn}}{\alpha L_{qn}} - \frac{\beta L_{nq}}{\alpha L_{qn}} = 0. \quad (2.247)$$

Решение уравнения (2.247) имеет вид:

$$z_{1,2} = -\frac{\alpha L_{qq} - \beta L_{nn}}{2\alpha L_{qn}} \pm \sqrt{\frac{(\alpha L_{qq} - \beta L_{nn})^2}{4\alpha^2 L_{qn}^2} + \frac{\beta L_{nq}}{\alpha L_{qn}}}. \quad (2.248)$$

Анализируя подкоренное выражение этого решения, видим, что оно всегда положительно, следовательно, $z_{1,2}$ всегда действительное. Учитывая, что в соответствии с (2.245)

$$\omega = \alpha L_{qq} + \alpha L_{qn} \frac{B}{A} = \alpha L_{qq} + \alpha L_{qn} z, \quad (2.249)$$

нетрудно получить значения обратных времен релаксации нашей задачи:

$$\omega_{1,2} = \frac{\alpha L_{qq} + \beta L_{nn}}{2} \pm \sqrt{\frac{(\alpha L_{qq} - \beta L_{nn})^2}{4} + \beta \alpha L_{nq} L_{qn}}. \quad (2.250)$$

Покажем, что оба значения $\omega_{1,2}$ положительны (это необходимо, чтобы экспоненты (2.245) были затухающими). Действительно, так как $L_{qq} \geq 0$, $\alpha > 0$,

$\beta > 0$, $L_{nn} \geq 0$, $L_{nq} = L_{qn}$, то подкорнем стоит сумма квадратов с положительными коэффициентами, поэтому при знаке «+» перед корнем получается положительное значение ω .

Чтобы доказать положительность ω при знаке «-» передкорнем в (2.250), рассмотрим подкоренное выражение и проведем некоторые тождественные преобразования:

$$\begin{aligned} \frac{(\alpha L_{qq} - \beta L_{nn})^2 + 4\alpha\beta L_{nq}^2}{4} &= \frac{\alpha^2 L_{qq}^2 + \beta^2 L_{nn}^2 - 2\alpha\beta L_{qq} L_{nn} + 4\alpha\beta L_{nq}^2}{4} + \\ &+ \frac{2\alpha\beta L_{qq} L_{nn}}{4} - \frac{2\alpha\beta L_{qq} L_{nn}}{4} = \frac{(\alpha L_{qq} + \beta L_{nn})^2}{4} + \alpha\beta L_{nq}^2 - \alpha\beta L_{qq} L_{nn}. \end{aligned} \quad (2.251)$$

Так как корень из первого слагаемого (2.251) дает точно первое слагаемое (2.250), то для положительности ω_2 достаточно выполнения неравенства $L_{qq}L_{nn} \geq L_{nq}^2$. А таким свойством матрица кинетических коэффициентов действительно обладает (оно следует из условия $\Sigma \geq 0$).

Таким образом, решение системы уравнений (2.244) можно представить в виде:

$$\begin{aligned} X_q &= A_1 e^{-\omega_1 t} + A_2 e^{-\omega_2 t}, \\ X_n &= B_1 e^{-\omega_1 t} + B_2 e^{-\omega_2 t}. \end{aligned} \quad (2.252)$$

причем

$$\begin{aligned} A_1 + A_2 &= X_q^0, \\ B_1 + B_2 &= X_n^0. \end{aligned} \quad (2.253)$$

Подставляя (2.252) в систему уравнений (2.244) и собирая коэффициенты при $e^{-\omega_1 t}$ и $e^{-\omega_2 t}$, можно получить следующие выражения для постоянных коэффициентов A_i, B_i :

$$A_1 = X_q^0 \frac{\alpha L_{qq} - \omega_2}{\omega_1 - \omega_2} + X_n^0 \frac{\alpha L_{qn}}{\omega_1 - \omega_2} \quad (2.254)$$

$$B_1 = \frac{\omega_1 - \alpha L_{qq}}{\omega_1 - \omega_2} \left(X_q^0 \frac{\alpha L_{qq} - \omega_2}{\alpha L_{qn}} + X_n^0 \right) \quad (2.255)$$

$$A_2 = X_q^0 \frac{\omega_1 - \alpha L_{qq}}{\omega_1 - \omega_2} - X_n^0 \frac{\alpha L_{qn}}{\omega_1 - \omega_2} \quad (2.256)$$

$$B_2 = \frac{\alpha L_{qq} - \omega_2}{\omega_1 - \omega_2} \left(X_q^0 \frac{\alpha L_{qq} - \omega_1}{\alpha L_{qn}} + X_n^0 \right) \quad (2.257)$$

Рассмотрим частный случай $X_q^0 = 0$, тогда из (2.252) и (2.253) следует, что

$$\begin{aligned} A_1 &= A_2, \\ X_q &= A_1 (e^{-\omega_1 t} - e^{-\omega_2 t}). \end{aligned} \quad (2.258)$$

На рис.2.11 показан характер зависимости $X_q(t)$ в соответствии с (2.258). Беря производную от $X_q(t)$ и приравнявая ее к нулю, найдем время достижения максимальной разности температур в колбах t_m :

$$t_m = \frac{\ln \frac{\omega_2}{\omega_1}}{\omega_2 - \omega_1}.$$

Из рис.2.11 видно, что в течение некоторого времени после начала выравнивания давления X_q будет возрастать, однако после достижения $t = t_m$, созданная разность температур будет уменьшаться вместе со спадом разности плотностей Δn .

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИЛА X_q КАК ФУНКЦИЯ ВРЕМЕНИ

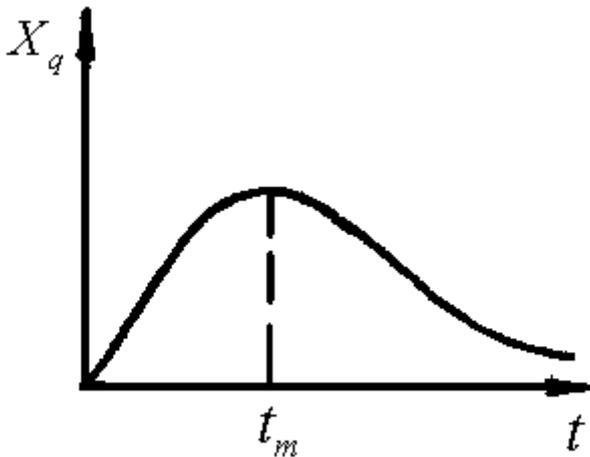


Рис.2.11.

Максимальное значение X_q при учете (2.254) будет равно

$$X_q^m = X_n^0 \frac{\alpha L_{qn}}{\omega_1 - \omega_2} (e^{-\omega_1 t_m} - e^{-\omega_2 t_m}), \quad (2.259)$$

т.е. X_q^m пропорционально перекрестному коэффициенту L_{qn} .

Возникает вопрос, не будет ли появляться подобный максимум и на графике $X_n(t)$, ведь и в выражении $X_n(t)$ есть разность экспонент? Рассмотрим $X_n(t)$ более подробно. В соответствии с (2.252), (2.253) можно записать в виде

$$X_n = B_1(e^{-\omega_1 t} - e^{-\omega_2 t}) + X_n^0 e^{-\omega_2 t}. \quad (2.260)$$

Подставляя в (2.260) значение B_1 из (2.255) при $X_q^0 = 0$, получим:

$$X_n = X_n^0 \frac{\omega_1 - \alpha L_{qq}}{\omega_1 - \omega_2} (e^{-\omega_1 t} - e^{-\omega_2 t}) + X_n^0 e^{-\omega_2 t}. \quad (2.261)$$

Чтобы понять, будет ли в начале процесса X_n увеличиваться так же, как X_q , или давление должно начать выравниваться сразу, найдем значение производной от функции $X_n(t)$ в точке $t = 0$:

$$\left. \frac{dX_n}{dt} \right|_{t=0} = X_n^0 \frac{\omega_1 - \alpha L_{qq}}{\omega_1 - \omega_2} (\omega_2 - \omega_1) - X_n^0 \omega_2 = X_n^0 (\alpha L_{qq} - \omega_1 - \omega_2). \quad (2.262)$$

Учитывая, что, согласно (2.250),

$$\omega_1 + \omega_2 = \alpha L_{qq} + \beta L_{mn}, \quad (2.263)$$

получим

$$\left. \frac{dX_n}{dt} \right|_{t=0} = -\beta L_{mn} X_n^0, \quad (2.264)$$

где $(\beta L_{mn})^{-1}$ - время релаксации перепада Δn в изотермических условиях. Таким образом, несмотря на имеющее экстремум слагаемое в (2.261),

производная $\left. \frac{dX_n}{dt} \right|_{t=0} \leq 0$.

График зависимости $X_n(t)$ будет выглядеть следующим образом (см. рис.2.12). Сначала выравнивание Δn идет так, как в изотермической системе ($X_q = 0$), затем по мере нарастания X_q процесс выравнивания несколько замедляется из-за роста температуры в первой колбе, давление в ней спадает более медленно. Иначе говоря, $X_n^0 e^{-\omega_2 t}$ в (2.261) исправляется на величину, имеющую экстремум (1-ое слагаемое), но добавка является отрицательной.

ГРАФИК ЗАВИСИМОСТИ $X_n(t)$

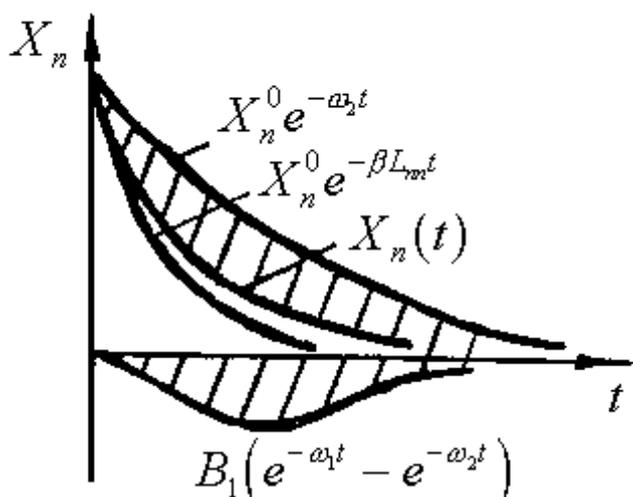


Рис.2.12.

Таким образом, мы рассмотрели скорость протекания квазистационарных неравновесных процессов в замкнутой системе двух колб. Почему мы говорим о квазистационарных или, иными словами, почти стационарных процессах? Дело в том, что для описания нестационарной задачи, в которой система приходит с течением времени в полное равновесие: мы использовали аппарат неравновесной термодинамики, основанный на стационарной постановке задачи.

В каких случаях это возможно? Применение квазистационарной методики основано на иерархии времен релаксации. В данной задаче, связанной с релаксацией термодинамических сил в системе двух колб, можно выделить два характерных времени: τ_m - время релаксации газа в мембране или время подстройки газа в мембране под граничные условия на ее концах; τ_k - время релаксации газа в системе двух колб. Так как время релаксации пропорционально объему соответствующей системы, то очевидно, что отношение указанных времен релаксации пропорционально отношению объема колб и мембраны:

$$\frac{\tau_k}{\tau_m} \sim \frac{V_k}{V_m}.$$

Если $V_k/V_m \ll 1$, то распределение газовых частиц в мембране успевает подстраиваться под медленно меняющиеся условия на торцах мембраны, и потоки через мембрану будут совпадать со стационарными, обусловленными термодинамическими силами, медленно меняющимися во времени.

На частном примере однокомпонентного газа, находящегося в замкнутой системе двух колб, изолированной от окружающей среды как по обмену частицами, так и по обмену энергией, мы рассмотрели скорость угасания разностей температур и плотностей в условиях $V_k \neq V_m$. Оказалось, что квазистационарный процесс релаксации в системе, где действует больше одной термодинамической силы, может быть немонотонным. Действительно, если принять $X_q^0 = 0$ ($\Delta T = 0$), а $X_n^0 \neq 0$ ($\Delta n \neq 0$), то получим следующие графики зависимости термодинамических сил от времени (см. рис.2.13). Физический смысл происхождения максимума: перепад плотностей X_n^0 вызывает не только поток частиц, но и поток тепла, направленный в сторону, противоположную потоку частиц, т.е. в колбу, где плотность выше.

МОНОТОННЫЙ И НЕМОНОТОННЫЙ ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ

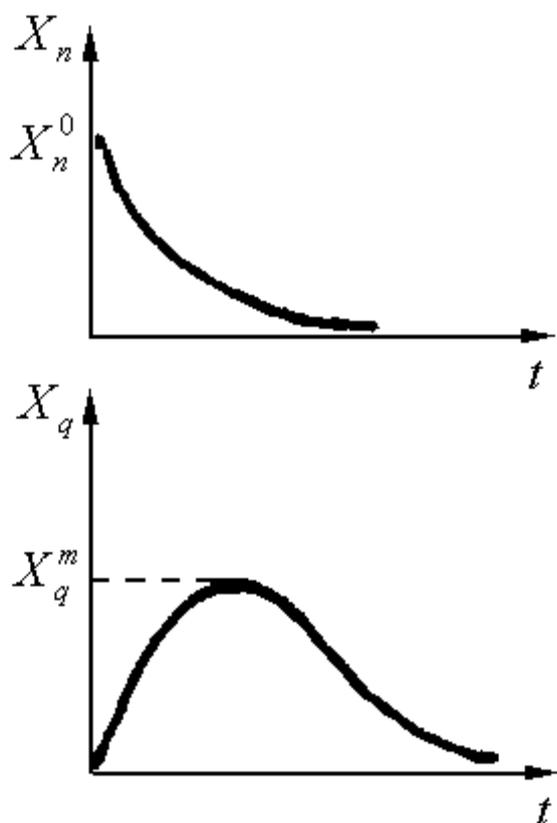


Рис.2.13.

Температура в этой колбе повышается, что соответствует **принципу Ле Шателье**. Этот принцип можно сформулировать следующим образом: **внешнее воздействие, выводящее систему из равновесия, вызывает в**

этой системе процессы, стремящиеся ослабить результат этого воздействия.

Рассматривая равновесие в колбе, где плотность больше, видим, что открывание клапана на мембране приводит к уменьшению этой плотности. Система должна сопротивляться этому, вызывая процессы, стремящиеся ослабить результат открытия клапана. Таким процессом является механокалорический поток тепла, направленный в колбу с высокой плотностью. Этот поток тепла уменьшает скорость снижения Δl .

2.5.13. Неравновесные процессы в частично замкнутой системе.

Полностью замкнутая система, которая рассмотрена в предыдущем разделе, трудно реализуется в опытах из-за сложности обеспечения тепловой изоляции газа в колбах. Однако замкнутость по процессам обмена частиц с внешней средой достигается сравнительно легко и часто используется как в научных исследованиях, так и в промышленной технологии. Рассмотрим неравновесные процессы в таких частично открытых системах на примере однокомпонентного газа, заполняющего систему двух колб, разделенных мембраной.

СИСТЕМА ДВУХ КОЛБ

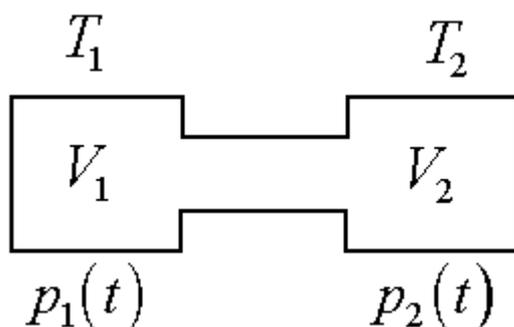


Рис.2.14.

Будем считать, что теплообмен газа со стенками резервуаров разрешен. При этом для простоты примем, что внешние условия стационарны: колба 1 поддерживается при температуре T_1 , а колба 2 - при температуре $T_2 < T_1$ (см.рис.2.14).

Примем, что $V_1 = V_2 = V$, $p_1(0) = p_2(0)$.

Замкнутость рассматриваемой системы по обмену частицами с внешней средой позволяет записать:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{\bar{n}\bar{u}\Omega}{V},$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -\frac{\bar{n}\bar{u}\Omega}{V},$$

где Ω - проходное сечение мембраны.

Разность этих равенств дает (при $\frac{d(\Delta T)}{dt} = 0$):

$$\frac{d(n_1 - n_2)}{dt} = \frac{d\left(\frac{p_1 - p_2}{kT}\right)}{dt} = \frac{dX_p}{dt} = -\frac{2}{V}\bar{n}J_p = -\frac{2\bar{n}}{V}(L_{pq}X_q^0 + L_{pp}X_p). \quad (2.265)$$

Общее решение однородной части уравнения (2.265) имеет вид

$$X_p = Ae^{-\frac{2\bar{n}}{V}L_{pp}t},$$

а частное решение неоднородного уравнения, не зависящее от времени, можно записать так:

$$X_p = -\frac{L_{pq}}{L_{pp}}X_q^0.$$

С учетом начального условия $X_p(t=0) = 0$ будем иметь:

$$X_p(t) = -\frac{L_{pq}}{L_{pp}}X_q^0\left(1 - e^{-\frac{2\bar{n}}{V}L_{pp}t}\right).$$

График полученного решения приведен на рис.2.15.

ЗАВИСИМОСТЬ $X_p(t)$ ДЛЯ ЧАСТИЧНО ЗАМКНУТОЙ СИСТЕМЫ

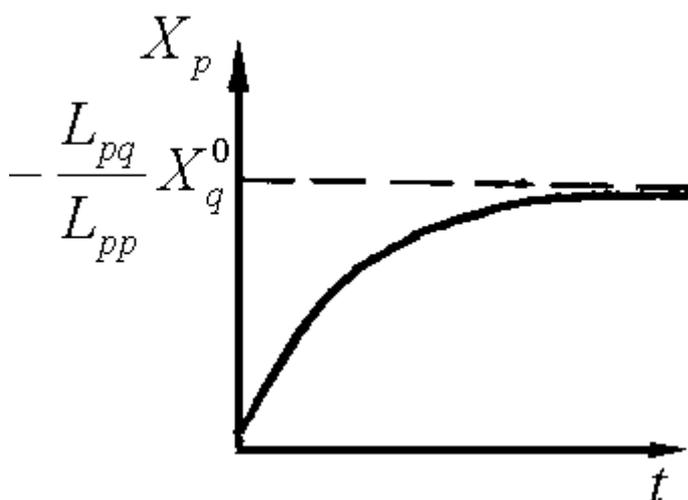


Рис.2.15.

Таким образом, термомолекулярная разность давлений свременем релаксации

$\tau_k = \frac{V}{2\bar{n}L_{pp}}$ выходит на стационарное значение

$$X_p = -\frac{L_{pq}}{L_{pp}} X_q^0$$

Для рассматриваемого случая $X_q^0 > 0$, $L_{pq} < 0$, поэтому $X_p > 0$, т.е. давление повышается в колбе 1.

Далее обобщим полученный результат на системы произвольным числом термодинамических сил. Пусть l сил (из ихобщего числа m) поддерживаются постоянными. Это возможно только в том случае, если по сопряженным этим l силам термодинамическим потокам система является открытой. По потокам, сопряженным остальным $(m-l)$ силам, система замкнута. Такая система с течением времени приходит в стационарное состояние, в котором $(m-l)$ термодинамических сил подстраиваются под l сил, которые поддерживаются постоянными.

Стационарное состояние, к которому стремится частично замкнутая система при l постоянно действующих термодинамических силах носит название **стационарного состояния l -го порядка**. Если система полностью замкнута, то наступающее при $t \rightarrow \infty$ равновесное состояние можно определить как стационарное состояние нулевого порядка. Рассмотренный случай постоянной разности температур в системе двух колб, заполненных

однокомпонентным газом, является при $t \rightarrow \infty$ стационарным состоянием первого порядка.

В общем случае в системе с m термодинамическими силами, в которой силы с первой по l -тую поддерживаются постоянными, производство энтропии можно записать в виде:

$$\Sigma = \sum_{i=1}^m J_i X_i = \sum_{i=1}^l J_i X_i^0 + \sum_{j=l+1}^m J_j X_j(t)$$

В замкнутой системе термодинамические силы убывают с течением времени до нуля и $\Sigma \rightarrow 0$. В частично замкнутой системе тоже убывает, но не до нулевого значения, так как есть силы, поддерживаемые на постоянном уровне за счет контакта с внешней средой.

Найдем минимальное значение Σ , к которому должна стремиться эта величина при $t \rightarrow \infty$ путем поиска экстремума Σ как функции непостоянных подстраиваемых сил (X_{l+1}, \dots, X_m):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Sigma}{\partial X_{l+1}} &= J_{l+1} + \sum_{i=1}^m X_i \frac{\partial J_i}{\partial X_{l+1}} = 2J_{l+1} = 0, \\ \frac{\partial \Sigma}{\partial X_{l+2}} &= 2J_{l+2} = 0, \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{\partial \Sigma}{\partial X_m} &= 2J_m = 0, \end{aligned} \tag{2.266}$$

$(m-l)$ условий (2.266) позволяют найти все подстраиваемые силы $X_{l+1}^{cm}, \dots, X_m^{cm}$, соответствующие стационарному состоянию l -того порядка.

Производство энтропии в этом стационарном состоянии будет равно

$$\Sigma = \sum_{i=1}^l J_i X_i = \sum_{i=1}^l X_i \left(\sum_{k=1}^l L_{ik} X_k^0 + \sum_{k=l+1}^m L_{ik} X_k^{cm} \right). \tag{2.267}$$

В следующем разделе подведем некоторые итоги рассмотрения методов неравновесной термодинамики макрообъектов, помещенных в газ.

2.5.14. Общая характеристика, достоинства и недостатки нелокальной неравновесной термодинамики макрообъектов.

1. Нелокальная неравновесная термодинамика макрообъектов (прерывных систем) свободна от недостатков, присущих локальной неравновесной термодинамике и связанных с требованиями квазизамкнутости и квазиравновесности произвольного малого элемента объема однофазных сред.

Это позволяет расширить круг задач для их анализа с помощью методов неравновесной термодинамики на многофазные системы и произвольные режимы переноса молекул веществ.

2. Переход от рассмотрения малого элемента объема каналу макроскопических систем приводит к значительному росту числа возможных термодинамических сил, чисел соответствующих потоков и кинетических коэффициентов, что существенно обогащает наши представления о совокупности кинетических явлений.

3. Кинетические коэффициенты переноса вещества в макросистеме зависят не только от свойств переносимого вещества (как в локальной термодинамике), но и от совокупности параметров (в том числе и геометрических) макроструктуры всего рассматриваемого объекта.

4. Однако применение методов нелокальной неравновесной термодинамики макрообъектов ограничено предположениями о стационарности процессов и малости термодинамических сил.

В следующем разделе рассмотрим так называемую макролокальную неравновесную термодинамику, в которой удастся освободиться от упомянутых в пункте 4 недостатков.

2.6. Макролокальная неравновесная термодинамика движения газов в мембранах с длинными каналами.

Предлагаемый метод можно рассматривать как удобную теоретическую модель тонкопленочных мембран: у которых толщина пленки L (длина канала) много больше диаметра пор $2R$. В таких мембранах влияние теплообмена с перегородкой, в которую встраивается мембрана, незначительно. Для тонких мембран более удобной и адекватной является модель в виде плоскопараллельной пластины, пронизанной капиллярами. При $L \gg R$ условие малости перепадов давления и температуры на такой мембране может быть снято при сохранении линеаризованной постановки задачи. Рассмотрим эту проблему подробнее.

2.6.1. Постановка задачи переноса газов в мембранах с длинными каналами.

Пусть однородная плоскопараллельная бесконечная пластина, пронизанная каналами омывается однородными n -компонентными газовыми смесями, температура, давление и концентрации которых поддерживаются постоянными по обе стороны от нее. Будем считать, что цилиндрические каналы перпендикулярны к поверхности пластины и в любом сечении, параллельном ее поверхности, дают правильную решетку. В этом случае

вся пластина может быть разбита на одинаковые ячейки правильной формы, содержащие только один канал. В силу одинаковости ячеек вместо всей пластины достаточно рассмотреть перенос тепла и массы в одной из них, причем поперечные потоки на боковой границе ячейки должны быть равны нулю. В дальнейшем удобно считать сечения ячейки и канала круглыми и концентричными.

Результаты такого подхода будут справедливы и для одиночного длинного канала в перегородке, если пренебречь поперечными потоками тепла, роль которых снижается по мере удлинения канала ($L \gg R$).

Для вывода основных закономерностей движения газов в такой мембране в качестве объема, в котором будут рассматриваться балансы числа частиц, энергии, энтропии, удобно выбрать объем ячейки, заключенный между плоскостями с координатами z и $z + \Delta z$ (ось z перпендикулярна к пластине, см. рис. 2.16).

ПЛОСКАЯ МЕМБРАНА И ЕЕ ЯЧЕЙКА

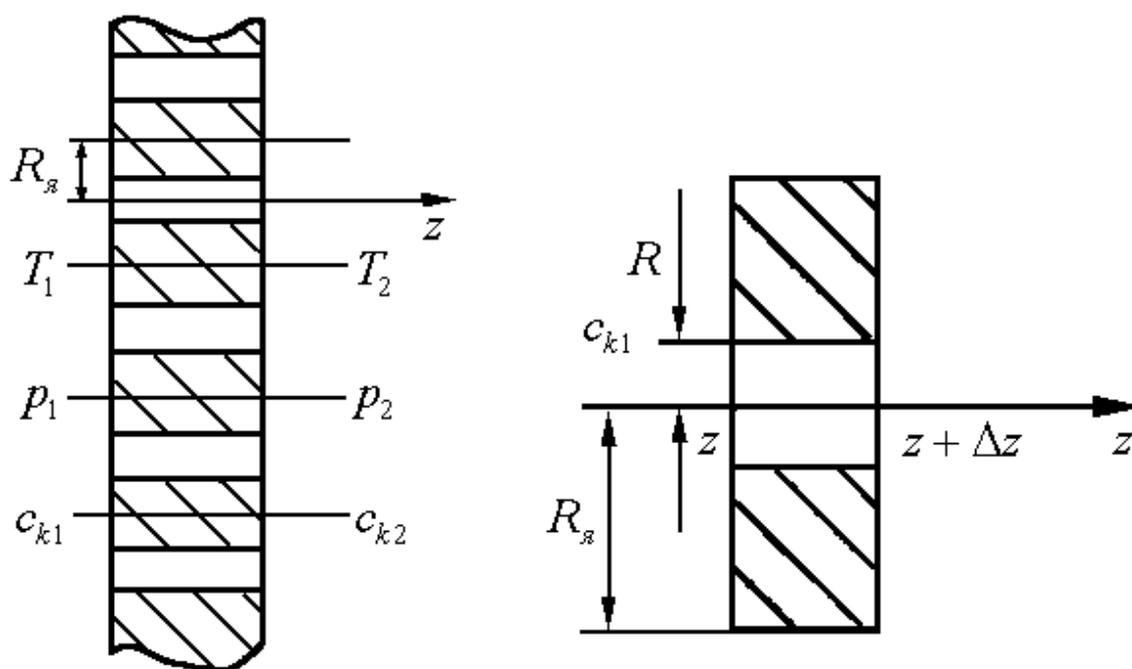


Рис. 2.16.

Расстояние Δz выбирается так, чтобы на этой длине в ячейке радиуса R_s могло установиться тепловое равновесие между газом и твердым телом за счет столкновений молекул в рассматриваемом объеме, т.е. этот элемент длины ячейки должен быть квазизамкнутым, как в локальной неравновесной термодинамике. Количество столкновений внутри объема

$\pi R^2 \Delta z$, благодаря которым организуется определенная температура T , должно быть гораздо больше числа обменов частицами на границах объема (торцах канала ячейки).

Требования квазизамкнутости ограничивают применение локальной термодинамики только вязким режимом, так как размеры элемента объема должны быть много больше λ . В нашем случае Δz также должна быть больше длины свободного пробега частиц в системе, но для свободного молекулярного режима такой длиной становится диаметр канала. Молекулы в этом случае сталкиваются, в основном, со стенками канала, и средний путь равен его диаметру. Если обеспечить выбор Δz так, чтобы было $\Delta z \ll R$, то тем самым можно удовлетворить требования квазизамкнутости в любом режиме течения, включая свободномолекулярный. Однако при этом необходимо также выполнить условие $\Delta z \ll L$, чтобы максимальная разность давлений, температур и концентраций на участке Δz была мала. Точнее, необходимо, чтобы:

$$\frac{R}{T} \frac{dT}{dz} \ll 1, \quad \frac{R}{p} \frac{dp}{dz} \ll 1, \quad \frac{R}{c_k} \frac{dc_k}{dz} \ll 1. \quad (2.268)$$

Если L значительно больше R , этим двум условиям можно вполне удовлетворить при $\Delta T \sim T$ и т.д. Так как $\Delta z \ll R$, то такой подход можно назвать **макролокальным** (размер элемента длины Δz ячейки больше макроскопического размера R). При выполнении условия $R \ll \Delta z \ll L$ элементу объема можно приписать определенные значения параметров, задающих равновесную энтропию, несмотря на наличие произвольно больших перепадов $\Delta T, \Delta p, \Delta c_k$ на концах канала. Например, величину $\frac{R}{T} \frac{\Delta T}{L}$ можно сделать какой угодно малой за счет увеличения L .

2.6.2. Уравнение баланса энтропии в элементе ячейки мембраны.

Рассмотрим баланс энтропии в элементарном объеме ячейки длиной Δz и площадью сечения $\Omega_{\text{я}} = \pi R_{\text{я}}^2$:

$$\frac{d(S_{\text{я}} \Delta z)}{dt} = \Sigma_{\text{я}} \Delta z - \int_{\Omega_{\text{я}}} \mathbf{j}_{s, \text{полн.}}(z) d\Omega_{\text{я}} - \int_{\Omega_{\text{я}}} \mathbf{j}_{s, \text{полн.}}(z + \Delta z) d\Omega_{\text{я}}, \quad (2.269)$$

где $S_{\text{я}}, \Sigma_{\text{я}}$ - энтропия и производство энтропии на единицу длины ячейки. Здесь учтено, что потоки энтропии (так же, как числа частиц и энергии) через боковую границу ячейки равны нулю в силу одинаковости, эквивалентности всех ячеек.

Этот факт также приводит к тому, что векторы скорости и плотности потоков имеют единственную составляющую вдоль оси z , поэтому в дальнейшем изложении опустим знак вектора перед этими величинами (индекс j тоже опустим для простоты записи). Для определенности опять будем считать, что $T_1 > T_2$, $p_1 > p_2$, $c_{k1} > c_{k2}$ и, следовательно, $p(z) > p(z + \Delta z)$ или $dp/dz < 0$. Поэтому (2.269) можно переписать в виде:

$$\frac{d(S_j \Delta z)}{dt} = \Sigma_j \Delta z - \int_0^{R_j} j_{s,полн.}(z,r) 2\pi r dr - \int_0^{R_j} j_{s,полн.}(z + \Delta z,r) 2\pi r dr. \quad (2.270)$$

Через сечение z поток энтропии поступает в ячейку, поэтому первый интеграл, являющийся положительной величиной, входит в (2.270) со знаком «+», второй интеграл соответствует утечке энтропии из элемента объема, поэтому он входит в (2.270) со знаком «-».

Плотность потока энтропии может быть представлена в виде (см. (2.179)):

$$j_{s,полн.} = \frac{j_e}{kT} - \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k n_k u_k}{kT}, \quad (2.271)$$

причем n_k в твердом теле считаем равной нулю, так как пренебрегаем растворением газовых частиц в матрице мембраны.

При подстановке (2.271) в (2.270) мы приходим к интегралам от скоростей компонентов и плотностей потоков по сечению ячейки, для которых введем обозначения:

$$J_e(z) = \int_0^{R_j} j_e(z,r) 2\pi r dr, \quad (2.272)$$

$$J_k(z) = \int_0^{R_j} n_k u_k(z,r) 2\pi r dr, \quad (2.273)$$

$$J_s(z) = \int_0^{R_j} j_{s,полн.}(z,r) 2\pi r dr, \quad (2.274)$$

$$J_q(z) = \int_0^{R_j} j_q(z,r) 2\pi r dr, \quad (2.275)$$

Беря интеграл по сечению ячейки от выражения (2.271) и учитывая (2.272-2.274), получим:

$$J_s = \frac{J_e}{kT} - \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k J_k}{kT}. \quad (2.276)$$

2.6.3. Производство энтропии в единице длины ячейки.

Подставляя (2.274) в (2.270), с учетом стационарности процессов ($dS/dt = 0$) после деления на Δz получим:

$$\Sigma_{\text{я}} = \frac{dJ_s}{dz}. \quad (2.277)$$

В выражении (2.276) от координаты z зависят только температура T и химический потенциал μ_k . Так как источников и стоков энергии и числа частиц в элементе объема $\pi R_{\text{я}}^2 \Delta z$ нет, то потоки J_e и J_k являются величинами, не зависящими от z . Поэтому выражение для производства энтропии на единицу длины ячейки будет следующим:

$$\Sigma_{\text{я}} = -J_e \frac{1}{kT^2} \frac{dT}{dz} - \sum_{k=1}^n J_k \frac{d}{dz} \left(\frac{\mu_k}{kT} \right). \quad (2.278)$$

Учитывая выражение для логарифма доли занятых состояний

$$\alpha_k = \frac{\mu_k}{kT} = \ln \left[\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_k kT} \right)^{3/2} \frac{p_k}{kT} \right], \quad (2.279)$$

легко получить, что

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{\mu_k}{kT} \right) = -\frac{h_k}{kT^2} \frac{dT}{dz} + \frac{1}{p_k} \frac{dp_k}{dz}, \quad (2.280)$$

$$h = \sum_{k=1}^n n_k h_k, \quad h_k = \frac{5}{2} kT,$$

здесь вместо переменных p и c_k использованы парциальные давления, что часто предпочтительней, особенно для многокомпонентных смесей. Используя соотношение для потока тепла (см. (2.142, 2.272-2.275))

$$J_q = J_e - \sum_{k=1}^n J_k h_k, \quad (2.281)$$

выражение (2.278) можно переписать в виде:

$$\Sigma_{\text{я}} = -\frac{J_q}{kT^2} \frac{dT}{dz} - \sum_k \frac{J_k}{p_k} \frac{dp_k}{dz}. \quad (2.282)$$

Вводя обобщенные термодинамические силы

$$X_q = -\frac{1}{kT^2} \frac{dT}{dz}, \quad X_k = -\frac{1}{p_k} \frac{dp_k}{dz}, \quad (2.283)$$

получаем стандартное выражение для производства энтропии, выраженное через сумму произведений потоков на силы:

$$\Sigma_s = J_q X_q + \sum_k J_k X_k. \quad (2.284)$$

2.6.4. Феноменологические соотношения для потоков.

Феноменологические соотношения для потоков имеют следующий вид:

$$J_q = L_{qq} X_q + \sum_{k=1}^n L_{qk} X_k,$$

$$J_k = L_{kq} X_q + \sum_{l=1}^n L_{kl} X_l. \quad (2.285)$$

В частности, для бинарной смеси соотношения (2.285) можно выписать более подробно:

$$J_q = -L_{qq} \frac{1}{kT^2} \frac{dT}{dz} - L_{q1} \frac{1}{p_1} \frac{dp_1}{dz} - L_{q2} \frac{1}{p_2} \frac{dp_2}{dz},$$

$$J_1 = -L_{1q} \frac{1}{kT^2} \frac{dT}{dz} - L_{11} \frac{1}{p_1} \frac{dp_1}{dz} - L_{12} \frac{1}{p_2} \frac{dp_2}{dz}, \quad (2.286)$$

$$J_2 = -L_{2q} \frac{1}{kT^2} \frac{dT}{dz} - L_{21} \frac{1}{p_1} \frac{dp_1}{dz} - L_{22} \frac{1}{p_2} \frac{dp_2}{dz}.$$

Такой выбор термодинамических сил удобен, в частности, при рассмотрении режимов течения, близких к свободномолекулярным. В этом режиме ($Kn \rightarrow \infty$) молекулы компонентов практически не сталкиваются друг с другом, и их движение полностью определяется градиентом T и градиентом собственного парциального давления. В этом случае перекрестные коэффициенты, показывающие влияние градиента парциального давления другого компонента, должны обращаться в нуль ($L_{12} = L_{21} = 0$). В других режимах L_{12} и L_{21} будут показывать роль взаимных столкновений частиц разных сортов.

В экспериментах нередко измеряют перенос какого-либо компонента через мембрану в условиях $\nabla T = \nabla p = 0$. Для бинарной смеси в этом случае $dp_1/dz = -dp_2/dz$, и потоки компонентов будут равны:

$$J_1 = -\left(\frac{L_{11}}{p_1} - \frac{L_{12}}{p_1}\right) \frac{dp_1}{dz} = -\pi R^2 D_1 \frac{dn_1}{dz}, \quad (2.287)$$

$$J_2 = -\left(\frac{L_{22}}{p_2} - \frac{L_{21}}{p_1}\right) \frac{dp_2}{dz} = -\pi R^2 D_2 \frac{dn_2}{dz}, \quad (2.288)$$

где D_1, D_2 - так называемые **истинные коэффициенты диффузии**.

Для того чтобы можно было сравнивать кинетические коэффициенты макролокальной неравновесной термодинамики с кинетическими коэффициентами мембраны конечной толщины (2.206), выразим производные от парциальных давлений p_k через производные от давления смеси p и молярной концентрации c :

$$\frac{1}{p_k} \frac{dp_k}{dz} = \frac{1}{p} \frac{dp}{dz} + \frac{1}{c_k} \frac{dc_k}{dz}. \quad (2.289)$$

Подставляя (2.289) в (2.286) и учитывая, что $\frac{dc_1}{dz} = -\frac{dc_2}{dz}$, будем иметь:

$$\begin{aligned} J_q &= -L_{qq} \frac{1}{kT^2} \frac{dT}{dz} - \left(\frac{L_{q1} + L_{q2}}{n} \right) \frac{1}{kT} \frac{dp}{dz} - \left(\frac{L_{q1}}{n_1} - \frac{L_{q2}}{n_2} \right) \frac{p}{kT} \frac{dc_1}{dz}, \\ J_1 &= -L_{1q} \frac{1}{kT^2} \frac{dT}{dz} - \left(\frac{L_{11} + L_{12}}{n} \right) \frac{1}{kT} \frac{dp}{dz} - \left(\frac{L_{11}}{n_1} - \frac{L_{12}}{n_2} \right) \frac{p}{kT} \frac{dc_1}{dz}, \\ J_2 &= -L_{2q} \frac{1}{kT^2} \frac{dT}{dz} - \left(\frac{L_{21} + L_{22}}{n} \right) \frac{1}{kT} \frac{dp}{dz} - \left(\frac{L_{21}}{n_1} - \frac{L_{22}}{n_2} \right) \frac{p}{kT} \frac{dc_1}{dz}. \end{aligned} \quad (2.290)$$

Вообще говоря, величины в скобках можно было бы назвать кинетическими коэффициентами, но сумма произведений таких сил потоков, как в (2.290), не дает выражения для производства энтропии, и перекрестные коэффициенты не будут равны. Чтобы симметризовать матрицу кинетических коэффициентов (2.290), надо перейти к потокам, которые являются сопряженными термодинамическим силам,

$$X_q = -\frac{1}{kT^2} \frac{dT}{dz}, \quad X_p = -\frac{1}{kT} \frac{dp}{dz}, \quad X_D = -\frac{p}{kT} \frac{dc_1}{dz},$$

а именно

$$J_q, J_p = \frac{J_1 + J_2}{n} = \pi R^2 \bar{w}, \quad J_D = \frac{J_1}{n_1} - \frac{J_2}{n_2} = \pi R^2 (\bar{u}_1 - \bar{u}_2), \quad (2.291)$$

где $\bar{w} = c_1 \bar{u}_1 + c_2 \bar{u}_2$, а \bar{u}_1, \bar{u}_2 - z -компоненты скоростей компонентов смеси, усредненные по сечению канала ячейки.

Производя сложение второй и третьей строк (2.290) и их вычитание в соответствии с (2.291), нетрудно получить выражения для потоков J_q, J_p, J_D :

$$\begin{aligned} J_q &= L_{qq}^{Ml} X_q + L_{qp}^{Ml} X_p + L_{qD}^{Ml} X_D, \\ J_p &= L_{pq}^{Ml} X_q + L_{pp}^{Ml} X_p + L_{pD}^{Ml} X_D, \\ J_D &= L_{Dq}^{Ml} X_q + L_{Dp}^{Ml} X_p + L_{DD}^{Ml} X_D, \end{aligned} \quad (2.292)$$

где введены следующие обозначения:

$$L_{pp}^{ml} = \frac{L_{11} + 2L_{12} + L_{22}}{n^2}, \quad L_{pD}^{ml} = \left(\frac{L_{11} + L_{21}}{nn_1} - \frac{L_{12} + L_{22}}{nn_2} \right),$$

$$L_{Dq}^{ml} = \frac{L_{1q}}{n_1} - \frac{L_{2q}}{n_2}, \quad L_{qq}^{ml} = L_{qq}, \quad L_{qp} = \frac{L_{q1} + L_{q2}}{n},$$

$$L_{qD}^{ml} = \frac{L_{q1}}{n_1} - \frac{L_{q2}}{n_2}, \quad L_{pq}^{ml} = \frac{L_{1q} + L_{2q}}{n},$$

$$L_{Dp}^{ml} = \frac{L_{11} + L_{12}}{n_1 n} - \frac{L_{21} + L_{22}}{nn_2}, \quad L_{DD}^{ml} = \frac{L_{11}}{n_1^2} - \frac{2L_{12}}{n_1 n_2} + \frac{L_{22}}{n_2^2}.$$

Следует отметить, что из соотношений Онзагера для кинетических коэффициентов (2.286) следуют соотношения Онзагера для кинетических коэффициентов (2.292).

Феноменологические соотношения (2.292) аналогичны соотношениям (2.206), написанным для мембраны конечной толщины, если принять $X_Q = 0$. Только вместо термодинамических сил в виде конечных разностей имеем производные от T , p , c вдоль канала. Если имеем дело с длинными однородными каналами, на концах которых поддерживаются малые Δp , ΔT , Δc , то очевидно, что $\frac{dp}{dz} \approx \frac{\Delta p}{L}$, $\frac{dT}{dz} \approx \frac{\Delta T}{L}$, $\frac{dc_1}{dz} \approx \frac{\Delta c_1}{L}$, в любой точке z . Тогда, например, можно записать следующие соотношения между соответствующими коэффициентами макролокальной термодинамики (2.292) и коэффициентами для мембраны конечной толщины:

$$\lim_{L \rightarrow \infty} L_{pp}^{ml} = \frac{L_{pp}^{ml}}{L}. \quad (2.293)$$

Макролокальные коэффициенты отличаются тем, что они не могут зависеть от длины канала L , так как эта величина не является характеристикой элемента длины ячейки мембраны Δz .

2.7. О неравновесной термодинамике внешнего обтекания тел.

На проблеме внутренних течений газовых смесей мы достаточно подробно рассмотрели различные варианты термодинамического описания неравновесных процессов. Задача внешнего обтекания, вообще говоря, могут быть рассмотрены на основе тех же самых приемов. Например, пусть есть сферическая капля, находящаяся в бинарной смеси газов при наличии в среде градиентов давления, температуры, концентрации. Размер капли $2R$ может быть сравнимым с длиной свободного пробега. В этом случае локальная неравновесная термодинамика не может описать поле течения, по

крайней мере, в области порядка нескольких длин свободного пробега возле капли. Тогда используется макроскопический подход, заключающийся в том, что законы сохранения энергии, импульса и числа частиц применяются к макроскопическому объему, включающему всю каплю и область около нее размером, много большим как радиуса капли, так и длины свободного пробега. Потоки энергии и числа частиц на границе такого объема находят на основе решения задачи спомощью аппарата локальной неравновесной термодинамики. Подробное рассмотрение этих вопросов можно найти в работах В.И. Ролдугина и С.П. Баканова из института физхимии АН РФ.

2.8. Выводы по квазиравновесным методам описания переноса газов.

Подводя итоги рассмотрения неравновесных процессов в газах и процессов, связанных с их взаимодействием со окружающими телами, следует отметить следующее.

1. Ориентируясь на весь комплекс методов неравновесной термодинамики, по видимому, можно описать любые необратимые процессы, исключая только нелинейные задачи, соответствующие большим отклонениям от равновесия.
2. Хотя неравновесная термодинамика не позволяет предсказывать значение кинетических коэффициентов, тем не менее, перед тем как решать задачу на кинетическом уровне описания можно рекомендовать рассматривать задачу с помощью неравновесной термодинамики. Такое рассмотрение позволяет понять основные внешние связи объекта с окружающей средой, записать линейные выражения для термодинамических потоков и дает ряд соотношений, полезных для более подробных расчетов кинетического уровня.
3. Если есть возможность проведения экспериментальных исследований неравновесных процессов, то термодинамические расчеты в совокупности с экспериментом, поставленным в соответствии с выводами неравновесной термодинамики, дают практически исчерпывающие сведения для описания этих процессов.

Дальнейшая часть курса будет посвящена методам предсказания кинетических коэффициентов феноменологических соотношений локального, макролокального и нелокального методов неравновесной термодинамики.

ГЛАВА 3. СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕРЕНОСА ГАЗА.

3.1. Элементарные кинетические теории.

3.1.1. Введение.

Молекулярно-динамические расчеты траекторий достаточно большой совокупности частиц показывают, что начальные условия быстро «забываются», и поведение каждой частицы спустя некоторое время после начала процесса выглядит почти полностью хаотическим. Поэтому можно надеяться получить соответствующее эксперименту описание поведения газов, совершенно не опираясь на детали молекулярных столкновений или пользуясь минимальной информацией о них.

Яркими примерами успешности такого подхода являются максвелловский или больцмановский выводы равновесного распределения частиц по скоростям, которое действительно не зависит от сечений взаимодействия и начальных условий.

Когда возникает необходимость расчета кинетических коэффициентов, то кажется естественным на каждом этапе проводимых вычислений помнить и максимально использовать свойство систем многих частиц стремиться к наиболее вероятному, равновесному состоянию с полной потерей «памяти» о начальных условиях процесса. Хотя строгое описание неравновесных явлений призвано связывать макроскопические потоки, измеряемые в опыте, с характеристиками столкновений молекул и поэтому немислимо без учета деталей взаимодействия атомов друг с другом, но эти детали в конечных выражениях для кинетических коэффициентов присутствуют, как правило, в виде комплекса параметров, имеющих смысл средней длины свободного пробега молекулы среди других частиц $\lambda \cong (\pi d^2 n)^{-1}$. Пользуясь представлением о средней длине свободного пробега частиц, можно попытаться найти выражения для некоторых кинетических коэффициентов, черпая остальные недостающие данные из предположения о полной хаотизации и почти полной потере памяти частицы о своей траектории.

На основе представлений о хаотическом движении частицы можно понять основные черты явлений переноса в газах, жидкостях и твердых телах. Рассмотрим эту задачу.

3.1.2. Коэффициенты диффузии случайного блуждания частиц.

Ограничимся одномерным случаем и рассмотрим хаотическое блуждание частицы, моделируя его следующим образом:

1) частица может находиться только в узлах одномерной решетки с координатами $0, \pm a, \pm 2a, \pm 3a, \dots$;

2) в моменты времени $t = \tau, 2\tau, 3\tau, \dots$ эта частица перескакивает из некоторого узла решетки в ближайшие узлы, причем вероятности перехода в левый или правый узел равны.

На первый взгляд модель кажется очень искусственной, однако она «ухватывает» основной характер диффузии частиц в различных средах. Если мы имеем плоский фронт диффузии, например, в канале, то смещения частиц в поперечном направлении (параллельном плоскости фронта) не приводят к изменению физической ситуации и значимыми будут только продольные смещения, которые как раз и учитывает рассматриваемая модель. Любая диффузия частиц в газе, жидкости или твердом теле характеризуется некоторым расстоянием - средней длиной скачка, и средним временем, которое приходится на один скачок. При диффузии частицы в газовой среде длина скачка соответствует средней длине свободного пробега, а в качестве времени скачка следует брать время свободного пробега с тепловой скоростью v_i , тогда

$$\tau = \frac{\lambda}{v_i}.$$

При диффузии частицы в канале в свободномолекулярном режиме средняя длина скачка равна диаметру этого канала, а время «сидения» частицы на стенке в адсорбционной потенциальной яме можно принять в качестве времени скачка. Следует отметить, что характер диффузии в канале в свободномолекулярном режиме наиболее близок к условиям, принятым в модели. Если же рассматривать плоский фронт диффузии примесных частиц в твердом теле по межузлиям, то и в этом случае, как в модели, примесные частицы занимают дискретные межузельные положения, в каждом из которых они пребывают некоторое время, необходимое для того, чтобы случайным образом в результате флуктуаций энергии при тепловом движении частица

смогла преодолеть потенциальный барьер перехода между соседними межузельными положениями.

Следует заметить, что в нашей модели диффузии мы полностью исключили детерминистический характер движения частиц, которое должно происходить в полном соответствии с законами Ньютона. Законы механики Ньютона заменены простейшей стохастической моделью, в которой хаотические столкновения сосредой вызывают беспорядочные перескоки из узла в узел с равной вероятностью налево или направо. Правомерность предположения о равной вероятности скачка налево или направо целесообразно обсудить подробнее.

Если мы рассматриваем движение частиц в потенциальном поле других частиц в соответствии с законами механики, то очевидно, что каждый последующий шаг вдоль траектории будет обусловлен предысторией частицы, ее скоростью, ускорением. Однако в случае диффузии в свободномолекулярном режиме адсорбцией на стенках частица, придя на новое место с какой-то определенной скоростью, сравнительно быстро ее «забывает».

Прежде, чем вырваться из потенциальной ямы, рассматриваемая частица, окруженная другими частицами, находящимися в непрерывном хаотическом движении, совершает миллионы колебаний. Естественно, что новый диффузионный скачок происходит практически с равной вероятностью направо или налево. Если бы мы все же применили механику Ньютона в такой ситуации хаотического внешнего поля, то с высокой точностью мы бы получили результат равной вероятности скачка направо или налево, независимо от того, откуда и с какой скоростью пришла частица в данный узел.

Итак, вернемся к предложенной модели и поставим себе целью найти средний квадрат расстояния $\langle x^2 \rangle = \langle (ma)^2 \rangle$, на которое смещается частица за время $t = n\tau$. Для этого введем вероятность $p(m, n)$ того, что частица находится в узле $x = ma$ в промежуток времени от $n\tau$ до $(n+1)\tau$. Для краткости этот промежуток времени будем называть промежутком времени $n\tau$. Если частица попала в узел ma в момент $n\tau$, то это могло произойти только в том случае, если в промежутке времени $(n-1)\tau$ частица находилась в соседних узлах $(m-1)$ или $(m+1)$. Этот факт можно записать с помощью введенной выше вероятности следующим образом:

$$p(m, n) = \frac{1}{2} p(m-1, n-1) + \frac{1}{2} p(m+1, n-1). \quad (3.1)$$

Предположим, что в промежуток времени от 0 до τ ($n=0$) частица находилась в узле $x=0$ ($m=0$). Рассмотрим дальнейшее поведение частицы в соответствии с уравнением (3.1). Наиболее наглядно это можно изобразить на координатных плоскостях $x(t)$ и $p(x)$ (см. рис.3.1).

Нетрудно убедиться, что сумма вероятностей для каждого n ($0, 1, 2, 3, \dots$) равна 1. Среднее значение квадрата номера узла определяется выражением:

$$\langle m^2 \rangle = \sum_m m^2 p(m, n). \quad (3.2)$$

Оно характеризует ширину распределения $p(m)$ и очевидно является функцией n (времени). С течением времени вероятность того, что узел занят, снижается для малых m , а распределение вероятностей распространяется на все более дальние от начала координат узлы оси x (см. огибающую кривую распределения $p(m, n)$ на рис.3.1).

СЛУЧАЙНОЕ БЛУЖДЕНИЕ ЧАСТИЦ

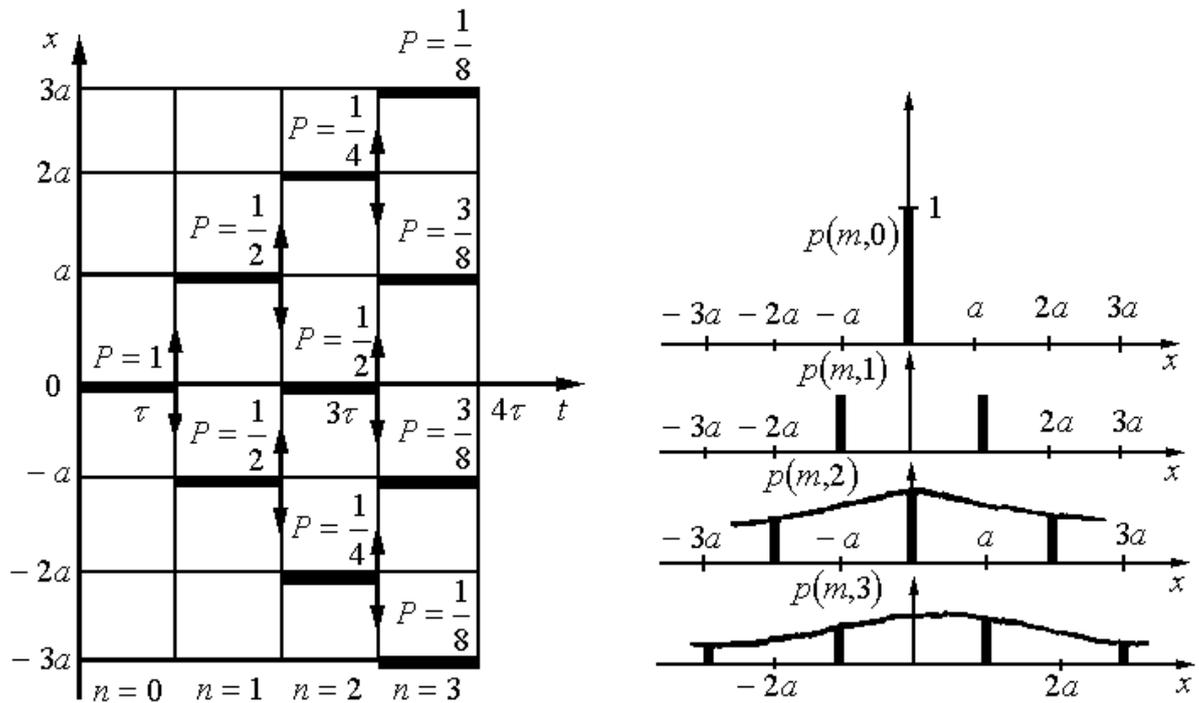


Рис.3.1.

В соответствии с рис.3.1 и формулой (3.2) найдем $\langle m^2 \rangle$ для $n = 1, 2, 3$:

$$\begin{aligned}
n = 1 \quad \langle m^2 \rangle &= 2 \frac{1}{2} 1^2 = 1, \\
n = 2 \quad \langle m^2 \rangle &= 2 \frac{1}{4} 2^2 + \frac{1}{2} 0^2 = 2, \\
n = 3 \quad \langle m^2 \rangle &= 2 \frac{1}{8} 3^2 + 2 \frac{3}{8} 1^2 = \frac{12}{4} = 3.
\end{aligned}$$

Эти вычисления легко продолжить и дальше, но уже из приведенных расчетов видно, что

$$\langle m^2 \rangle = n. \quad (3.3)$$

Учитывая, что $m = x/a$ и $n = t/\tau$, получаем:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{a^2}{\tau} t. \quad (3.4)$$

Здесь следует обратить внимание, что если бы в начальный момент времени в начале координат мы имели не одну, а достаточно много частиц, то все вероятности были бы пропорциональны числу частиц, и расширение распределения $p(m, n)$ с течением времени соответствовало бы движению диффузионного фронта.

При хаотическом движении, когда частица на каждый шаг вперед делает один-два шага назад, смещение фронта диффузии пропорционально корню квадратному из времени (а не просто времени, как при конвективном переносе).

Для того, чтобы найти выражение для коэффициента диффузии через параметры нашей модели, надо получить выражение для $\langle x^2 \rangle$, исходя из феноменологического уравнения диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (3.5)$$

Решение уравнения (3.5) с начальным распределением в виде δ -функции Дирака

$$c(x, 0) = \delta(x) \quad (3.6)$$

представляет собой следующее выражение:

$$c(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (3.7)$$

Исследование решения (3.1) при больших n показывает его стремление к (3.7) при $n \rightarrow \infty$.

На основе (3.7) нетрудно найти $\langle x^2 \rangle$:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 c(x,t) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} c(x,t) dx} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx} = 2Dt. \quad (3.8)$$

Это известная **формула Эйнштейна**.

Сравнивая (3.8) и (3.4), легко убедиться, что

$$D = \frac{a^2}{2\tau}. \quad (3.9)$$

Если необходимо найти коэффициент диффузии в газовой среде, то a соответствует λ , и $\tau = \lambda/v_t$, тогда получим:

$$D \sim \lambda v_t, \quad (3.10)$$

а для кнудсеновского течения ($Kn \rightarrow \infty$), когда времена адсорбции можно пренебречь:

$$D^{Kn} \sim R v_t, \quad (3.11)$$

Более строгие подходы уточняют постоянные множители в этих выражениях. Для трехмерной диффузии

$$D = \frac{1}{3} \lambda v_t, \quad (3.12)$$

а диффузия в свободномолекулярном режиме в канале круглого сечения характеризуется коэффициентом

$$D^{Kn} = \frac{2}{3} R v_t. \quad (3.13)$$

Следует помнить, что на основе стохастического подхода к явлениям переноса, вообще говоря, можно построить достаточно строгую кинетическую теорию.

Другой метод получения оценок для различных кинетических коэффициентов основан на идее квазиравновесности, т.е. идеи, которая была нами использована при обсуждении термодинамики неравновесных процессов. Будем считать, что при слабом отклонении от равновесия одночастичная функция распределения незначительно отличается от максвелловской и в первом приближении потоки частиц, энергии и импульса можно оценивать на ее основе. Для того, чтобы научиться делать такие оценки, рассмотрим сначала более подробно свойства функции Максвелла.

3.1.3. Свойства максвелловского распределения.

Распределение Максвелла $f_0(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, или максвеллиан - это равновесная одночастичная функция распределения в трехмерном пространстве скорости и трехмерном физическом пространстве.

Эта функция определена так, что величина

$$f_0(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d v_x d v_y d v_z d x d y d z$$

дает число частиц, находящихся в элементе физического объема $dV = d x d y d z$ и

обладающих проекциями скорости в интервалах $v_x \div v_x + d v_x$, $v_y \div v_y + d v_y$,

$v_z \div v_z + d v_z$.

Не следует путать эту функцию с функциями, описывающими число частиц, имеющих модуль скорости в интервале от v до $v + d v$, или число частиц, имеющих энергию в интервале от E_1 до $E_1 + d E_1$. Хотя распределение Максвелла может не зависеть от направления скорости \mathbf{v} , но для того, чтобы отличать распределения частиц по модулю скорости от распределения в полном пространстве скоростей в обозначениях максвелловской функции удобно оставлять знак вектора у аргумента:

$$f_0 = f_0(\mathbf{v}).$$

Для равновесного газа, находящегося в покоящейся колбе объемом V , максвелловская функция имеет вид:

$$f_{00}(\mathbf{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m\mathbf{v}^2}{2kT}}. \quad (3.14)$$

Здесь $n = \frac{N}{V}$ число частиц в единице объема, $\frac{3}{2} kT = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{m v_i^2}{2}$, а N - число

частиц в объеме V .

В этом случае распределение молекул по координатам физического пространства является однородным. Функцию $f_{00}(\mathbf{v})$ (3.14) называют **абсолютным** максвеллианом.

Если колба с газом движется поступательно со скоростью \mathbf{u} , а газ находится в равновесии относительно стенок колбы, то, очевидно, что функция распределения газовых частиц должна иметь в системе координат, связанной с колбой, такой же вид, как и (3.14):

$$f_{00}(\mathbf{v}') = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m\mathbf{v}'^2}{2kT}}, \quad (3.15)$$

где $\mathbf{v}' = \mathbf{v} - \mathbf{u}$, $\frac{3}{2}kT = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{m(\mathbf{v}_i - \mathbf{u}_i)^2}{2}$,

\mathbf{v}' , \mathbf{v} - скорости молекул в движущейся и лабораторной системах координат, соответственно.

Если произвольный неравновесный газ можно разбить на квазиравновесные элементы объема, характеризующиеся параметрами $n(\mathbf{r}, t)$, $T(\mathbf{r}, t)$ и $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$, то каждому такому элементу объема можно поставить в соответствие так называемую **локально-равновесную функцию распределения** частиц этого объема по скоростям, аналогичную (3.15):

$$f_0(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = n(\mathbf{r}, t) \left(\frac{m}{2\pi kT(\mathbf{r}, t)} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(\mathbf{v}-\mathbf{u}(\mathbf{r}, t))^2}{2kT(\mathbf{r}, t)}}. \quad (3.16)$$

Возвращаясь к абсолютному максвеллиану, заметим, что вероятность иметь скорость от v до $v + dv$ в соответствии с (3.14), (3.15) распадается на три множителя для проекций скорости:

$$\frac{1}{n} f_{00}(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z \quad (3.17)$$

Следовательно, равновесные распределения частиц по проекциям скоростей на декартовы оси координат являются независимыми. Они имеют вид

гауссовской кривой с характерной полушириной $\left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2}$ (см. рис.3.2).

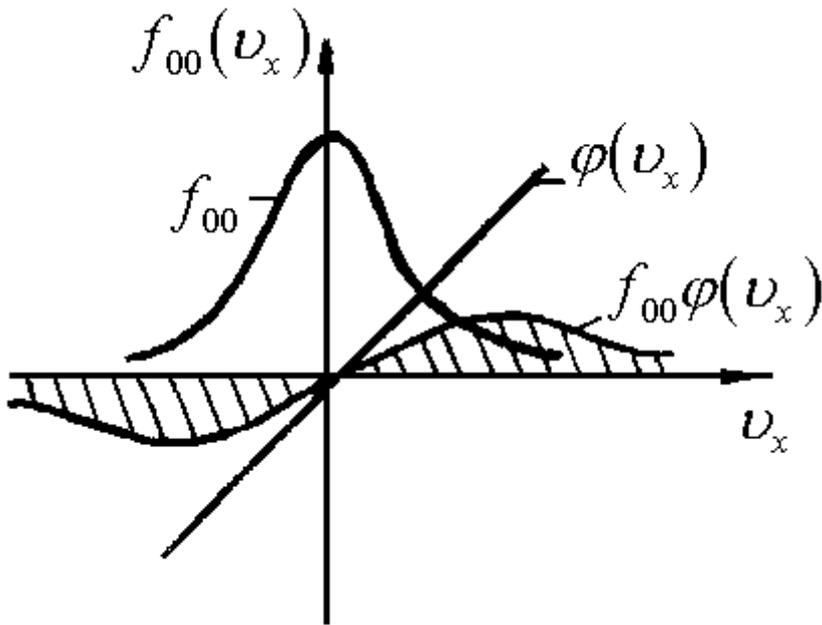


Рис.3.2.

Следует заметить, что $f_{00}(v_x)$ - четная функция, т.е. $f_{00}(v_x) = f_{00}(-v_x)$. Очевидно, что интеграл от $-\infty$ до $+\infty$ от нечетной функции φ , для которой $\varphi(v_x) = -\varphi(-v_x)$, взятый с весом $f_{00}(v_x)$, обращается в нуль (см. рис.3.2):

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_{00}(v_x)\varphi(v_x)dv_x = 0$$

По известной функции $f_{00}(v_x)$ (3.15) можно найти числочастиц, приходящихся на интервал модуля скорости от v до $v + dv$. Рассмотрим трехмерное пространство скорости $\mathbf{v}(v_x, v_y, v_z)$. Заметим, что $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Эту связь можно представлять как уравнение поверхности сферы радиуса v в пространстве (v_x, v_y, v_z) (см. рис.3.3).

ПРОСТРАНСТВО СКОРОСТИ

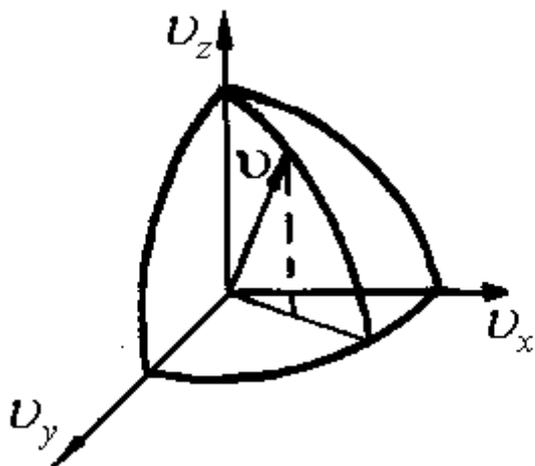


Рис.3.3.

Модуль скорости v может иметь только вектор, конец которого принадлежит этой сфере. Все вектора, модули которых будут находиться в диапазоне от v до $v + dv$, очевидно будут оканчиваться в шаровом слое от v до $v + dv$. Так как на единицу объема пространства скорости в единице объема физического пространства приходится $f_{00}(\mathbf{v})$ частиц, то в шаровом слое $4\pi v^2 dv$ будет находиться следующее их число:

$$f_{00}(v)dv = 4\pi v^2 f_{00}(\mathbf{v})dv = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2 dv. \quad (3.18)$$

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО МОДУЛЮ СКОРОСТИ

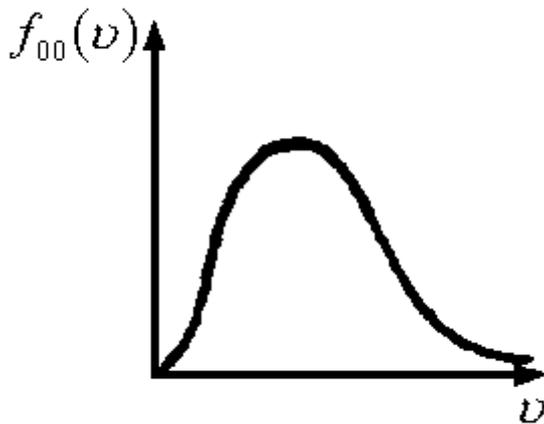


Рис.3.4.

Распределение $f_{00}(v)$ имеет вид кривой проходящей через начало координат с максимумом в точке самого вероятного модуля скорости (см. рис.3.4).

Учитывая, что кинетическая энергия частиц равна $E_1 = \frac{mv^2}{2}$, можно найти распределение по энергиям E_1 на основе того, что из физического смысла распределений $f_{00}(E_1)$ и $f_{00}(v)$ следует равенство:

$$f_{00}(E_1)dE_1 = f_{00}(v)dv, \quad (3.19)$$

в котором dE_1 и dv соответствуют друг другу. Следовательно,

$$\begin{aligned} f_{00}(E_1) &= \frac{f_{00}(v(E_1))}{dE_1/dv} = \frac{f_{00}(v(E_1))}{\frac{m}{2}2v(E_1)} = 4\pi v^2 n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \frac{1}{mv} = \\ &= 2\pi \sqrt{E_1} n (\pi kT)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_1}{kT}}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

В литературе можно встретить все три модификации максвеллиана (3.15), (3.18), (3.20).

Найдем среднюю тепловую скорость частицы в равновесном газе, находящемся при температуре T :

$$\begin{aligned}
\langle v \rangle = v_t &= \frac{1}{n} \int_0^\infty v f_{00}(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \\
&= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^2 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}.
\end{aligned} \tag{3.21}$$

Найдем средний квадрат модуля скорости и среднюю энергию:

$$\begin{aligned}
\langle v^2 \rangle &= \frac{1}{n} \int_0^\infty v^2 f_{00}(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \\
&= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{5}{2}} = \frac{3kT}{m},
\end{aligned} \tag{3.22}$$

$$\langle E_1 \rangle = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} kT. \tag{3.23}$$

В этой задаче можно воспользоваться и максвеллианом, заданным в векторном пространстве:

$$\begin{aligned}
\langle v^2 \rangle &= \frac{1}{n} \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty v^2 f_{00}(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z = \\
&= \frac{1}{n} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} n \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z = \\
&= 3 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty v_x^2 e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z = \\
&= 3 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\pi} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{\pi} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{3kT}{m}.
\end{aligned} \tag{3.24}$$

Здесь учли, что трехмерные интегралы с различными слагаемыми v_x^2 , v_y^2 и v_z^2 являются одинаковыми.

Определим среднюю гидродинамическую скорость газа, описываемого локальном максвелловской функцией. Найдем сначала компоненту гидродинамической скорости $\langle v_x \rangle$:

$$\begin{aligned}\langle v_x \rangle &= \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} v_x f_0(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z = \\ &= \frac{1}{n} \iiint v_x n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(\mathbf{v}-\mathbf{u})^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z.\end{aligned}\quad (3.25)$$

Прибавим и вычтем в подынтегральном выражении (3.25) величину u_x :

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} [(v_x - u_x) + u_x] e^{-\frac{m(v_x - u_x)^2}{2kT}} dv_x e^{-\frac{m(v_y - u_y)^2}{2kT}} dv_y e^{-\frac{m(v_z - u_z)^2}{2kT}} dv_z$$

Учтем, что $d(v_x - u_x) = dv_x$, $d(v_y - u_y) = dv_y$, $d(v_z - u_z) = dv_z$, тогда

$$\langle v_x \rangle = u_x \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\pi} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\pi} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{\pi} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} = u_x.$$

Очевидно, что другие компоненты скорости получаются аналогично и, следовательно, $\langle \mathbf{v} \rangle = \mathbf{u}$. В частном случае абсолютного максвеллиана $\langle \mathbf{v} \rangle = 0$.

3.1.4. Плотность столкновений молекул друг с другом в равновесном однокомпонентном газе.

Все неравновесные явления в замкнутой газовой системе сопровождаются ростом энтропии и происходят благодаря столкновениям молекул газа друг с другом и с молекулами поверхности. Поэтому плотность столкновений является одной из самых важных характеристик неравновесных процессов. Под плотностью столкновений молекул газа друг с другом будем понимать число столкновений, происходящих в единице объема газа за единицу времени. Чтобы определить эту величину, сначала найдем частоту столкновений пробной молекулы со всеми остальными.

За единицу времени пробная молекула проходит в среднем путь v_t , на этом пути при средней длине свободного пробега λ испытывает

$$v \approx \frac{v_t}{\lambda} \quad (3.26)$$

столкновений.

Так как все молекулы одинаковы, то в газе с плотностью n атомов в единице объема за 1 секунду будет происходить

$$N_{11} = v n = \frac{n v_t}{\lambda} = n^2 v_t \pi d^2 \quad (3.27)$$

столкновений.

В более строгих кинетических расчетах это выражение несколько уточняется за счет учета относительного движения атомов, что добавляет множитель $\sqrt{2}$

$$N_{11} = \sqrt{2} n^2 v_i \pi d^2. \quad (3.28)$$

Плотность столкновений определяет интенсивность всех происходящих в газе процессов и, в частности, химических реакций.

3.1.5. Плотность столкновений молекул равновесного газа с плоской поверхностью.

Плотность столкновений молекул с поверхностью - это число столкновений частиц с единицей площади поверхности за единицу времени.

Определим сначала число столкновений молекул, приходящихся на бесконечно малый интервал скорости от v до $v + dv$, с выбранным элементом поверхности dS за время dt . Ввиду того, что абсолютная максвелловская функция распределения равновесного газа f_{00} зависит только от модуля скорости v , удобно в пространстве скорости работать со сферической системой координат. Вектор скорости $\mathbf{v}(v_x, v_y, v_z)$ задается в этом случае значением модуля скорости v , углами θ и φ : $\mathbf{v} = v(\theta, \varphi)$.

Поясним постановку задачи с помощью рис.3.5, на котором удобно совместить декартовы системы координат в физическом пространстве и в пространстве скоростей. Парно совпадают начала координат и направления осей (v_x, x) , (v_y, y) , (v_z, z) .

СТОЛКНОВЕНИЕ МОЛЕКУЛ С ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

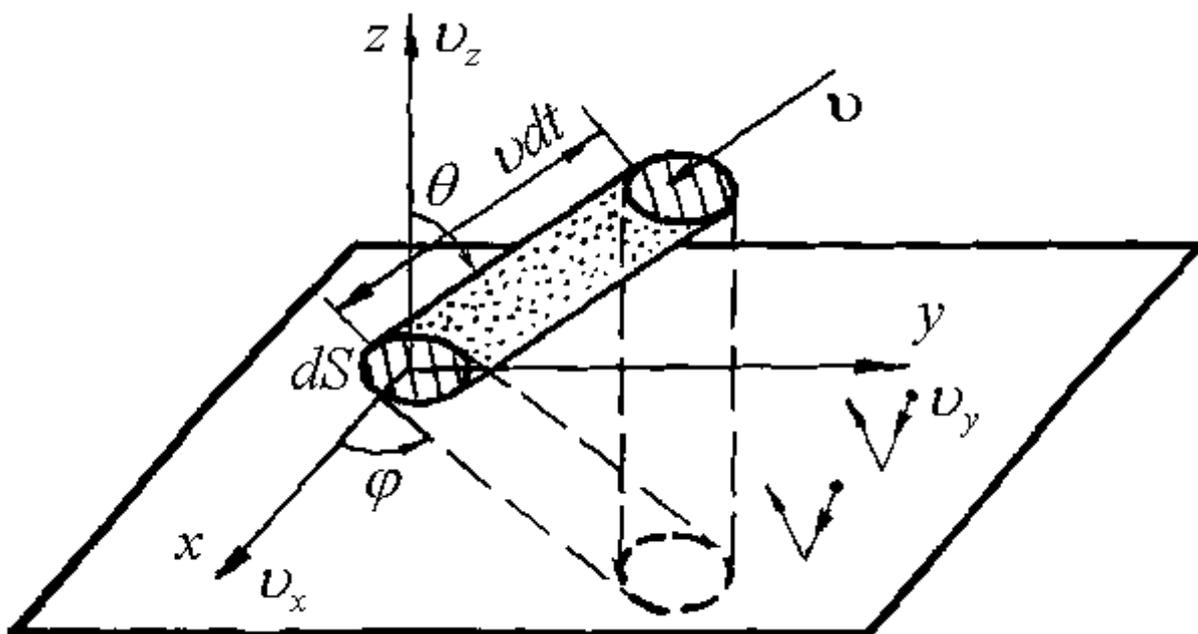


Рис.3.5.

Но масштабы различны вдоль осей, различны и единицы измерения. Среди всех молекул возле поверхности выделим те, которые обладают скоростью в интервале от v до $v + dv$. Их плотность составляет $f_{00}(v)dv$.

Вдоль выбранного вектора v выделим цилиндр (физического пространства), опирающийся на площадку dS с длиной образующей, равной $v dt$ (см. рис.3.5). Очевидно, что все молекулы, находящиеся в этом цилиндре и обладающие скоростью v за время dt столкнутся с поверхностью. Объем рассматриваемого цилиндра $dV = dS \cos \theta v dt$. Следовательно, записывая элемент объема пространства скоростей в сферической системе ($dv = v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi$), для числа столкновений молекул, обладающих скоростью от v до $v + dv$, с площадкой dS за время dt получим следующее выражение:

$$dN_w = f_{00}(v) dS \cos \theta v dt v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (3.29)$$

Точно такое же выражение описывает равновесное излучение или отражение молекул с поверхности, так как (3.29) инвариантно по отношению к смене знака скорости. При изучении рассеяния молекул поверхностью зачастую интересуются общим числом молекул со всевозможными модулями скорости, попадающими в окно детектора площадью S_0 , установленного под определенным углом θ к нормали поверхности (см. рис.3.6).

РАССЕЯНИЕ МОЛЕКУЛ ПОВЕРХНОСТЬЮ

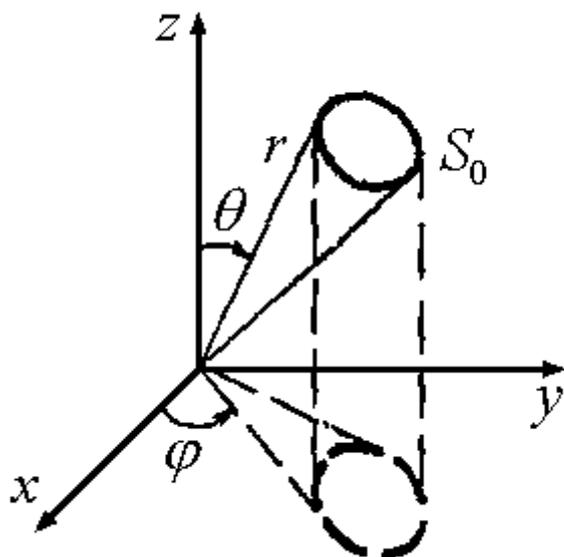


Рис. 3.6.

В окно детектора попадут те молекулы, которые распространяются в телесном угле $\Omega = S_0/r^2$.

ТЕЛЕСНЫЙ УГОЛ В ПРОСТРАНСТВЕ СКОРОСТЕЙ

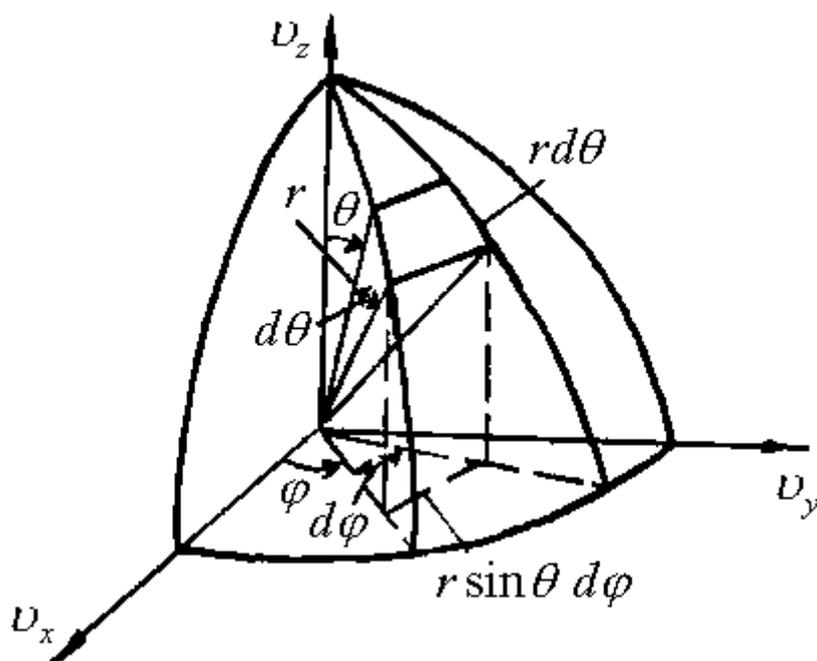


Рис. 3.7.

В соответствии с (3.29) роль элемента телесного угла играет величина

$$d\Omega = \frac{r d\theta r \sin\theta d\varphi}{r^2} = \sin\theta d\theta d\varphi,$$

что легко видеть из рис.3.7.

Следовательно, плотность потока молекул, приходящихся наединичный телесный угол, будет получаться делением (3.29) на $dS dt \sin\theta d\theta d\varphi$ с последующим интегрированием по всем значениям модуля скорости:

$$\begin{aligned} N_w(0) &= \int_0^\infty \frac{dN_w}{dS dt \sin\theta d\theta d\varphi} = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 \cos\theta dv = \\ &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cos\theta \frac{1}{2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^2 = \frac{n}{2\pi\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \cos\theta = \frac{n v_t}{4\pi} \cos\theta. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Именно по этому закону ($N_w(\theta) \sim \cos\theta$) будет изменяться число регистрируемых в детекторе молекул при варьировании угла наблюдения θ при постоянном расстоянии от излучающей точки. Распределение (3.30) носит название **закона косинуса**. Получаемое в опыте в соответствующих условиях косинусоидальное распределение служит признаком равновесного излучения.

Общее число молекул, соударяющихся с единицей поверхности за единицу времени, можно найти путем интегрирования (3.30) по всем возможным телесным углам:

$$N_w = \iint N_w(\theta) d\Omega = \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{n v_t}{4\pi} = \frac{1}{2} 2\pi \frac{n v_t}{4\pi} = \frac{n v_t}{4}. \quad (3.31)$$

Выражение (3.31) может быть применено не только в кинетической теории газов, но и в кинетике жидкостей и твердых тел. Например, в проблеме испарения число соударений молекул с поверхностью со стороны жидкости можно оценивать по этой же формуле.

Элементарная кинетическая теория основывается на идее квазиравновесности, т.е. считается, что нарушение равновесия невелико и для расчета потоков частиц, энергии и импульса можно воспользоваться максвеллианом. Существуют даже такие кинетические задачи, которые можно решить абсолютно строго, основываясь только на максвелловской функции распределения и полученном с помощью нее выражении (3.31). Остановимся сначала именно на таких задачах.

3.1.6. Перенос газов через отверстие в свободномолекулярном режиме. На основе знания максвеллиана могут быть рассчитаны кинетические коэффициенты свободногомолекулярного движения (переноса) газовых смесей в мембране, представляющей собой отверстие в бесконечно тонкой перегородке (длина канала $L = 0$, см. рис.3.8).

ПЕРЕНОС ГАЗОВ ЧЕРЕЗ ОТВЕРСТИЕ

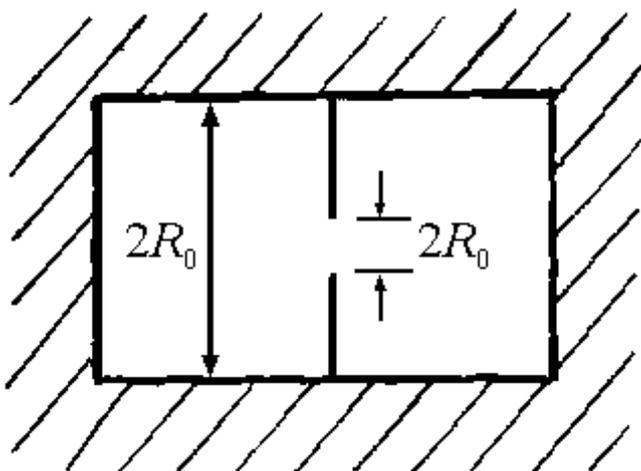


Рис.3.8.

Если в одном из резервуаров - вакуум, а в другом поддерживается давление однокомпонентного газа p , то очевидно, что объемный поток будет равен

$$J_p = \frac{G}{n} = \frac{\frac{1}{4} n v_t \pi R^2}{n} = \frac{1}{4} v_t \pi R^2. \quad (3.32)$$

Здесь G есть число частиц, проходящих через мембрану в единицу времени, или числовой расход (поток). Формула (3.32) будет справедлива, если площадь отверстия много меньше площади поверхности заполненного газом резервуара. Выполнение этого условия необходимо для того, чтобы истечение через отверстие не приводило к большому отклонению газа в резервуаре от равновесия, иначе будет не ясно, какую плотность нужно использовать в формуле (3.32) (n станет функцией координат).

Если второй резервуар заполнить каким-либо другим газом, то в свободномолекулярном по размеру колбы режиме ($R_0 \ll \lambda$) из-за того, что преобладающим типом столкновений будут столкновения со стенками, компоненты не будут чувствовать друг друга, и процесс переноса каждого компонента будет идти так, как если бы второго компонента не было. Эти рассуждения справедливы не только для разных компонентов. Суть в том, что каждая частица в свободномолекулярном режиме совершает свое движение от одного соударения со стенкой до другого так, как если бы остальных частиц не было. Поэтому, если в одном резервуаре поддерживаются давление p_1 и температура T_1 , а в другом - p_2 , T_2 , то результирующий поток частиц через отверстие будет находиться как разность потоков из левой колбы в правую вакуумную полость и из правой колбы в левую вакуумную полость:

$$G = - \left[\frac{1}{4} n_2 v_{t2} \pi R^2 - \frac{1}{4} n_1 v_{t1} \pi R^2 \right] = - \frac{\pi R^2}{4} \left[\frac{p_2}{k T_2} \sqrt{\frac{8kT_2}{\pi m}} - \frac{p_1}{k T_1} \sqrt{\frac{8kT_1}{\pi m}} \right]. \quad (3.33)$$

Если температуры в колбах будем поддерживать постоянными и равными T_1 и T_2 , а количество газа в системе двух колб не менять, то должно установиться стационарное состояние первого порядка с минимумом производства энтропии, которое отвечает $G = 0$. Поэтому на основе (3.33) можно найти, каким будет отношение давлений в колбах (т.р.д.)

$$\frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}. \quad (3.34)$$

Это соотношение известно как **закон Кнудсена для термомолекулярной разности давлений**. Следует обратить внимание, что в канале с произвольной длиной L расход в кнудсеновском (свободномолекулярном) режиме будет отличаться от расхода через отверстие (3.32) только множителем W - вероятностью того, что молекула, вошедшая в канал через один торец, покинет его с другого конца (или, коротко, **W -вероятность прохождения канала**). Поэтому числовой расход в канале при истечении газа в вакуум в свободномолекулярном режиме можно найти по формуле:

$$G = \frac{1}{4} n v_t \pi R^2 W. \quad (3.35)$$

Так как W слабо зависит от температуры и характеристик молекул газа и твердого тела, а определяется, в основном, формой и размерами канала, то ясно, что формула (3.34) останется приближенно верной и для каналов произвольной длины.

На основе соотношения (3.33) можно найти выражения кинетических коэффициентов L_{pp} и L_{pq} для рассматриваемого случая. Действительно, принимая, что

$$\frac{|T_1 - T_2|}{T} = \frac{|\Delta T|}{T} \star 1, \quad \frac{|p_1 - p_2|}{p} = \frac{|\Delta p|}{p} \star 1,$$

и, используя правила дифференциального исчисления, легко получить:

$$\begin{aligned} nJ_p = G &= -\Delta \left(\frac{\pi R^2}{4} n v_t \right) = -\Delta \left(\frac{\pi R^2}{4} v_t' \frac{p \sqrt{T}}{kT} \right) = -\frac{\pi R^2}{4k} v_t' \Delta \left(\frac{p}{\sqrt{T}} \right) = \\ &= -\frac{\pi R^2}{4} v_t' \left(\frac{\Delta p}{\sqrt{T}} - \frac{p}{2} \frac{\Delta T}{T^{3/2}} \right) = -\frac{\pi R^2}{4} v_t \frac{\Delta p}{kT} + \frac{\pi R^2}{8} v_t p \frac{\Delta T}{kT^2} = \\ &= \frac{\pi R^2}{4} v_t X_p - \frac{\pi R^2}{8} v_t p X_q. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Здесь использовано обозначение $v_t' = v_t / \sqrt{T}$.

На основе (3.36) получаются следующие выражения для кинетических коэффициентов:

$$L_{pq} = -\frac{\pi R^2}{8} v_t kT, \quad L_{pp} = \frac{\pi R^2}{4n} v_t. \quad (3.37)$$

Следует отметить, что диагональный коэффициент L_{pp} действительно, неотрицательная величина, а перекрестный коэффициент теплового крипа не может быть положительным, что находится в соответствии с выводами неравновесной термодинамики.

Далее найдем два других кинетических коэффициента, описывающих перенос тепла через отверстие. Они представляют особый интерес с точки зрения иллюстрации выполнения соотношений Онзагера для перекрестных коэффициентов L_{pq} и L_{qp} .

В соответствии с определением потока тепла в мембране (2.199) можно записать:

$$J_q = J_e - J_p h \quad (3.38)$$

Поток кинетической энергии ищется совершенно аналогично потоку частиц

(3.29), только с добавлением множителя $\frac{m v^2}{2}$, так как каждая

молекула, пересекая площадку, несет энергию $\frac{mv^2}{2}$. Количество энергии, переносимое молекулами, обладающими скоростью от v до $v + dv$, за время dt через площадку dS запишется следующим образом:

$$dN_w^E = f_{00} dS \cos \theta \frac{mv^2}{2} v dt v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (3.39)$$

Деля (3.39) на dS и dt и интегрируя по v , θ , φ , получим средний поток энергии в вакуумную полость через единичную площадку за единицу времени:

$$\begin{aligned} \frac{J_e}{\pi R^2} &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{kT}} \frac{mv^5}{2} dv \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \\ &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{m}{2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^3 \frac{1}{2} 2\pi = \frac{1}{4} n v_t 2kT. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Если пользоваться для среднего от произведения $v^2 v$ величиной, равной произведению средних, и находить поток энергии как произведение потока частиц на среднюю энергию $3/2kT$, то получили бы ошибку 25%:

$$\frac{J_e}{\pi R^2} \rightarrow \frac{1}{4} n v_t \frac{3}{2} kT.$$

Найдем теперь результирующий поток энергии для случая, когда и в левой, и в правой колбах находится газ с незначительно отличающимися для разных объемов температурами и давлениями:

$$\begin{aligned} J_e &= -\Delta \left(\frac{\pi R^2}{4} n v_t 2kT \right) = -\left(\frac{\pi R^2}{2} v_t' p \sqrt{T} \right) = \\ &= \frac{\pi R^2 v_t'}{2} \left(\sqrt{T} \Delta p + p \frac{\Delta T}{2\sqrt{T}} \right) = -\frac{\pi R^2 v_t}{2} kT \frac{\Delta p}{kT} - \frac{\pi R^2 v_t}{4} p kT \frac{\Delta T}{kT^2} = \\ &= \frac{\pi R^2 v_t}{2} kT X_p + \frac{\pi R^2 v_t}{4} p kT X_q. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Поток тепла определяется через поток энергии (3.41) за вычетом конвективного переноса энтальпии с использованием (3.36):

$$\begin{aligned}
J_q &= J_e - \frac{5}{2} kTG = \\
&= \left(-\frac{1}{2} + \frac{5}{8} \right) \pi R^2 \nu_i kT \frac{\Delta p}{kT} - \left(\frac{1}{4} + \frac{5}{16} \right) \pi R^2 \nu_i p kT \frac{\Delta T}{kT^2} = \\
&= \frac{\pi R^2}{8} \nu_i kT \frac{\Delta p}{kT} - \frac{9}{16} \pi R^2 \nu_i p kT \frac{\Delta T}{kT^2}.
\end{aligned} \tag{3.42}$$

Учитывая, что термодинамические силы определяются по формулам:

$$X_p = -\frac{\Delta p}{kT}, \quad X_q = -\frac{\Delta T}{kT^2},$$

на основе (3.42) получим выражение для кинетических коэффициентов:

$$L_{qp} = -\frac{\pi R^2}{8} \nu_i kT, \quad L_{qq} = -\frac{9}{16} \pi R^2 \nu_i p kT. \tag{3.43}$$

Сравнивая (3.43) и (3.37), видим, что перекрестные коэффициенты L_{pq} и L_{qp} в соответствии с принципом Онзагера равны. Из условия неотрицательности производства энтропии также следует, что кинетические коэффициенты должны удовлетворять условию

$$L_{pp} L_{qq} \geq L_{pq}^2. \tag{3.44}$$

Замечая, что из (3.37:3.43) можно получить

$$L_{qp}^2 = \frac{(\pi R^2)^2}{64} (\nu_i kT)^2, \quad L_{pp} L_{qq} = \frac{9}{64} (\pi R^2)^2 (\nu_i kT)^2,$$

легко убедиться в выполнении неравенства (3.44).

Подводя итоги рассмотрения переноса тепла и массы газа через отверстие в свободномолекулярном режиме, необходимо отметить, что полученные выражения для кинетических коэффициентов справедливы не только для условий $\lambda \ll R_0$ (R_0 - размер колбы), но и для условий $\lambda \ll R$ (R - радиус отверстия), при которых может быть реализован вязкий режим по размеру системы ($\lambda \ll R_0$). В последнем случае размер области возмущения функций распределения должен охватывать район размером $\sim R$ возле отверстия. Но при таких размерах режим переноса является свободномолекулярным, что объясняет достаточность условия $\lambda \ll R$ для применения полученных выше формул для кинетических коэффициентов (3.43), (3.37).

Однако, при всех возможных числах Кнудсена по размеру колбы $0 < Kn = \frac{\lambda}{R_0} < \infty$ необходимо выполнение условия малости возмущения газа в колбе, вызванного истечением через отверстие, т.е. $R \ll R_0$.

3.1.7. Перенос газов в свободномолекулярном режиме в длинном канале. Рассматривая случайное блуждание молекулы в канале радиусом R , мы нашли, что оно характеризуется коэффициентом диффузии

$$D_{Kn} = \frac{2}{3} R v_t. \quad (3.45)$$

Основываясь на этом выражении, можно записать потокчастиц, обусловленный градиентом числовой плотности n вдольканала длиной L и радиусом R :

$$G = J_p n = \pi R^2 D_{Kn} \nabla n = \pi R^2 \frac{2}{3} R v_t \frac{\Delta n}{L} = \frac{2}{3} \pi R^3 v_t \frac{\Delta n}{L}. \quad (3.46)$$

Это выражение носит название **формулы Кнудсена**

для**свободномолекулярного расхода газа**. Здесь при переходе от ∇n к $\frac{\Delta n}{L}$

воспользовались предположением, что $L \ll R$. Фактическиприводимые здесь

рассуждения справедливы, только если имеетместо макролокальное

равновесие в элементе длины канала, таккак D_{Kn} (3.45) - это макролокальный

коэффициент. При конечнойдлине канала условия вывода (3.45) нарушаются.

Сравнивая(3.46) с формулой расхода через отверстие (3.32) и формулой(3.35)

для канала произвольной длины, нетрудно получитьвыражение для

вероятности прохождения канала, справедливое при $L \ll R$:

$$W = \frac{G(L)}{G(L=0)} = \frac{8 R}{3 L}. \quad (3.47)$$

Формула (3.47) получена на основе предположения, что припопадании на поверхность канала молекула полностью «забывает» об импульсе и энергии до столкновения с поверхностью и сравной вероятностью после

столкновения смещается в ту или иную сторону вдоль оси канала. Это соответствует тому, что молекула за время адсорбции приходит в полное равновесие со стенкой и затем испаряется в соответствии с максвелловской функцией распределения.

Пользуясь формулой (3.47) и формулами для отверстия (3.37, 3.43) нетрудно получить кинетические коэффициенты свободного молекулярного переноса молекул в длинном однородном канале:

$$L_{pp} = \frac{\pi R^2}{4} v_i \frac{kT}{p} \frac{8R}{3L} = \frac{2}{3} \pi R^3 v_i \frac{kT}{pL}, \quad (3.48)$$

$$L_{qp} = L_{pq} = -\frac{\pi R^2}{8} v_i kT \frac{8R}{3L} = -\frac{1}{3} \pi R^3 v_i \frac{kT}{L}, \quad (3.49)$$

$$L_{qq} = \frac{9}{16} \pi R^2 v_i p kT \frac{8R}{3L} = \frac{3}{2} \pi R^3 v_i kT \frac{p}{L}. \quad (3.50)$$

3.1.8. Кнудсеновское движение газов в каналах произвольной длины.

Для оценки свободного молекулярных кинетических коэффициентов при произвольной длине канала, можно воспользоваться следующими представлениями. Любой канал представляет собой некоторое сопротивление для диффузии газа, причем это сопротивление можно разбить на два последовательных сопротивления: первое - сопротивление входной и выходной частей, которое можно приближенно принять равным сопротивлению отверстия и второе - сопротивление канала длиной L . Общее сопротивление при последовательном соединении должно быть равно сумме сопротивлений частей. Так как вероятность прохождения W обратно пропорциональна сопротивлению, то обратная вероятность прохождения через канал произвольной длины должна быть приближенно равна сумме обратных вероятностей прохождения отверстия и длинного канала:

$$\frac{1}{W(L)} = \frac{1}{W_0} + \frac{1}{W_\infty} = 1 + \frac{3L}{8R}. \quad (3.51)$$

Формула (3.51) позволяет проводить оценки кинетических коэффициентов L_{qq} , L_{pp} , L_{qp} , L_{pq} для $Kn \rightarrow \infty$ при произвольном отношении L/R для случая адиабатической поверхности канала.

Используя выражения (3.48, 3.50) для кинетических коэффициентов в длинных каналах и соотношение (2.293) ($\lim_{L \rightarrow \infty} L_{pp} = L_{pp}^{ml} / L$), легко получить кинетические коэффициенты L_{pp}^{ml} , L_{pq}^{ml} , L_{qp}^{ml} макролокальной неравновесной термодинамики простым умножением (3.48, 3.50) на длину канала. Как и

следовало ожидать, выражения макролокальных коэффициентов не зависят от L . Длина L не входит как характеристика элемента длины канала, который берется за основу макроканального рассмотрения.

Рассмотрим возможность расчета перекрестных коэффициентов, обусловленных неадиабатичностью боковых стенок канала (L_{QP}).

Следует заметить, что использованное приближение «полной потери памяти» за время адсорбции (полностью диффузное отражение) приводит к тому, что изотермический поток тепла в канале равен (см.(3.49)):

$$J_p = L_{qp} X_p = \frac{1}{3} \pi R^3 v_t \frac{kT}{L} \frac{\Delta p}{kT}. \quad (3.52)$$

В это выражение входят геометрические характеристики канала - его радиус и длина. В рамках этой модели асимметричную мембрану (канал) можно сформировать, только варьируя радиус. Пусть половина канала имеет радиус R_1 , а вторая - R_2 . Тогда изотермические потоки тепла в соответствующих частях канала будут равны:

$$\begin{aligned} J_{q1} &= \frac{1}{3} \pi R_1^3 v_t \frac{\Delta p_1}{L_1}, \\ J_{q2} &= \frac{1}{3} \pi R_2^3 v_t \frac{\Delta p_2}{L_2}. \end{aligned} \quad (3.53)$$

Разность ($J_{q1} - J_{q2}$) могла бы обеспечить наличие газового аналога эффекта Пельтье (выделение тепла в месте стыка частей канала с разными радиусами R). Однако, чтобы найти эту разность, надо рассчитать отношение $\Delta p_1/\Delta p_2$. Это можно сделать на основе того факта, что числовой расход молекул через любое сечение канала есть величина постоянная (3.46):

$$G = \frac{2}{3} \pi R_1^3 v_t \frac{\Delta p_1}{kTL_1} = \frac{2}{3} \pi R_2^3 v_t \frac{\Delta p_2}{kTL_2}. \quad (3.54)$$

Так как из (3.54) следует, что $\frac{\Delta p_1}{\Delta p_2} = \frac{L_1}{L_2} \frac{R_2^3}{R_1^3}$, то очевидно, что $J_{q1} = J_{q2}$, т.е.

перекрестные эффекты, связанные с неадиабатичностью асимметричных мембран, в этом приближении не имеют места.

3.1.9. Недостатки элементарных методов определения кинетических коэффициентов в кнудсеновском режиме.

Таким образом, на основе элементарной кинетической теории удается для свободномолекулярного режима получить выражения ряда кинетических коэффициентов, за исключением L_{QP} и L_{QQ} .

В частности, $L_{Qp} = 0$ в результате закругления модели взаимодействия со стенкой («полная потеря памяти»). Конечно, такое закругление сказывается и на величине коэффициентов, оценки которых удалось получить. К недостаткам элементарного подхода следует также отнести тот факт, что в качестве длины свободного пробега был выбран диаметр канала

$$\lambda = 2\alpha R$$

причем α принят равным 1. В строгой теории величины таких констант (типа α) необходимо рассчитывать.

Аналогичные оценки кинетических коэффициентов хорошо бы было провести и для остальных режимов течения: промежуточного ($Kn \sim 1$) и вязкого ($Kn \ll 1$). Основное затруднение, которое возникает при попытке провести такие оценки, заключается в том: что по мере роста давления начинают играть роль оба типа столкновений молекул: со стенками каналов и друг с другом. Особенно сложной для оценок является ситуация, когда переносомов перестает определяться только случайным диффузионным блужданием атомов от одного столкновения со стенкой до другого.

По мере роста давления его перепад в канале создает условия, когда молекулы за счет столкновений друг с другом приобретают общий импульс вдоль канала. Случайное блуждание конечно остается, но на него накладывается эффект общегидродинамического континуального течения. Такого типа эффекты называются **кооперативными**. Такие эффекты каждый из нас может наблюдать и лично почувствовать при штурме, например, дверей электрички или трамвая в час пик.

Промежуточный режим течения, когда сравнимыми по величине оказываются роли случайного блуждания и континуального течения, особенно труден для элементарных оценок. Но в пределе вязкого режима ($Kn = 0$) для ряда эффектов переноса роль столкновений со стенками становится незначительной, а тогда справедливо предположение о локальном равновесии в элементе объема газа, достаточно удаленном от границ. Для этих эффектов существует однозначная связь кинетических коэффициентов L_{pp} , L_{qq} , L_{DD} , L_{qD} , L_{Dq} с коэффициентами локальной неравновесной термодинамики: коэффициентами вязкости (2.224), термодиффузии, диффузии (2.229) и теплопроводности. Для указанных коэффициентов снова становятся возможны оценки на основе элементарной кинетической теории, так как

можно принимать в учет только один тип столкновений (молекул газа друг с другом).

3.1.10. Кинетические коэффициенты локальной неравновесной термодинамики

Элементарная кинетическая теория переноса частиц в вязком режиме основывается на понятии средней длины свободного пробега как среднего расстояния, проходимого молекулами от одного столкновения друг с другом до другого. Наиболее строго акт столкновения можно ввести для молекул - твердых упругих шаров. Поэтому будем рассматривать газ **твердых сфер**.

3.1.10.1. Вязкость.

Рассмотрим однокомпонентный однородный по температуре и плотности газ, движущийся параллельно оси x с массовой скоростью u , зависящей только от z (причем $u(z = 0) = 0$) (рис.3.9).

Будем считать, что скорость u много меньше тепловой скорости частиц, то есть имеем дело с ламинарным течением возле твердой поверхности $z = 0$. Выделим произвольную плоскость $z = a$, отстоящую на произвольном расстоянии $a \gg \lambda$, достаточно удаленном от поверхности $z = 0$. Найдем количество x -компонента импульса, переносимого через единичную площадку плоскости $z = a$ за единицу времени сверху вниз:

$$\frac{1}{4} n v_t m u(a + \alpha_1 \lambda). \quad (3.55)$$

Здесь принимается во внимание, что на некотором расстоянии $\sim \lambda$ от плоскости $z = a$ молекулы практически не сталкиваются и поэтому пересекают плоскость $z = a$ со средним импульсом $m u(a + \alpha_1 \lambda)$, характеризующим плоскость $z = a + \alpha_1 \lambda$, где α_1 - безразмерная константа ~ 1 .

Приняв, что число молекул, пересекающих единичную площадку за единицу времени равно $\frac{1}{4} n v_t$, мы тем самым предполагаем, что

функция распределения в газовом потоке слабо отличается от максвелловской.

ЛАМИНАРНОЕ ТЕЧЕНИЕ ВДОЛЬ ПОВЕРХНОСТИ

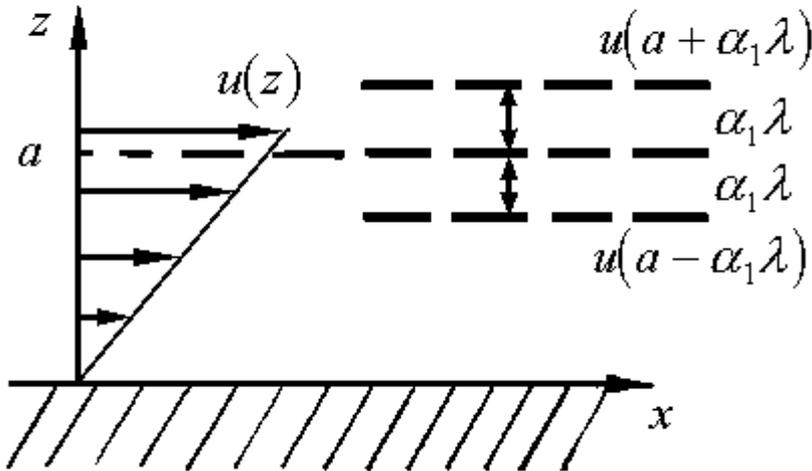


Рис.3.9.

Плотность потока x -компонента импульса, переносимого снизу вверх, запишется аналогично:

$$\frac{1}{4} n v_t m u(a - \alpha_1 \lambda). \quad (3.56)$$

Разлагая функции $u(a + \alpha_1 \lambda)$ и $u(a - \alpha_1 \lambda)$ в ряд Тейлора, нетрудно получить

($\alpha_1 \lambda \ll a$):

$$\begin{aligned} u(a + \alpha_1 \lambda) &= u(a) + \alpha_1 \lambda \left. \frac{du}{dz} \right|_{z=a}, \\ u(a - \alpha_1 \lambda) &= u(a) - \alpha_1 \lambda \left. \frac{du}{dz} \right|_{z=a}. \end{aligned} \quad (3.57)$$

Результирующая плотность потока импульса со стороны $z < a$ в область $z > a$, которая представляет собой не что иное, как xz -компонент тензора напряжения, может быть записана в виде:

$$P_{xz} = \frac{1}{4} n v_t m \left[u(a) - \alpha_1 \lambda \frac{du}{dz} - u(a) - \alpha_1 \lambda \frac{du}{dz} \right] = -\frac{1}{2} \rho v_t \alpha_1 \lambda \frac{du}{dz}. \quad (3.58)$$

Величина P_{xz} эквивалентна силе, с которой газ, расположенный ниже плоскости $z = a$ действует на газ в области $z > a$ в расчете на единицу площади. Соотношение (3.58) это и есть закон Ньютона для тензора

напряжений (2.157), где коэффициент передпроизводной представляет собой вязкость:

$$\eta = \frac{1}{2} \rho v_i \alpha_1 \lambda. \quad (3.59)$$

Более точные расчеты (основанные на применении строгой кинетической теории) для модели молекул в виде твердых сфер дают, что коэффициент $\alpha_1 = 0.998$. Так как длина свободного пробега $\lambda \sim \frac{1}{n}$, то вязкость η не должна зависеть от давления (плотности), что с высокой точностью подтверждается экспериментами в широком диапазоне давлений при $\text{Kn} \ll 1$ и $\frac{\lambda}{d} \ll 1$. Вязкость в соответствии с (3.59) пропорциональна \sqrt{T} . В опыте получается, что $\eta \sim T^{0.7}$. Расхождение связано с грубостью модели твердых сфер, в рамках которой λ не является функцией температуры. Для более адекватных моделей потенциалов взаимодействия молекул длина свободного пробега будет слабой функцией температуры ($\lambda \sim T^{0.2}$).

Теперь рассмотрим течение газа непосредственно возле стенки. Обычно в гидродинамике при расчетах поля скорости считается, что жидкость прилипает к твердой поверхности и поэтому ее скорость обращается на поверхности в 0. Однако в газе при конечной длине свободного пробега эта скорость не может быть равной нулю. Дело в том, что в слое толщиной $\alpha_{w1} \lambda$ (α_{w1} - безразмерная константа порядка единицы) падающие на стенку молекулы практически не испытывают столкновений и должны обладать ненулевой средней скоростью $u(\alpha_{w1} \lambda) = \alpha_{w1} \lambda \left. \frac{du}{dz} \right|_{z=0}$ во всем рассматриваемом слое.

Если летящие с поверхности молекулы отражены полностью диффузно, то их средняя скорость обращается в 0. Поэтому можно считать, что общая средняя скорость частиц в слое толщиной $\sim \lambda$, носящим название слоя Кнудсена, будет средней между скоростями падающих и отраженных молекул, т.е.

$$u = \frac{1}{2} \alpha_{w1} \lambda \left. \frac{du}{dz} \right|_{z=0} = \sigma_\eta \lambda \left. \frac{du}{dz} \right|_{z=0}, \quad (3.60)$$

где σ_η - носит название коэффициента вязкого скольжения.

Строгий кинетический расчет при условии диффузного отражения дает $\sigma_\eta = 1.14$, что совпадает с экспериментальными данными. Условие (3.60) используется в качестве граничного условия (вместо $u = 0$) и позволяет на основе уравнений Навье-Стокса получить корректное описание газовых потоков, вызываемых градиентами давления, вплоть до разрежений, соответствующих $Kn \approx 0.1$.

3.1.10.2. Теплопроводность.

Элементарная теория теплопроводности строится так же, как теория вязкости. Рассмотрим покоящийся однокомпонентный газ, температура которого T является функцией z . В плоскости $z = 0$ расположена поверхность твердого тела. Требуется найти поток тепла через единичную площадку плоскости $z = a$ (рис.3.10).

Так как газ покоится ($u = 0$), то поток тепла равен потоку энергии. Через плоскость $z = a$ сверху вниз переносится энергия (в соответствии с (3.40))

$$\frac{1}{4} n v_i 2kT(a + \alpha_2 \lambda), \quad (3.61)$$

а снизу вверх

$$\frac{1}{4} n v_i 2kT(a - \alpha_2 \lambda). \quad (3.62)$$

Здесь α_2 - безразмерная константа порядка 1.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОКОЯЩЕГОСЯ ГАЗА

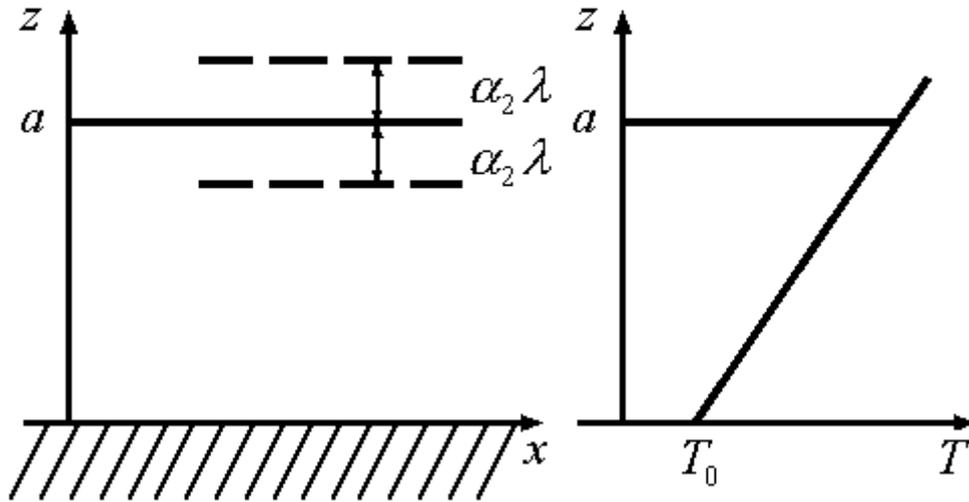


Рис.3.10.

Учитывая разложение функций $T(z)$ в ряд возле точки $z = a$

$$T(a + \alpha_2 \lambda) = T(a) + \alpha_2 \lambda \frac{dT}{dz}, \quad T(a - \alpha_2 \lambda) = T(a) - \alpha_2 \lambda \frac{dT}{dz}, \quad (3.63)$$

легко получить для результирующей плотности потока тепла следующее выражение:

$$j_{qz} = \frac{1}{4} n v_t 2k \left[T(a) - \alpha_2 \lambda \frac{dT}{dz} - T(a) - \alpha_2 \lambda \frac{dT}{dz} \right] = -n v_t k \alpha_2 \lambda \frac{dT}{dz}. \quad (3.64)$$

Выделяя удельную теплоемкость (на единицу массы) при постоянном объеме

$$c_v^m = \frac{d}{dT} \left(\frac{\frac{3}{2} kT}{m} \right) = \frac{3k}{2m}, \quad (3.65)$$

получим для теплопроводности κ следующее выражение:

$$\kappa = \frac{2}{3} \rho v_t \alpha_2 \lambda c_v^m. \quad (3.66)$$

Сравнивая его с вязкостью (3.59), нетрудно убедиться, что

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{4}{3} \frac{\alpha_2}{\alpha_1} c_v^m. \quad (3.67)$$

Следовательно, для одноатомных газов зависимость κ от давления и температуры такая же, как у вязкости.

Коэффициент перед c_v^m носит название **фактора Эйкена**:

$$f = \frac{4}{3} \frac{\alpha_2}{\alpha_1}. \quad (3.68)$$

Для одноатомных газов из эксперимента следует, что f действительно является универсальной постоянной, не зависящей от рода газа. Однако ее численное значение $f = 5/2$ (вместо ожидаемой $f \sim 1$) показывает что α_2 и α_1 отличаются приблизительно в 1.9 раза, что трудно понять в рамках элементарной кинетической теории. В свое время над этой проблемой долго «мучились» теоретики и экспериментаторы, однако строгая кинетическая теория действительно дала $f = 5/2$. Причиной большого значения f , по-видимому, является тот факт, что передача энергии происходит менее интенсивно при столкновениях, нежели передача импульса. «Память» об энергии сохраняется приблизительно на двух длинах свободного пробега, а не на одной, как у импульса.

Рассмотрим теперь перенос энергии непосредственно вблизи стенки. Температура газа у стенки в результате конечности длины свободного пробега не может быть равной температуре стенки T . Для молекул, летящих на стенку, температура равна:

$$T(\alpha_{w2}\lambda) = T_0 + \alpha_{w2}\lambda \left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=0}. \quad (3.69)$$

Здесь α_{w2} - безразмерная константа порядка 1.

Средняя температура по молекулам, летящим от стенки с $T = T_0$ и по молекулам, летящим в слое Кнудсена на поверхность, будет определяться следующим выражением:

$$T = T_0 + \frac{\alpha_{w2}\lambda}{2} \left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=0}. \quad (3.70)$$

Таким образом, при наличии градиента температуры, перпендикулярного к поверхности, в газе наблюдается скачок температуры

$$\Delta T = \frac{\alpha_{w2} \lambda}{2} \left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=0}. \quad (3.71)$$

Однако отношение α_{w2} к величине α_{w1} , характеризующей длину релаксации импульса, найденное на основе строгих кинетических расчетов, равно 1.9. Таким образом длина релаксации энергии больше в 1.9 раза длины релаксации импульса как вблизи стенки, так и вдали от нее.

3.1.10.3. Диффузия.

В рамках элементарной кинетической теории легко получить выражение только для коэффициента самодиффузии. В опыте этому явлению соответствует взаимная диффузия изотопов одного элемента. Рассмотрим бинарную газовую смесь изотопов, однородную по температуре и давлению, состав которой меняется с z . Ввиду того, что молекулы разных изотопов практически одинаковы, при диффузии в первоначально однородной по давлению и температуре смеси в ней не возникает градиентов этих параметров (см. рис.3.11).

Снова будем искать поток молекул через единицу поверхности плоскости $z = a$. Сверху вниз эту поверхность за единицу времени будет пересекать

$$\frac{1}{4} n_1 (a + \alpha_3 \lambda) v_t \quad (3.72)$$

молекул первого компонента, а снизу -

$$\frac{1}{4} n_1 (a - \alpha_3 \lambda) v_t$$

молекул того же компонента. Здесь α_3 - безразмерная константа порядка 1.

ДИФФУЗИЯ В БИНАРНОЙ СМЕСИ ГАЗОВ

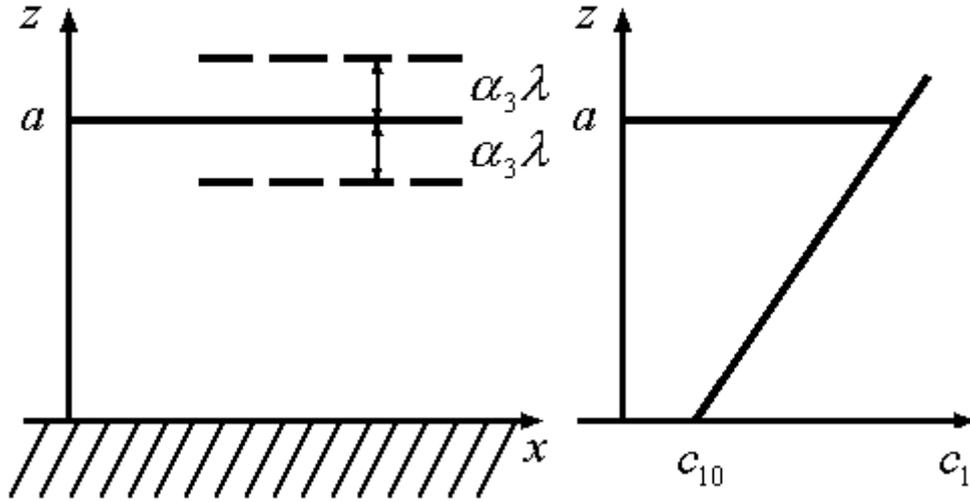


Рис.3.11.

Результирующая плотность диффузионного потока в положительном направлении оси z запишется так:

$$j_{1z} = \frac{1}{4} \nu_i \left[n_1(a) - \alpha_3 \lambda \frac{dn_1}{dz} - n_1(a) - \alpha_3 \lambda \frac{dn_1}{dz} \right] = -\frac{1}{2} \nu_i \alpha_3 \lambda \frac{dn_1}{dz} = u_{1z} n_1. \quad (3.73)$$

Для второго компонента выражение будет аналогичным:

$$u_{2z} n_2 = -\frac{1}{2} \nu_i \alpha_3 \lambda \frac{dn_2}{dz}. \quad (3.74)$$

Так как плотность смеси $n = n_1 + n_2 = \text{const}$, то $dn_1/dz = -dn_2/dz$. Имея ввиду, что коэффициент диффузии определяется в соответствии с выражением

$$u_{1z} - u_{2z} = -\frac{D_{12}}{c_1 c_2} \frac{dc_1}{dz}, \quad (3.75)$$

найдем разность скоростей:

$$u_{1z} - u_{2z} = -\left(\frac{1}{2n_1} \nu_i \alpha_3 \lambda + \frac{1}{2n_2} \nu_i \alpha_3 \lambda \right) \frac{dn_1}{dz} = -\frac{1}{2} \nu_i \alpha_3 \lambda \frac{1}{c_1 c_2} \frac{dc_1}{dz}. \quad (3.76)$$

Сравнивая с (3.75) легко определить коэффициент взаимной диффузии изотопов (коэффициент самодиффузии):

$$D_{12} = \frac{\alpha_3}{2} \nu_i \lambda. \quad (3.77)$$

Из (3.77) видно, что коэффициент диффузии случайного блуждания с точностью до неопределенных в элементарных теориях констант совпадает с коэффициентом самодиффузии.

Коэффициент D_{12} в силу того, что $\lambda \sim 1/n$, обратно пропорционален давлению газа. Отношение

$$Sc = \rho \frac{D_{12}}{\eta} = \frac{\alpha_3}{\alpha_1} \quad (3.78)$$

носит название **числа Шмидта** и для одноатомных газов равно $2/3$. Это означает, что длины релаксации переноса числа частиц и импульса отличаются на $\sim 30\%$. Выражение для разности скоростей компонентов, подобное (3.75), можно составить и в свободномолекулярном режиме, действительно, в соответствии с формулой Кнудсена

$$u_{1z} = -\frac{2}{3} R v_t \frac{\Delta n_1}{n_1 L} \quad (3.79)$$

и, следовательно,

$$u_{1z} - u_{2z} = -\frac{2}{3} R v_t \left(\frac{\Delta n_1}{n_1} - \frac{\Delta n_2}{n_2} \right).$$

Учитывая, что $\Delta n_1 = -\Delta n_2$ (в условиях $n = \text{const}$), получим:

$$u_{1z} - u_{2z} = -\frac{2}{3} R v_t \frac{n}{n_1 n_2} \frac{\Delta n_1}{L} = -\frac{2}{3} R v_t \frac{1}{c_1 c_2} \frac{\Delta c_1}{L}. \quad (3.80)$$

По аналогии с (3.75) можно ввести коэффициент самодиффузии в свободномолекулярном режиме:

$$D_{12}^{Kn} = \frac{2}{3} R v_t. \quad (3.81)$$

Если число $Kn \sim 1$, то диффузионное сопротивление оказывают оба типа столкновений: молекул газа друг с другом и молекул газа со стенкой.

Естественно полагать, что сопротивления по обоим типам столкновений необходимо складывать, для того, чтобы получить общее сопротивление.

Поэтому можно записать выражение для обратного коэффициента диффузии в промежуточном режиме в следующем виде:

$$\frac{1}{D_{12}(Kn)} = \frac{1}{D_{12}^e} + \frac{1}{D_{12}^{Kn}} = \frac{3}{\lambda v_t} + \frac{3}{2Rv_t} = \frac{3}{v_t} \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{2R} \right). \quad (3.82)$$

Формула (3.82) описывает опытные данные во всем диапазоне чисел Кнудсена с ошибкой, не превышающей 10%.

3.1.11. Общие особенности элементарных кинетических теорий.

Подводя итоги элементарного кинетического рассмотрения явлений переноса, необходимо отметить следующее:

1. Выражения для кинетических коэффициентов удалось получить, совершенно не применяя законов механики движения частиц, законов рассеяния.
2. Сравнение теории и эксперимента показывает, что предположения элементарной кинетики, основанные на идее квазиравновесности и полной «потери памяти» об энергии и импульсе в каждом столкновении, в основном, оправдываются, являются адекватными природе механизмов переноса.
3. Однако одновременно мы убедились, что ряд задач по предсказанию кинетических коэффициентов трудно решить в рамках элементарной кинетики. Некоторые кинетические коэффициенты перестают быть равными нулю только при учете эффектов «памяти» об энергии и импульсе частицы до столкновения и, поэтому, их вообще невозможно предсказать с помощью элементарной кинетической теории. Эта теория даже в простейших случаях учета одного типа столкновений в однокомпонентном газе не позволяет установить численных значений кинетических коэффициентов. При переходе к учету столкновений различного типа и описанию различных смесей с разными длинами свободного пробега для компонентов элементарная теория становится либо совсем бессильной, либо приносит такое количество неточностей и неуверенности в предсказаниях, что ее использование становится нецелесообразным, несмотря на преимущество простоты.

Следующая часть книги будет посвящена строгим методам предсказания кинетических явлений на основе расчета функции распределения молекул $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$.

3.2. Основные понятия строгой кинетической теории.

3.2.1. Неравновесная функция распределения и ее моменты.

3.2.1.1. Общее понятие о функции распределения.

Рассмотрим какое-либо поле течения газа, например, выбрасываемого из сопла ракеты, находящейся вне пределов земной атмосферы. Такое неравновесное состояние газаневозможно корректно описать в рамках представлений механики сплошной среды и требуется, вообще говоря, более подробное описание с помощью функции распределения молекул по скоростям координатам. Например, определение потока частиц, выброшенных из сопла, в направлении, совпадающем с направлением ракеты, возможно только на уровне функции распределения по скоростям. Знать функцию распределения - это означает возможность указать в любой момент времени в любом элементе физического пространства $d\mathbf{r}$ число молекул, обладающих скоростями от \mathbf{v} до $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$.

Таким образом, функция распределения задается так, что $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ есть среднее число частиц, находящихся в элементе физического пространства $d\mathbf{r}$ в момент времени t и обладающих скоростями в интервале от \mathbf{v} до $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$, причем $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ является функцией семи переменных. Это затрудняет ее графическое представление. Особенно сложно представить себе функции скоростей. Поэтому полезно использовать следующий прием: $f(\mathbf{v})$ рассматривают в сферической системе координат пространств скоростей: $\mathbf{v} = v(\theta, \varphi)$. Распределение по модулю скорости v можно наносить на график отдельно, но это делают редко, так как это распределение, как правило, мало отличается от максвелловского.

Распределение по углам θ, φ направления скорости наносят на графики с помощью следующего приема: чертится вектор в избранном направлении (θ, φ) и его длина берется пропорциональной $f(\theta, \varphi)$ (т.е. числу молекул, летящих в данном направлении). Эта процедура повторяется для всевозможных направлений. Геометрическое место концов таких векторов даст некоторую замкнутую поверхность, по форме которой судят об угловом распределении скоростей. На плоском листе бумаги удается изобразить только разрез полученной таким образом замкнутой поверхности.

Для газа, находящегося в абсолютном равновесии, угловое распределение изображается в виде сферы. Медленные течения будут

характеризоваться угловыми распределениями, мало отличающимися от сферы, однако, именно эти отличия и будут определять все неравновесные потоки (см. рис.3.12).

УГЛОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

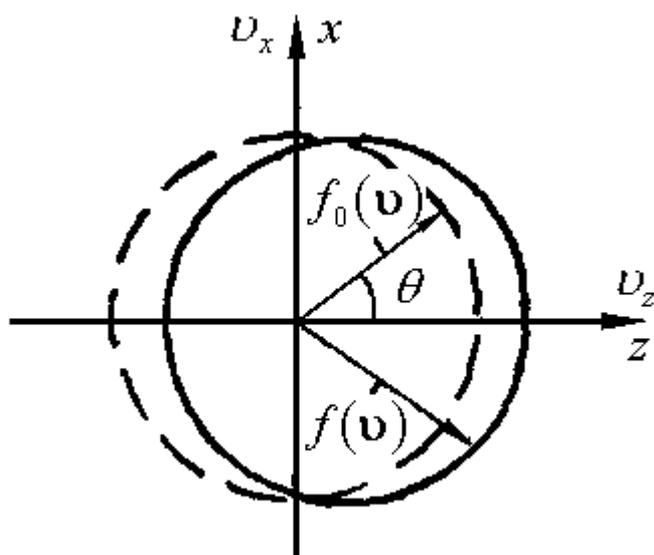


Рис.3.12.

Неравновесный газ, истекающий в свободномолекулярном режиме в вакуум через отверстие в стенке колбы, будет иметь угловое распределение, показанное на рис.3.13.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЗА, ИСТЕКАЮЩЕГО ЧЕРЕЗ ОТВЕРСТИЕ

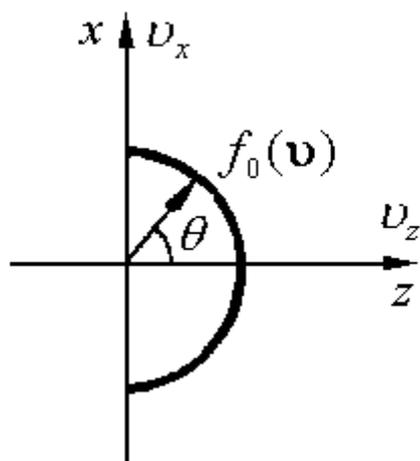


Рис.3.13.

Распределение характеризуется разрывом в пространстве скоростей:

$$\begin{aligned} v_z > 0 \quad f(\mathbf{v}) &= f_0(\mathbf{v}), \\ v_z < 0 \quad f(\mathbf{v}) &= 0. \end{aligned}$$

С помощью специальных источников заданной мощности можно получать самые разнообразные угловые распределения. Довольно значительные возмущения дают расположенные в газе поверхности. Например, угловое распределение молекул в кнудсеновском слое, для газа, текущего вдоль поверхности, будет иметь следующий вид (рис.3.14).

УГЛОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В КНУДСЕНОВСКОМ СЛОЕ

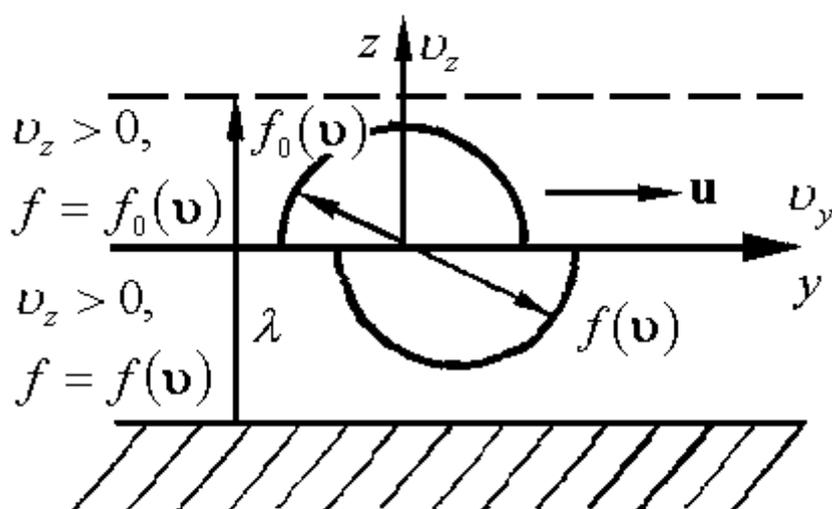


Рис.3.14.

Однако, вдали от источников и границ следует ожидать, что угловые распределения будут плавными и не будут иметь разрывов. В этом случае особенно полезными для сокращенного количественного описания процессов переноса являются интегралы от функции распределения, умноженной на скорость частиц в различных степенях. Такие интегралы носят название **моментов функции распределения**. При плавных угловых распределениях уже несколько первых моментов функции распределения позволяют ее восстановить достаточно точно. Кроме того, первые моменты функции распределения соответствуют гидродинамическим величинам. Рассмотрим первые моменты функции распределения более подробно.

3.2.1.2. Первые моменты функции распределения.

Нулевой момент связан с нормировкой функции на плотность частиц $n(\mathbf{r}, t)$:

$$\int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} = n(\mathbf{r}, t). \quad (3.83)$$

Первый момент определяет среднюю гидродинамическую скорость газа $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$:

$$\int \mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} = n\mathbf{u}(\mathbf{r}, t). \quad (3.84)$$

Выражение (3.84) прямо связано со стандартным способом определения средних:

$$\bar{\mathbf{v}} = \mathbf{u} = \frac{\int \mathbf{v} f d\mathbf{v}}{\int f d\mathbf{v}};$$

Последующие моменты функции распределения, употребляющиеся в гидродинамике, связаны с системой отсчета, движущейся вместе с выделенным элементом объема газа со скоростью \mathbf{u} .

Второй момент связан со средней кинетической энергией хаотического движения, приходящейся на одну молекулу (т.е. температурой):

$$\frac{\overline{m(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2}}{2} = \frac{\frac{m}{2} \int (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v}}{\int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v}} = \frac{3}{2} kT(\mathbf{r}, t), \quad (3.85)$$

а также со средней плотностью неконвективного потока импульса или тензором напряжений:

$$\vec{P} = \int m(\mathbf{v} - \mathbf{u})(\mathbf{v} - \mathbf{u}) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v}, \quad (3.86)$$

что означает следующую запись в проекциях:

$$P_{ij} = \int m(v_i - u_i)(v_j - u_j) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} = \overline{(v_i - u_i)(v_j - u_j)} \rho. \quad (3.87)$$

Из проекций скорости можно составить шесть независимых произведений. В соответствии с этим имеем симметричный тензор второго ранга P_{ij} . Физический смысл выражения (3.87) следующий.

$(v_j - u_j) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v}$ - есть число молекул, пересекающих за единицу времени единичную площадку, перпендикулярную оси j из закрепленную в движущемся со скоростью \mathbf{u} элементе объема.

Каждая из этих молекул несет на себе проекцию импульса $m(v_i - u_i)$, поэтому подынтегральное выражение (3.87) есть плотность потока i -компоненты

импульса через площадку, перпендикулярную j -оси. Интегрирование дает усреднение этой величины по всем возможным скоростям. Плотность потока i -компонента импульса через j -ую площадку в соответствии с вторым законом Ньютона представляет собой i -компоненту силы, приходящуюся на единицу площади j -ой площадки.

Гидростатическое давление есть средняя по всевозможным ориентациям площадки сила нормального давления, приходящаяся на единицу площади:

$$p = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 P_{ii} = \frac{1}{3} \int m(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} = \frac{1}{3} \overline{m(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2}. \quad (3.88)$$

И, наконец, специальная свертка третьего момента функции распределения представляет собой плотность потока тепла:

$$\mathbf{j}_q = \int \frac{m(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2}{2} (\mathbf{v} - \mathbf{u}) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} = \frac{\rho}{2} \overline{(\mathbf{v} - \mathbf{u})(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2}. \quad (3.89)$$

Физический смысл (3.89) также легко устанавливается. $(v_i - u_i) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v}$ есть число частиц, ежесекундно пересекающих единичную площадку, ориентированную перпендикулярно оси i . Площадка покоится относительно движущегося со скоростью \mathbf{u} элемента объема. Подынтегральное выражение (3.89) дает количество энергии, переносимое этими молекулами за единицу времени. Интеграл суммирует переносимую энергию по всевозможным скоростям.

При вычислении момента функции распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ ее умножают на некоторую функцию скорости $\psi(\mathbf{v})$ и затем интегрируют по всем скоростям.

Величину $\psi(\mathbf{v})$ принято называть при этом **молекулярным признаком**. Если в качестве молекулярного признака взять

$$\psi(\mathbf{v}) = \ln \frac{e}{\left(\frac{2\pi\hbar}{m}\right)^3 f(\mathbf{v})},$$

то соответствующий момент дает нам плотность энтропии:

$$s(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \ln \frac{e}{\left(\frac{2\pi\hbar}{m}\right)^3 f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}.$$

3.2.1.3. Характеристики смеси газов.

Рассмотрим теперь особенности моментов функций распределения молекул компонентов газовой смеси $f_k(\mathbf{r}, \mathbf{v}_k, t)$. Все парциальные моменты функции распределения k -ой компоненты $f_k(\mathbf{r}, \mathbf{v}_k, t)$ получаются совершенно аналогично однокомпонентному газу. Однако необходимо уметь определять не только все парциальные газодинамические характеристики компонентов, но и иметь характеристики смеси в целом.

Числовая плотность смеси равна сумме парциальных плотностей компонентов:

$$n = \sum_k n_k. \quad (3.90)$$

Массовая плотность определяется выражением:

$$\rho = \sum_k \rho_k = \sum_k n_k m_k. \quad (3.91)$$

Плотность потока числа частиц смеси можно выразить так:

$$\mathbf{w}n = \sum_k n_k \mathbf{u}_k, \quad (3.92)$$

а плотность потока массы записывается следующим образом:

$$\mathbf{v}_0 \rho = \sum_k \rho_k \mathbf{u}_k. \quad (3.93)$$

Равенства (3.92, 3.93) можно понимать как определения средней числовой скорости \mathbf{w} и средней массовой скорости \mathbf{v}_0 .

Напомним, что диффузионная плотность потока k -того компонента вводилась в локальной неравновесной термодинамике в соответствии со следующим выражением:

$$\mathbf{j}_k = n_k(\mathbf{u}_k - \mathbf{v}_0), \quad (3.94)$$

причем $\sum_k m_k \mathbf{j}_k = 0$.

Тензор напряжений смеси определяется как сумма парциальных тензоров компонентов:

$$P_{ij} = \sum_k P_{kij} = \sum_k \int m(v_{ki} - v_{0i})(v_{kj} - v_{0j}) f_k(\mathbf{r}, \mathbf{v}_k, t) d\mathbf{v}_k. \quad (3.95)$$

Давление $p = \sum_k p_k$, а вектор теплового потока также определяется через сумму парциальных тепловых потоков:

$$\mathbf{j}_q = \sum_k \mathbf{j}_{qk} = \sum_k \int \frac{m_k}{2} (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0)^2 (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0) f_k(\mathbf{r}, \mathbf{v}_k, t) d\mathbf{v}_k. \quad (3.96)$$

Плотности потоков числа частиц (3.94), импульса (3.95) и тепла (3.96) для смесей принято определять относительно площадки, движущейся со среднemasсовой скоростью \mathbf{v}_0 .

3.2.2. Функция рассеяния парного столкновения газовых молекул.

3.2.2.1. Понятие функции рассеяния.

Рассмотрим малый элемент физического объема в газе. Если размер этого элемента много меньше характерного размера задачи, то пространственное распределение частиц и их столкновений в нем будет близко к однородному. Выберем в этом элементе пару сталкивающихся молекул, обладающих скоростями \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 до столкновения. Начало отсчета удобно при этом поместить в центр тяжести первой молекулы, которая в такой системе координат будет покоиться. Вторая молекула в этом случае характеризуется относительной скоростью $\mathbf{g}_{21} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$, прицельным расстоянием b и азимутальным углом ε . При заданных значениях \mathbf{g}_{21} , b и ε , при известных массах частиц m_1 и m_2 и потенциале их взаимодействия на основе детерминистических законов механики могут быть найдены скорости молекул после столкновения $\mathbf{v}'_1(\mathbf{g}_{21}, b, \varepsilon)$ и $\mathbf{v}'_2(\mathbf{g}_{21}, b, \varepsilon)$. При столкновениях частиц в рассматриваемом элементе будут реализованы всевозможные прицельные расстояния и азимутальные углы. Вероятность определенного значения скоростей после столкновения \mathbf{v}'_1 и \mathbf{v}'_2 будет определяться вероятностью осуществления соответствующих значений b и ε . При однородном распределении частиц последняя вероятность, очевидно, должна быть пропорциональна площади элемента $b db d\varepsilon$ (рис. 3.15).

СТОЛКНОВЕНИЕ ЧАСТИЦ

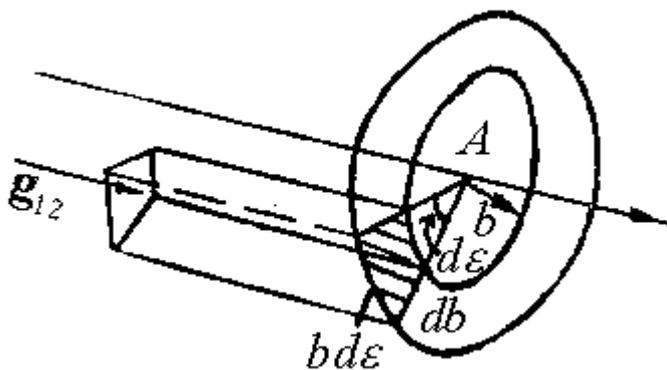


Рис.3.15.

Таким образом, результат столкновения частиц с заданными скоростями \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 , массами m_1 и m_2 и потенциалом взаимодействия без задания значений b и ε не будет определенным. Для описания результата столкновения частиц со скоростями \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 до столкновения в этом случае необходимо вводить вероятность приобрести после столкновения скорости в интервалах $\mathbf{v}'_1 \div \mathbf{v}'_1 + d\mathbf{v}'_1$ и $\mathbf{v}'_2 \div \mathbf{v}'_2 + d\mathbf{v}'_2$. Эту вероятность обозначим следующим образом:

$$w(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \rightarrow \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2.$$

В соответствии с физическим смыслом введенной вероятности

$$\int w(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \rightarrow \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2 = 1. \quad (3.97)$$

Интеграл (3.97) от w представляет собой вероятность столкновения молекул со скоростями \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 , которое считается равным единице (достоверное событие).

Функция $w(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \rightarrow \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ может быть определена лишь путем решения динамической задачи о столкновении частиц, но некоторые свойства этой функции полезно рассмотреть именно в таком, самом общем виде без ее конкретизации.

3.2.2.2. Принцип детального баланса.

Так как функция рассеяния $w(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \rightarrow \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ есть результат решения динамической задачи, то эта функция должна обладать определенным свойством, связанным с тем, что уравнения механики инвариантны относительно смены знака времени. Если в какой-либо момент времени после столкновения обратить скорости частиц, то их движение пойдет по тем же

траекториям в обратном порядке. Поэтому при таком обращении скоростей вероятность w должна оставаться неизменной:

$$w(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \rightarrow \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) = w(-\mathbf{v}'_1, -\mathbf{v}'_2 \rightarrow -\mathbf{v}_1, -\mathbf{v}_2). \quad (3.98)$$

Найдем число столкновений частиц, принадлежащих интервалу $\mathbf{v}_1 \div \mathbf{v}_1 + d\mathbf{v}_1$, с частицами из интервала $\mathbf{v}_2 \div \mathbf{v}_2 + d\mathbf{v}_2$ в единице объема за время dt . Вообще говоря, будем считать эти частицы разнородными ($m_1 \neq m_2$). За время dt с каждой частицей-мишенью, обладающей сечением σ_{12} , столкнутся частицы, которые находятся в элементе объема $|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| dt \sigma_{12}$ (см. рис.3.16).

ЦИЛИНДР СТОЛКНОВЕНИЙ

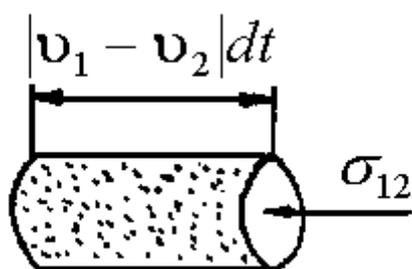


Рис.3.16.

Приведенный рисунок соответствует системе координат, связанной со второй частицей. Поэтому упомянутое число столкновений будет равно произведению числа частиц первого компонента в цилиндре, указанном на рисунке, $f_1 |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \sigma_{12} dt d\mathbf{v}_1$ на число молекул мишеней второго компонента $f_2 d\mathbf{v}_2$, приходящихся на интервал скоростей $d\mathbf{v}_2$ в единице объема, то есть

$$f_1 |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \sigma_{12} dt d\mathbf{v}_1 f_2 d\mathbf{v}_2. \quad (3.99)$$

Число переходов из $d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2$ в $d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2$ в единице объема за единицу времени, очевидно, будет равным

$$w(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \rightarrow \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) f_1(\mathbf{v}_1) f_2(\mathbf{v}_2) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \sigma_{12} d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2. \quad (3.100)$$

Выражение (3.100) и соотношение (3.98) позволяют сформулировать принцип детального баланса, который имеет местов равновесии, когда $f_1 = f_{01}, f_2 = f_{02}$:

$$\begin{aligned} & w(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \rightarrow \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) f_{01}(\mathbf{v}_1) f_{02}(\mathbf{v}_2) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| = \\ & = w(-\mathbf{v}'_1, -\mathbf{v}'_2 \rightarrow -\mathbf{v}_1, -\mathbf{v}_2) f_{01}(\mathbf{v}'_1) f_{02}(\mathbf{v}'_2) |\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2|. \end{aligned} \quad (3.101)$$

Это равенство часто называют **соотношением взаимности**.

Если домножить обе части (3.101) на $\sigma_{12} d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2$, то слева получим число прямых переходов $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \rightarrow \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2$, а справа число реверсивных переходов $-\mathbf{v}_1, -\mathbf{v}_2 \rightarrow -\mathbf{v}'_1, -\mathbf{v}'_2$, т.е. переходов при обращении времени.

При получении (3.101) множители $f_{01}(\mathbf{v}_1)f_{02}(\mathbf{v}_2)$ и $f_{01}(\mathbf{v}'_1)f_{02}(\mathbf{v}'_2)$ к (3.98) можно добавлять, так как при столкновении выполняется закон сохранения энергии

$$\exp\left[-\left(\frac{m_1 v_1^2}{2kT} + \frac{m_2 v_2^2}{2kT}\right)\right] = \exp\left[-\left(\frac{m_1 v_1'^2}{2kT} + \frac{m_2 v_2'^2}{2kT}\right)\right],$$

а равенство модулей относительной скорости до и после столкновения (как далее будет показано) следует из законов сохранения импульса и энергии.

Принципу детального баланса можно придать так же несколько иную формулировку. Для этого наряду с обращением времени произведем изменение знака всех координат, которое называют инверсией (см. рис.3.17).

ПРЯМОЕ (□), РЕВЕРСИВНОЕ (□), ИНВЕРСНО-РЕВЕРСИВНОЕ (□) И
ОБРАТНОЕ (□) СТОЛКНОВЕНИЯ

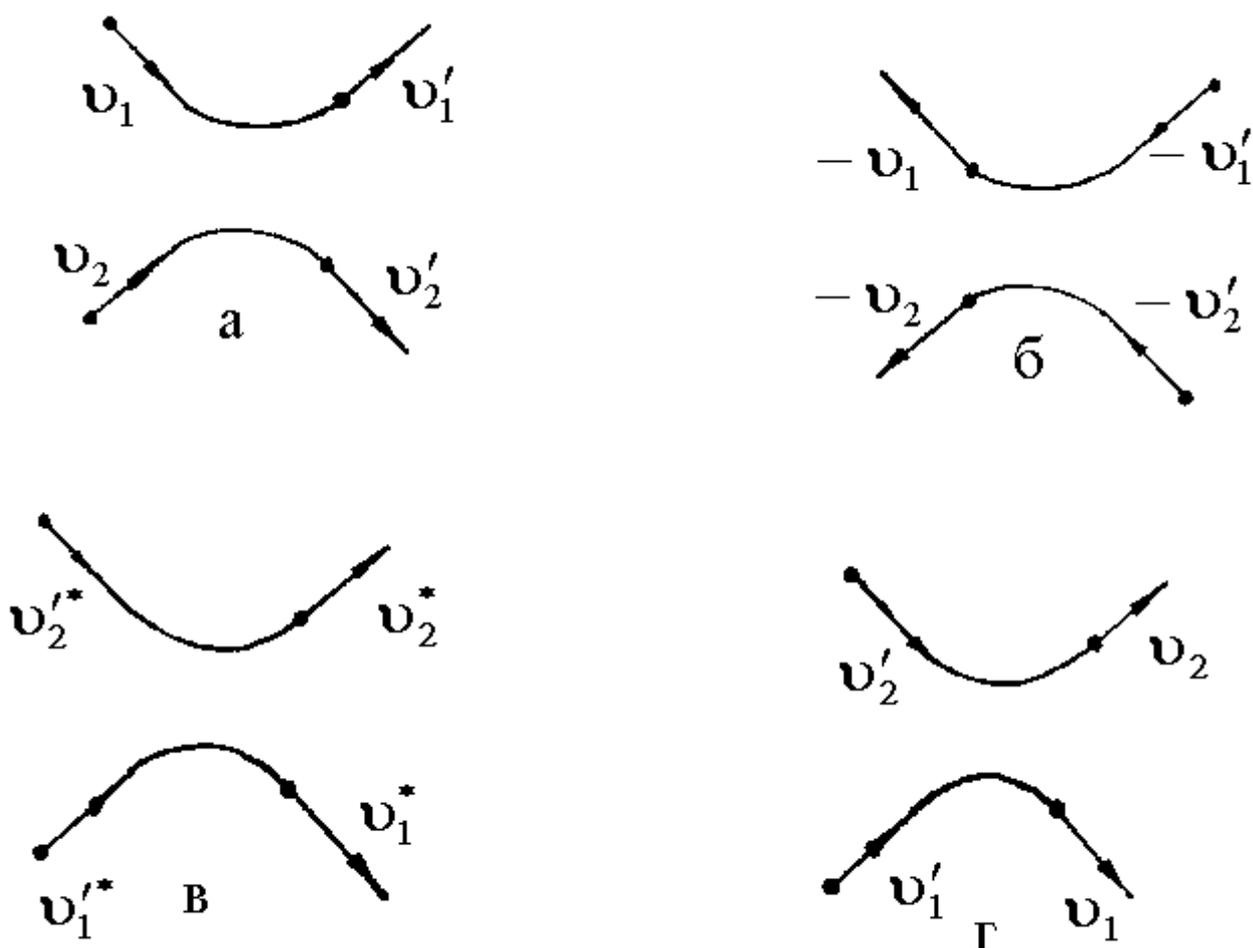


Рис.3.17.

При таком двойном изменении знака и у координат, и у времени скорость в новой системе отсчета равна

$$v^* = \frac{dr^*}{dt^*} = \frac{-dr}{-dt} = v,$$

то есть v остается прежней, но развитие событий после реверса (рис.3.17б) идет в обратном порядке. После такой двойной операции изменения знака с поворотом частиц столкнувшиеся частицы снова идут на сближение (рис.3.17в). Получающееся в результате этого сближения взаимодействие

частиц со скоростями \mathbf{v}'_1 и \mathbf{v}'_2 будет приводить в результате столкновения к скоростям частиц \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 (рис.3.17Г).

Столкновения такого типа носят название обратных столкновений. Прицельное расстояние и механизм прямых и обратных столкновений совпадают и поэтому для них можно по аналогии с (3.98) записать соотношение взаимности

$$w(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \rightarrow \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) = w(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2 \rightarrow \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2). \quad (3.102)$$

3.2.2.3. Сохранение импульса и энергии при парном столкновении частиц.

Для конкретизации вида функции рассеяния $w(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \rightarrow \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ рассмотрим более подробно столкновение двух молекул с массами m_1 и m_2 . Будем считать, что сила их взаимодействия зависит только от расстояния между молекулами и действует по линии, соединяющей их центры тяжести. Молекулы предполагаются сферически симметричными. Скорости до столкновения считаются заданными, требуется найти скорости после столкновения \mathbf{v}'_1 и \mathbf{v}'_2 . Из этих шести неизвестных проекций \mathbf{v}'_1 и \mathbf{v}'_2 четыре определяются из закона сохранения импульса

$$(m_1 + m_2)\mathbf{G} = m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2 = m_1\mathbf{v}'_1 + m_2\mathbf{v}'_2 \quad (3.103)$$

(здесь \mathbf{G} - скорость центра масс) и закона сохранения энергии

$$\frac{1}{2}(m_1\mathbf{v}_1^2 + m_2\mathbf{v}_2^2) = \frac{1}{2}(m_1\mathbf{v}'_1{}^2 + m_2\mathbf{v}'_2{}^2). \quad (3.104)$$

Введем относительные скорости до и после столкновения

$$\mathbf{g}_{12} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 = -\mathbf{g}_{21}, \quad \mathbf{g}'_{12} = \mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'_2 = -\mathbf{g}'_{21}$$

и затем на основе (3.103) выразим \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}_2 , \mathbf{v}'_1 , \mathbf{v}'_2 через скорость центра

масс \mathbf{G} и относительные скорости \mathbf{g}_{21} и \mathbf{g}'_{21} :

$$\mathbf{v}_2 = \mathbf{G} + \frac{m_1}{m_1 + m_2}\mathbf{g}_{21}, \quad \mathbf{v}_1 = \mathbf{G} + \frac{m_2}{m_1 + m_2}\mathbf{g}_{12}, \quad (3.105)$$

$$\mathbf{v}'_2 = \mathbf{G} + \frac{m_1}{m_1 + m_2}\mathbf{g}'_{21}, \quad \mathbf{v}'_1 = \mathbf{G} + \frac{m_2}{m_1 + m_2}\mathbf{g}'_{12}. \quad (3.106)$$

Из (3.106) следует, что для определения искомых скоростей \mathbf{v}'_1 и \mathbf{v}'_2 достаточно найти \mathbf{g}'_{12} . Подставляя (3.105), (3.106) в (3.104), легко получить:

$$\frac{1}{2}(m_1\mathbf{v}_1^2 + m_2\mathbf{v}_2^2) = \frac{1}{2}(m_1 + m_2)\left(\mathbf{G}^2 + \frac{m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2}\mathbf{g}_{12}^2\right),$$

$$\frac{1}{2}(m_1\mathbf{v}'_1{}^2 + m_2\mathbf{v}'_2{}^2) = \frac{1}{2}(m_1 + m_2)\left(\mathbf{G}^2 + \frac{m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2}\mathbf{g}'_{12}{}^2\right).$$

Отсюда следует, что $\mathbf{g}_{12} = \mathbf{g}'_{12}$, т.е. **модуль относительной скорости при столкновении не меняет своего значения** и, следовательно, для полного определения динамического эффекта столкновения достаточно определить изменение направления вектора \mathbf{g}_{12} , задаваемого двумя величинами - углами поворота.

3.2.2.4. Углы поворота относительной скорости.

Чтобы определить поворот вектора \mathbf{g}_{12} в результате столкновения, недостаточно знания скоростей частиц до столкновения. Поворот зависит от того, с какой стороны и насколько далеко одна частица пролетит около другой. Характер траекторий изобразил еще Максвелл в одной из своих статей (см. рис. 3.18).

ВИД ТРАЕКТОРИЙ ПРИ ПОВОРОТЕ

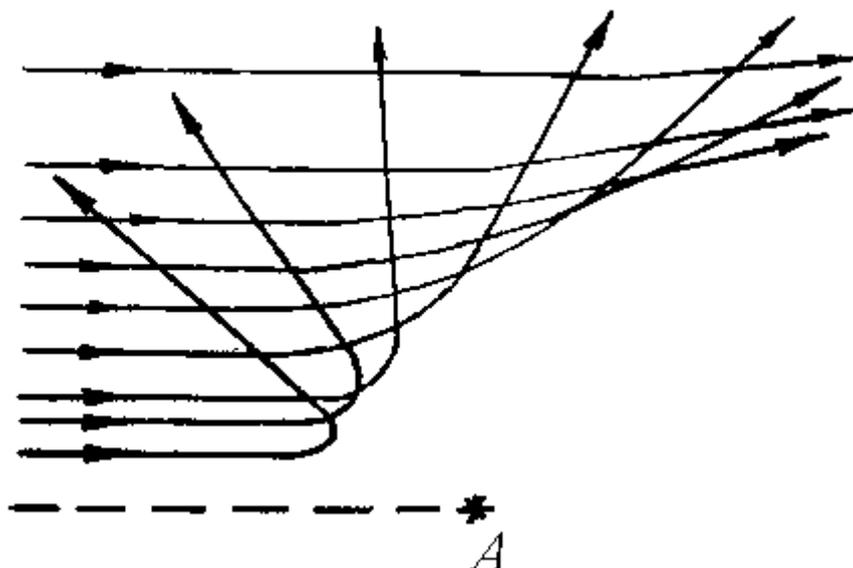


Рис.3.18.

Чтобы более строго задать геометрию столкновений, перейдем в систему координат, связанную с молекулой-мишенью A . Начертим вектор относительной скорости, с которой частица B влетает на мишень (рис.3.19).

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СТОЛКНОВЕНИЯ

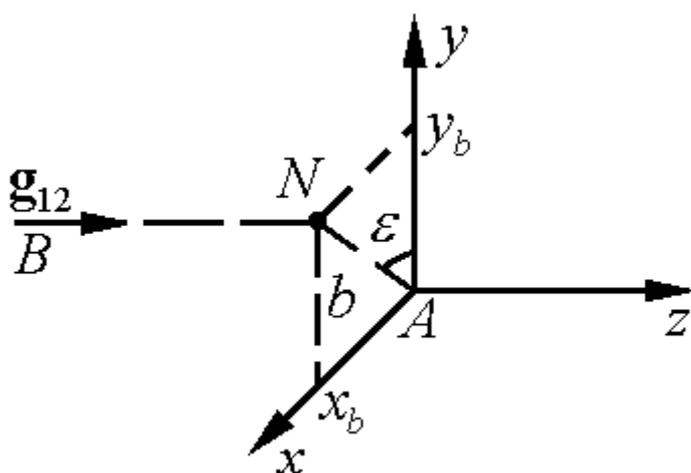


Рис.3.19.

Очевидно, что этот вектор не обязан проходить через точку A . Ось z системы координат, начало которой поместим в точку A , расположим параллельно вектору \mathbf{g}_{12} . Прямолинейное продолжение вектора \mathbf{g}_{12} пересечет плоскость $z = 0$ в точке $N(x_b, y_b)$. Только после задания точки $N(x_b, y_b)$ полностью задаются условия столкновения. Вектор \mathbf{g}_{12} и точка A задают положение

плоскости BNA . Так как сила взаимодействия \mathbf{F}_{AB} молекул A и B направлена по линии, их соединяющей, то вектор A находится в той же плоскости и, следовательно, ускорение частицы B тоже лежит в плоскости BNA . Поэтому вседвижение молекулы B во время столкновения будет происходить в той же плоскости. Это дополнительно определяет нам один из углов \mathbf{g}' ; ₁₂. Чтобы лучше это показать, удобно точку N (рис.3.19) задавать в полярной системе координат в плоскости $z = 0$. Угол φ отсчитывается от оси Y , расстояние NA обозначим через b . Величину b и называют прицельным расстоянием. Азимутальный угол φ задает положение линии пересечения плоскости столкновения с плоскостью $z = 0$. Так как вектор скорости частицы B после столкновения лежит в плоскости движения частицы BNA , то остается определить только плоский угол поворота \mathbf{g}_{12} , который обозначим через χ .

Теперь можно рассмотреть условия этого поворота, совместив плоскость траектории полета молекулы B с плоскостью листа (рис.3.20). В центрально-симметричном центральном поле траектория полета будет симметрична относительно биссектрисы угла, образуемого асимптотами траектории.

ТРАЕКТОРИЯ ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ, РАССЕЯННОЙ В ЦЕНТРАЛЬНО-СИММЕТРИЧНОМ ПОЛЕ.

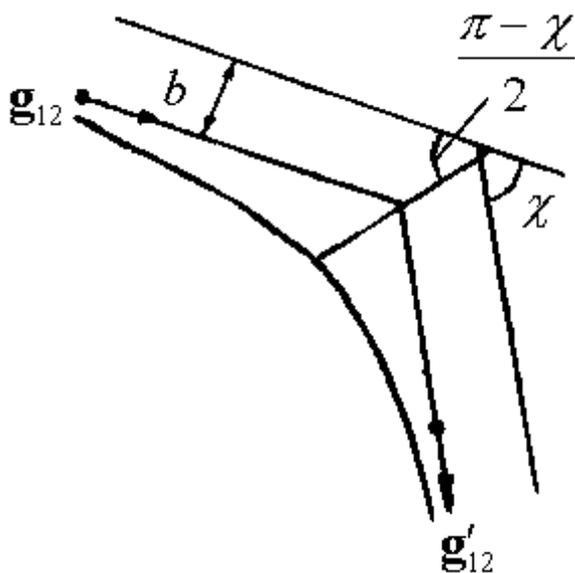


Рис.3.20.

Обратное столкновение - это столкновение, в котором молекула B вступает с относительной скоростью \mathbf{g}' ; ₁₂, являющейся конечной в прямом

столкновении, но происходящее в той же плоскости и с тем же прицельным расстоянием (рис.3.21).

ОБРАТНОЕ СТОЛКНОВЕНИЕ

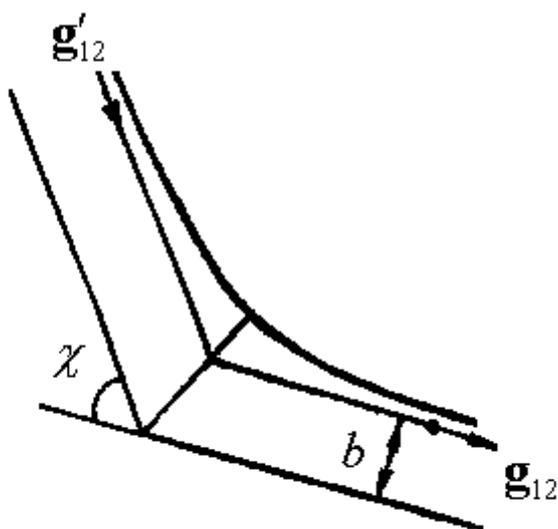


Рис.3.21.

Так как угол поворота χ определяется величиной модуля g_{12} и прицельным параметром b , то такое обратное столкновение дает в результате скорость g_{12} (первоначальную скорость прямого столкновения). В случае молекул-твердых сфер угол поворота χ не зависит от относительной скорости (только в «мягких» потенциальных полях глубина захода частиц в эти поля зависит от кинетической энергии сталкивающихся частиц). Это значительно упрощает задачу определения зависимости $\chi(b)$ в случае столкновения упругих шаров. Чтобы определить $\chi(b)$, начертим положение молекул-сфер в момент столкновения (рис.3.22).

МОМЕНТ СТОЛКНОВЕНИЯ МОЛЕКУЛ - ТВЕРДЫХ СФЕР

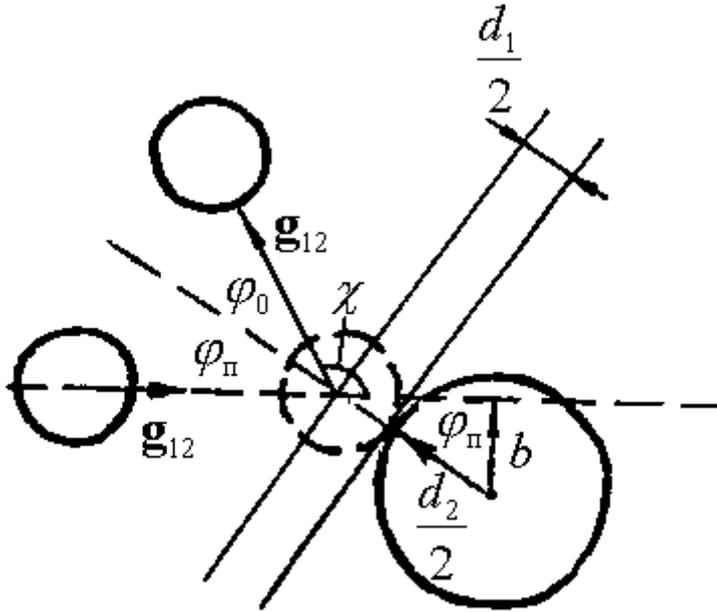


Рис.3.22.

Здесь φ_n - угол падения, для упругих сфер угол падения равен углу отражения

($\varphi_n = \varphi_o$).

Из рис.3.22 очевидны следующие соотношения:

$$\frac{b}{\frac{d_1 + d_2}{2}} = \sin \varphi, \quad 2\varphi + \chi = \pi, \quad \varphi = \frac{\pi - \chi}{2},$$

$$\sin \varphi = \sin\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\chi}{2}\right) = \cos \frac{\chi}{2},$$

$$b = \frac{d_1 + d_2}{2} \cos \frac{\chi}{2}. \quad (3.107)$$

Для других потенциалов взаимодействия функции $\chi(b, g_{12})$ имеют более сложный вид, обычно не выражаемый аналитически. Но для того, чтобы понять суть кинетических теорий вполне достаточно использования модели твердых сфер, которую мы в дальнейшем, в основном, и будем применять.

Обычно предсказания значений кинетических коэффициентов при использовании модели твердых сфер отличаются от экспериментальных значений в пределах 10%.

3.2.2.5. Вывод выражений для функции рассеяния парного столкновения.

Таким образом, приведенное выше рассмотрение столкновения показывает, что вероятность перехода $w(\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_j \rightarrow \mathbf{v}'_i; i; \mathbf{v}'_j; j)$ может быть упрощена путем выбора системы координат, такой, что $\mathbf{v}_i = 0$.

Все скорости в системе, связанной с i -ой частицей, будем обозначать через ξ :

$$\xi = \mathbf{v} - \mathbf{v}_i.$$

Относительная скорость $\mathbf{g}_{ji} = \mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i = \xi_j$ не меняет своего значения при такой замене системы координат. Тогда вероятность перехода $w(\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_j \rightarrow \mathbf{v}'_i; i; \mathbf{v}'_j; j)$ в новой системе отсчета можно записать как $w(\mathbf{g}_{ji} \rightarrow \xi'_j; i; \xi'_j; j)$. Закон сохранения импульса в этой системе координат будет выглядеть следующим образом:

$$m_j \xi_j = m_j \mathbf{g}_{ji} = m_i \xi'_i + m_j \xi'_j = m_i (\xi'_i - \mathbf{g}'_{ji}) + m_j \xi'_j = m_0 \xi'_j - m_i \mathbf{g}'_{ji},$$

$$\xi'_j = M_i \mathbf{g}'_{ji} + M_j \mathbf{g}_{ji}, \quad m_0 = m_i + m_j, \quad M_i = \frac{m_i}{m_0}. \quad (3.108)$$

Вектор относительной скорости в результате столкновения поворачивает на угол χ и не меняет своего модуля. Это соответствует следующей связи указанных векторов (см. рис.3.23).

ПОВОРОТ ВЕКТОРА ОТНОСИТЕЛЬНОЙ СКОРОСТИ

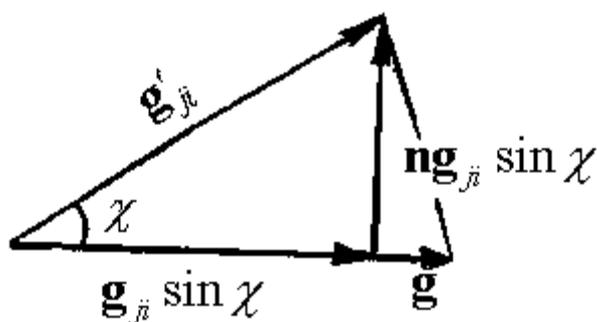


Рис.3.23.

В соответствии с рисунком искомый вектор \mathbf{g}'_{ji} можно определить по формуле:

$$\mathbf{g}'_{ji} = \mathbf{g}_{ji} \cos \chi + n \mathbf{g}_{ji} \sin \chi. \quad (3.109)$$

Здесь \mathbf{n} - единичный вектор, перпендикулярный вектору \mathbf{g}_{ji} и лежащий в плоскости траектории частицы.

Подставляя (3.109) в (3.108), получим:

$$\xi'_j = M_i \mathbf{g}_{ji} \cos \chi + M_i \mathbf{n} \mathbf{g}_{ji} \sin \chi + M_j \mathbf{g}_{ji}. \quad (3.110)$$

Нетрудно также найти и скорость i -той частицы послестолкновения:

$$\begin{aligned} \xi'_i = \xi'_j - \mathbf{g}'_{ji} &= M_i \mathbf{g}'_{ji} + M_j \mathbf{g}_{ji} - \mathbf{g}'_{ji} = M_j (\mathbf{g}_{ji} - \mathbf{g}'_{ji}) = \\ &= M_j (\mathbf{g}_{ji} - \mathbf{g}_{ji} \cos \chi - \mathbf{n} \mathbf{g}_{ji} \sin \chi) = M_j [\mathbf{g}_{ji} (1 - \cos \chi) - \mathbf{n} \mathbf{g}_{ji} \sin \chi]. \end{aligned} \quad (3.111)$$

Учитывая, что $w(\mathbf{g}_{ji} \rightarrow \xi'_i; i; \xi'_j; j)$ будет равна 0, если только не будут выполнены закон сохранения импульса и закон сохранения энергии ($\mathbf{g}_{ji} = \mathbf{g}'_{ji}$), можно записать:

$$\begin{aligned} w(\mathbf{g}_{ji} \rightarrow \xi'_i, \xi'_j) &= \delta(\xi'_i - (M_i \mathbf{g}_{ji} \cos \chi + M_i \mathbf{n} \mathbf{g}_{ji} \sin \chi + M_j \mathbf{g}_{ji})) \times \\ &\quad \times \delta(\mathbf{g}_{ji} - \mathbf{g}'_{ji}) \frac{w\left(\mathbf{g}_{ji}, \frac{\mathbf{g}'_{ji}}{g_{ji}}\right)}{g_{ji}^2}. \end{aligned} \quad (3.112)$$

Левая часть (3.112) является, вообще говоря, функцией 9 переменных. Однако для центрально-симметричного взаимодействия результат не может зависеть от направления вектора \mathbf{g}_{ji} (2 переменных). Из шести координат векторов ξ'_i , ξ'_j четыре определяются δ -функциями. Поэтому в качестве независимых аргументов у функции $w(\mathbf{g}_{ji}, \mathbf{g}'_{ji}/g_{ji})$ осталось $9 - 2 - 4 = 3$ переменных. Множитель g_{ji}^2 находится из условия нормировки.

Если вернуться в лабораторную систему координат, то получим:

$$\begin{aligned} w(\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_j \rightarrow \mathbf{v}'_i, \mathbf{v}'_j) &= \delta(\mathbf{v}'_j - \mathbf{v}_j - (M_i \mathbf{g}_{ji} \cos \chi + M_i \mathbf{n} \mathbf{g}_{ji} \sin \chi + M_j \mathbf{g}_{ji})) \times \\ &\quad \times \delta(\mathbf{g}_{ji} - \mathbf{g}'_{ji}) \frac{w(\mathbf{g}_{ji}, \chi)}{g_{ji}^2}. \end{aligned} \quad (3.113)$$

В (3.112) учли, что ξ'_i не является независимой величиной (см. (3.111)). Вместо ξ'_i удобно воспользоваться, однако модуль этого вектора задается второй δ -функцией, и независимой остается только величина \mathbf{g}'_{ji}/g_{ji} - единичный вектор направления скорости, определяемый углами сферической системы координат ε и χ (см. рис. 3.19 - 3.20).

От азимутального угла ε зависит только местоположение плоскости траектории частиц, на перераспределение импульса эта координата не влияет, поэтому можно считать, что $w = w(g_{ji}, \chi)$.

Учитывая, что

$$w(\mathbf{g}_{ji} \rightarrow \xi'_i, \xi'_j) d\xi'_i d\xi'_j \quad (3.114)$$

представляет собой вероятность частицам после столкновения попасть в интервалы скоростей $d\xi'_i d\xi'_j$ и тот факт, что

$$d\xi'_i = d\mathbf{g}'_{ji} = g'_{ji}{}^2 \sin \chi d\chi d\varepsilon dg'_{ji},$$

проинтегрируем (3.114) по всем ξ'_i и g'_{ji} . Результат такого интегрирования будет иметь физический смысл вероятности рассеяния частицы, обладающей модулем скорости относительно движения g_{ji} , в интервал углов $d\chi d\varepsilon$ (аргумент у δ -функции соответствует (3.108)):

$$\begin{aligned} & \int \int_{g'_{ji} \xi'_j} w(\mathbf{g}_{ji} \rightarrow \xi'_j, \xi'_i) d\xi'_j g'_{ji}{}^2 \sin \chi d\chi d\varepsilon dg'_{ji} = \\ & = \int \int_{g'_{ji} \xi'_j} \delta(\xi'_j - M_i \mathbf{g}'_{ji} - M_j \mathbf{g}'_{ji}) \delta(g_{ji} - g'_{ji}) \times \\ & \times \frac{w(g_{ji}, \chi)}{g_{ji}^2} g'_{ji}{}^2 \sin \chi d\chi d\varepsilon dg'_{ji} d\xi'_j = w(g_{ji}, \chi) \sin \chi d\chi d\varepsilon. \end{aligned} \quad (3.115)$$

Но с другой стороны, вероятность попасть в интервал углов $d\chi d\varepsilon$ задается отношением соответствующей площади $b db d\varepsilon$ к площади сечения столкновения σ_{ij} , поэтому

$$w(g_{ji}, \chi) \sin \chi d\chi d\varepsilon = \frac{b db d\varepsilon}{\sigma_{ij}}. \quad (3.116)$$

В соответствии с рис.3.19 величина σ для твердых сфер определяется формулой:

$$\sigma_{ij} = \pi \left(\frac{d_i + d_j}{2} \right)^2$$

Дифференцируя связь между b и χ для твердых сфер (3.107)

$$db = \frac{d_i + d_j}{2} \sin \frac{\chi}{2} \frac{d\chi}{2},$$

найдем выражение для правой части (3.116):

$$\frac{bdbd\varepsilon}{\sigma_{ij}} = \frac{1}{\sigma_{ij}} \frac{d_i + d_j}{2} \cos \frac{\chi}{2} \frac{d_i + d_j}{2} \sin \frac{\chi}{2} \frac{d\chi d\varepsilon}{2} = \frac{1}{4\pi} \sin \chi d\chi d\varepsilon. \quad (3.117)$$

Подставляя (3.117) в (3.116), будем иметь:

$$w(g_{ij}, \varepsilon, \chi) \sin \chi d\chi d\varepsilon = \frac{1}{4\pi} \sin \chi d\chi d\varepsilon,$$

$$w(g_{ij}, \varepsilon, \chi) = \frac{1}{4\pi}.$$

Этот результат соответствует сферической симметрии рассеяния (равной вероятности рассеяния в любой телесный угол) для твердых сфер.

3.2.3. Функция рассеяния газовых молекул на поверхности твердых тел.

3.2.3.1. Физические механизмы рассеяния газа на твердом теле.

Последовательное рассмотрение этой задачи требует задания потенциалов взаимодействия атомов твердого тела друг с другом, атомов твердого тела с газовыми атомами и атомов газа друг с другом. При этом в области границы фаз каждый атом газа попадает в потенциальную яму $W(z)$, которая получается суммированием энергии притяжения атома газа со стороны всех атомов твердого тела. Плотность частиц газовой фазы в этой яме n_w будет связана с плотностью частиц в объеме газа больцмановским множителем $e^{W/kT}$:

$$n_w = n e^{W/kT}. \quad (3.118)$$

Явление повышения плотности газа вблизи границы фаз называют **адсорбцией**, а частицы, находящиеся в потенциальной яме $W(z)$, называют адсорбированными.

Чтобы лучше представить себе проблему определения функции рассеяния на поверхности: рассмотрим основные этапы движения атома газа, налетающего на твердое тело. При подлете к поверхности сначала подключаются сравнительно дальнедействующие силы притяжения между атомом газа и атомами твердого тела. На поверхности появится некоторая выпуклость, обусловленная силами притяжения атомов твердого тела к налетающему газовому атому. Дальнейшее сближение приводит к подключению сил

отталкивания, обусловленных обменным взаимодействием электронных оболочек атома газа и практически одного атома твердого тела, который непосредственно воспринимает этот удар. Однако энергия, которую получает атом твердого тела - мишень, в силу упругой связи с остальными атомами, начинает рассасываться по решетке твердого тела. Более того, количество энергии, которое забирает на себя притакое столкновении атом-мишень, как правило, не соответствует энергии отдачи свободного (несвязанного) атома такой же массы. Эффективная масса атома-мишени за счет связи с другими атомами увеличивается. Если энергетические потери атома газа при таком столкновении превышают его первоначальную кинетическую энергию, то атом газа становится связанным в потенциальной яме $W(z)$, или, как говорят, переходит в адсорбированное состояние.

На рис.3.24 показана кинетическая энергия E_k налетающего атома вдали от поверхности. Попадая в поле притяжения, атом газа разгоняется до кинетической энергии возбуждения $E_{воз} = E_k - W_0$. Если потеря этой энергии при непосредственном столкновении $\Delta E_{воз}$ превышает E_k , то атом не сможет оторваться от поверхности. Он отразится от потенциального барьера, снова столкнется с атомом твердого тела, потеряет еще часть энергии и, как правило, при дальнейших колебаниях в потенциальной яме приходит в тепловое равновесие с твердым телом. Вся энергия возбуждения при этом рассасывается по всему твердому телу до равновесного уровня, соответствующего температуре твердого тела. Однако в результате хаотического перераспределения тепловой энергии по частицам существует вероятность преодоления поверхностного барьера, определяемая множителем Больцмана $e^{W_0/kT}$. Обозначим через τ_0 период колебания атома газа, находящегося в потенциальной яме, а через τ - среднее время его пребывания в адсорбированном состоянии. Тогда вероятность преодоления энергетического барьера величиной W_0 при однократном столкновении с ним будет равна

$$\frac{\tau_0}{\tau} = e^{-W_0/kT} . \quad (3.119)$$

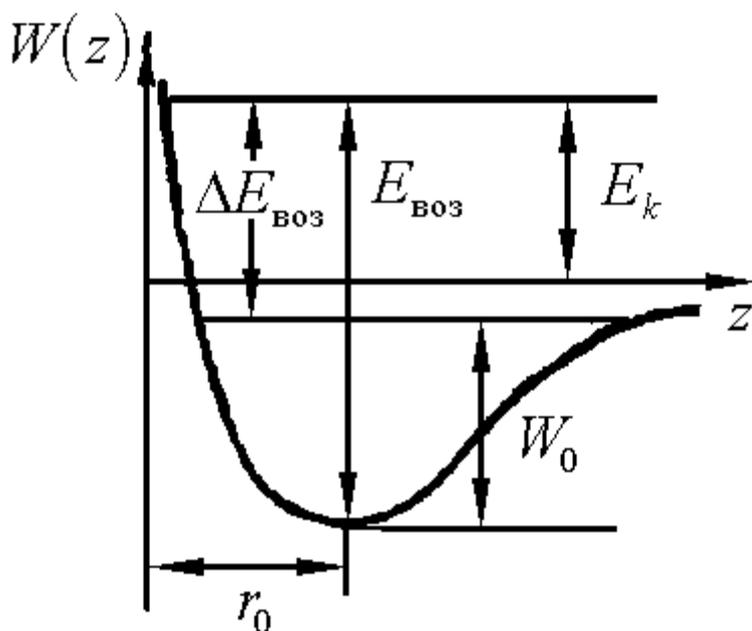


Рис.3.24.

Число атомов адсорбированного газа, приходящихся на площадь к поверхности, приблизительно равно

$$n_w \Omega r_0. \quad (3.120)$$

Здесь $n_w = n \exp(W_0/kT)$ - объемная плотность газовых частиц в потенциальной яме глубиной W_0 , r_0 - ширина этой ямы, а n - плотность свободных (несвязанных) газовых частиц.

Введем поверхностную плотность адсорбированных атомов:

$$n_\theta = \frac{n_w \Omega r_0}{\Omega} = n_w r_0, \quad (3.121)$$

которая ограничена, естественно, числом атомов газа, которые смогут разместиться на поверхности в виде конденсированного монослоя (или нескольких слоев). Плотность атомов газа в монослое обозначим через n_{θ_0} , тогда доля θ занятой поверхности может быть определена как отношение поверхностной плотности к максимальной в монослое:

$$\theta = \frac{n_\theta}{n_{\theta 0}} = \frac{n_w r_0}{n_{\theta 0}} = \frac{n e^{W_0/kT} r_0}{n_{\theta 0}} = \frac{\tau n r_0}{\tau_0 n_{\theta 0}}. \quad (3.122)$$

Если $\theta \ll 1$, то при взаимодействии атома газа с твердым телом можно пренебречь влиянием остальных атомов газа.

Из приведенной характеристики столкновения атома газа с твердым телом видно, что это типичная задача $N + M$ частиц, находящихся в неравновесном состоянии (M -число атомов твердого тела, N -число атомов газа). Строгое описание поведения атомов газа на поверхности твердого тела на уровне тех эффектов, которые описаны выше в качественном (неколичественном) изложении, еще не получено, хотя первые успешные попытки разработки этой проблемы на статистическом уровне описания сделаны.

3.2.3.2. Понятие функции (ядра) рассеяния атомов газа на поверхности твердых тел.

Существенное упрощение рассматриваемая задача получит в случае обеспечения малой доли занятой поверхности ($\theta \ll 1$). Тогда достаточно рассматривать задачу $M + 1$ частицы, так как результат рассеяния частицы перестает зависеть от плотности газа. В дальнейшем мы будем говорить именно о такой ситуации.

Одночастичная функция распределения газовых молекул более или менее равномерно «размазана» по физическому пространству, поэтому так же, как при рассмотрении столкновения газовых частиц друг с другом, нас не будет интересовать прицельное расстояние по отношению к определенному атому твердого тела. Тогда задача рассеяния, даже если она сформулирована в соответствии с законами классической механики, теряет свой детерминистический характер. Нас будет интересовать **ядро рассеяния** - функция $R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v})$, определенная так, что

$$R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) d\mathbf{v},$$

представляет собой вероятность того, что газовая молекула, имеющая скорость \mathbf{v}' до столкновения с поверхностью, после него приобретет скорость в интервале $\mathbf{v} \div \mathbf{v} + d\mathbf{v}$.

Для расчета $R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v})$ обычно используют предположение о том, что время релаксации энергетического возбуждения в твердом теле, связанного с ударом газовой молекулы, считается малым по сравнению со временем между двумя

столкновениями частицы газа с частицами твердого тела (например, временемодного колебания τ_0). Это обеспечивается тем, что скорость звука в твердом теле (т.е. скорость рассасывания возбуждения) обычно много больше скорости газовой молекулы. В этом случае каждое новое столкновение газовой молекулы с молекулами твердого тела при ее колебаниях в поверхностной потенциальной яме происходит с равновесным твердым телом.

Если ядро рассеяния известно, то по известной функции распределения молекул, падающих на поверхность, можно найти функцию распределения молекул, покидающих ее.

Действительно, запишем число соударений с поверхностью, приходящихся на единицу площади за единицу времени, для молекул со скоростью в интервале от \mathbf{v}' до $\mathbf{v}' + d\mathbf{v}'$:

$$|\mathbf{v}' \mathbf{n}| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}') d\mathbf{v}', \quad (3.123)$$

где \mathbf{n} - единичный вектор нормали к поверхности.

Умножая (3.123) на вероятность после столкновения иметь скорость в единичном интервале возле скорости \mathbf{v} , т.е. на $R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v})$, получим число молекул в единичном интервале вблизи \mathbf{v} , вылетающих за единицу времени с единицы площади и имеющих до столкновения скорость от \mathbf{v}' до $\mathbf{v}' + d\mathbf{v}'$. Интегрируя по всем скоростям падающих молекул, получим число молекул в единичном интервале возле \mathbf{v} , вылетающих с единицы поверхности за единицу времени:

$$|\mathbf{v} \mathbf{n}| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \int_{\mathbf{v}' \mathbf{n} < 0} R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) |\mathbf{v}' \mathbf{n}| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}') d\mathbf{v}'. \quad (3.124)$$

Выражение (3.124) используется в качестве граничного условия для функции распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$.

Если функция распределения молекул, падающих на поверхность, равна $|\mathbf{v}' \mathbf{n}| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}') = N_w \delta(\mathbf{v}' - \mathbf{v}_0)$, т.е. представляет собой моноэнергетический пучок, то (3.124) переписывается в виде:

$$|\mathbf{v} \mathbf{n}| \frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{v})}{N_w} = R(\mathbf{v}_0 \rightarrow \mathbf{v}). \quad (3.125)$$

Здесь N_w - число молекул, падающих на единицу площади поверхности за единицу времени.

Таким образом, ядро рассеяния на поверхности можно представить себе как функцию распределения молекул, летящих от стенки после отражения моноэнергетического пучка.

Графическое представление ядер рассеяния такое же, как у функции распределения. Однако не надо забывать, что $R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v})$ есть функция шести переменных. Угловая зависимость от скорости после столкновения может быть изображена для фиксированной скорости до столкновения следующим образом (см. рис.3.25).

Нарисованная фигура представляет собой некоторую замкнутую поверхность в трехмерном пространстве скорости - геометрическое место концов векторов, длина которых пропорциональна $R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v})$. Если ядро рассеяния пропорционально максвеллиану, то есть

$$R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) = |\mathbf{v}\mathbf{n}| \frac{f_0(\mathbf{r}, \mathbf{v})}{N_w},$$

то угловое распределение $R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v})$ будет представлять собой сферу, касающуюся поверхности (см. рис.3.25).

ЯДРО РАССЕЯНИЯ

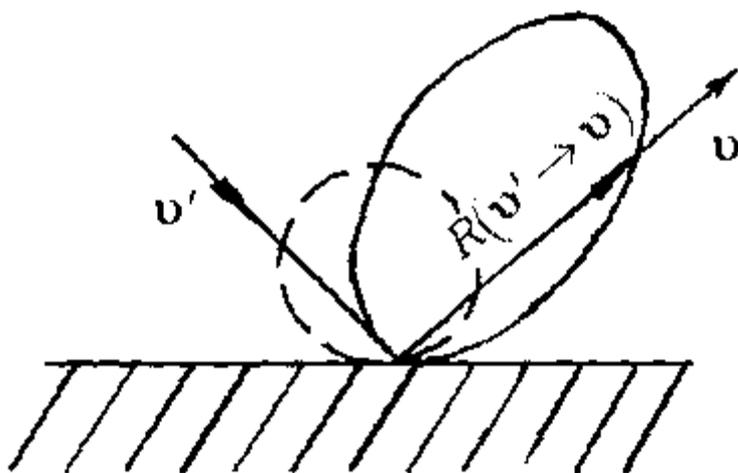


Рис.3.25.

3.2.3.3. Основные свойства ядер рассеяния

В соответствии с физическим смыслом интеграл от функции рассеяния по всем скоростям после рассеяния должен давать вероятность достоверного события (т.е. 1):

$$\int R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) d\mathbf{v} = 1. \quad (3.126)$$

Аналогично функции рассеяния атомов газа друг на друге, функция рассеяния на поверхности должна удовлетворять соотношению взаимности:

$$|\mathbf{v}'\mathbf{n}|f_0(\mathbf{v}')R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) = |\mathbf{v}\mathbf{n}|f_0(\mathbf{v})R(-\mathbf{v} \rightarrow -\mathbf{v}'), \quad (3.127)$$

$$(\mathbf{v}\mathbf{n} > 0, \mathbf{v}'\mathbf{n} < 0).$$

Это соотношение также является следствием инвариантности законов механики частиц относительно обращения знака времени. Физический смысл соотношения (3.127) - детальный баланс в равновесном состоянии: число переходов за счет столкновения с поверхностью из $d\mathbf{v}'$ в $d\mathbf{v}$ должно быть равно числу обратных переходов из $d\mathbf{v}$ в $d\mathbf{v}'$ (см. рис.3.26).

ДЕТАЛЬНЫЙ БАЛАНС

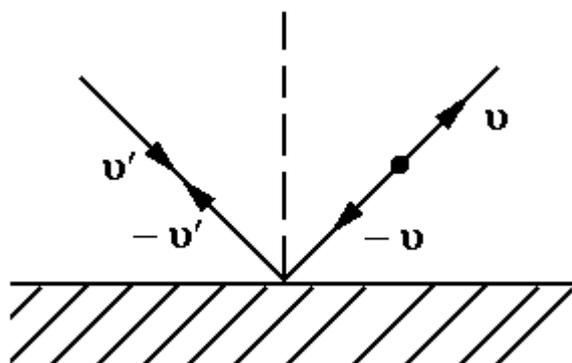


Рис.3.26.

Если проинтегрировать (3.127) по \mathbf{v}' , то получаем важное следствие соотношения взаимности (при учете (3.124), (3.126)):

$$\int R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v})|\mathbf{v}'\mathbf{n}|f_0(\mathbf{v}')d\mathbf{v}' = |\mathbf{v}\mathbf{n}|f(\mathbf{v}) = |\mathbf{v}\mathbf{n}|f_0(\mathbf{v}) \int R(-\mathbf{v} \rightarrow -\mathbf{v}')d\mathbf{v}' = |\mathbf{v}\mathbf{n}|f_0(\mathbf{v}). \quad (3.128)$$

Из (3.128) следует, что действие ядра рассеяния на максвеллиан падающих на поверхность молекул приводит к максвелловской функции распределения отраженных частиц. Физически это отвечает тому, что ядро рассеяния корректно описывает результат взаимодействия газовых частиц, находящихся в равновесии с твердым телом. Взаимодействие с поверхностью приближает произвольную функцию распределения газа к равновесной с температурой твердого тела. Если функция распределения падающих частиц уже равновесная, то более равновесной ее сделать нельзя, и после взаимодействия с твердым телом эта функция остается неизменной.

Другими словами, столкновения со стенками максвеллизуют функцию распределения газовых молекул, производят энтропию в газовой подсистеме.

3.2.3.4. Модели ядер рассеяния.

Попытки найти теоретические выражения ядер рассеяния из первых принципов на основе задания гамильтониана взаимодействия газ-твердое тело наталкиваются на большие трудности. Чтобы упростить задачу, находят иерархию времен релаксации происходящих в данной системе процессов. Затем определяют эволюцию системы в масштабе самых больших времен релаксации, пренебрегая детализацией поведения частиц на малых временах. В применении к взаимодействию газовой молекулы с твердым телом можно выделить следующие характерные времена процессов:

1. Время релаксации (рассасывания) энергетического возмущения, производимого газовой молекулой в твердом теле, можно найти по формуле

$$\tau_m = \frac{a}{c_m},$$

где a - шаг решетки, c_m - скорость звука в твердом теле.

2. Время пребывания газовой молекулы в области потенциальной ямы в случае рассеяния без захвата в связанное состояние:

$$\tau_2 = \frac{r_0}{v_t},$$

где r_0 - ширина поверхностной потенциальной ямы.

3. Период колебания атома газа в связанном состоянии:

$$\tau_0 = \frac{r_0}{v_t(T_m)},$$

где T_m - температура твердого тела.

4. Время жизни в адсорбированном состоянии:

$$\tau_a = \tau_0 e^{W_0/kT_m}.$$

Как правило, выполняются следующие соотношения между временами:

$$\tau_a \square \tau_0 \sim \tau_r \square \tau_m.$$

Первая модель упрощенного описания взаимодействия газовой молекулы с поверхностью была предложена гениальным Максвеллом. Все судьбы

газовых частиц были разделены им на две возможности: (1) - взаимодействие с твердым телом без захвата в связанное состояние: (2) - взаимодействие с захватом. Считалось, что все захваченные поверхностью молекулы приходят в тепловое равновесие с ней и затем испаряются в соответствии с максвелловской функцией распределения. Для взаимодействия без захвата была предложена модель зеркального отражения (угол падения равен углу отражения; нормаль, падающий и отраженный лучи находятся в одной плоскости, см. рис.3.27).

МОДЕЛЬ ЗЕРКАЛЬНОГО ОТРАЖЕНИЯ

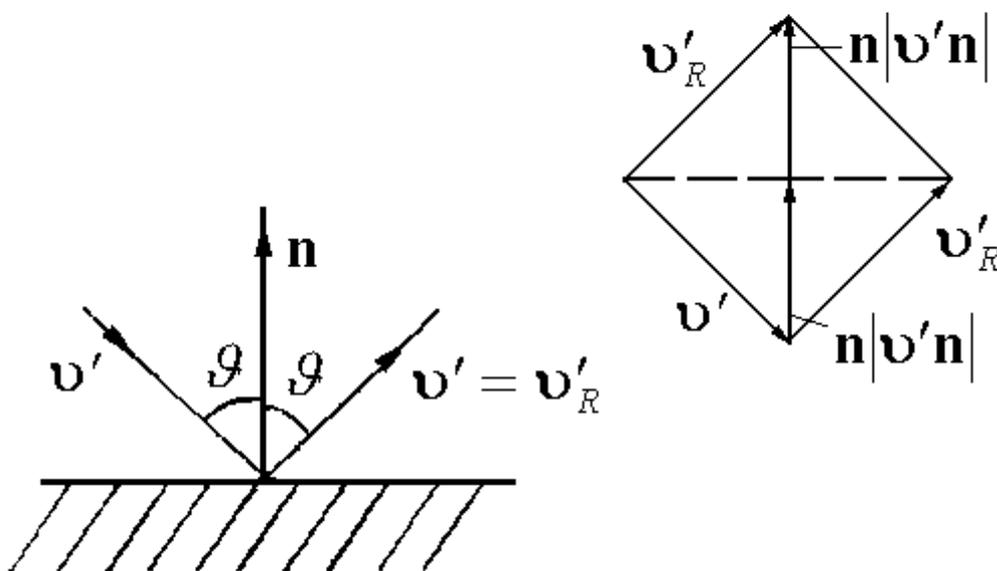


Рис.3.27.

На языке ядер рассеяния модель зеркального отражения записывается через δ -функцию Дирака:

$$R_s(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) = \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}'_R). \quad (3.129)$$

Здесь через \mathbf{v}'_R обозначен вектор, зеркальный по отношению к \mathbf{v}' .

В соответствии с рис.3.27

$$\mathbf{v}'_R = \mathbf{v}' + 2\mathbf{n}|\mathbf{v}'\mathbf{n}|. \quad (3.130)$$

Однако нужно сказать, что предположение о зеркальности не соответствует нашему анализу иерархии времен релаксации. Это предположение отвечало бы действительному положению дел, если бы время пребывания газовой

молекулы в области поверхностного слоя было бы очень мало, меньше времени релаксации возмущения в твердом теле. Эксперимент показывает, что существует широкий диапазон условий, когда зеркальность не имеет места. В частности, даже когда созданы условия, при которых нет передачи энергии при столкновении, реальная шероховатая структура поверхности будет нарушать зеркальность рассеяния. Молекула вблизи поверхности попадает в область случайных сил притяжения и отталкивания, обусловленных тепловым движением атомов твердого тела. Это случайное поле сил хаотизирует распределение газовых молекул по скоростям. Вклад в эту хаотизацию могут давать и жесткие столкновения на дне поверхностного слоя, обусловленные обменным взаимодействием электронных оболочек атомов газа и твердого тела.

Более адекватной действительному поведению газовых молекул, не переходящих в адсорбированное состояние, является модель, предложенная через 100 лет К. Черчиньяни и М. Лампис (1971 г.). Для расчета ядра рассеяния $R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v})$ эти авторы использовали предположение о том, что время релаксации энергетического возбуждения в твердом теле τ_m мало по сравнению со временем между двумя столкновениями частицы газа с атомами твердого тела $\tau_2 = \tau_0$. Это обеспечивается тем, что скорость звука в твердом теле примерно на порядок превышает скорость газовой молекулы при комнатной температуре. В этом случае каждое новое столкновение газовой молекулы с молекулами твердого тела при ее движении в районе поверхности происходит с равновесным твердым телом. Это предположение позволило для описания функции распределения газовых частиц в поверхностном слое воспользоваться уравнением Фоккера-Планка, которое выведено для описания случайного блуждания броуновской частицы в физическом пространстве и пространстве скорости. Решение этой проблемы выходит за рамки нашего курса, однако нам интересен полученный результат для ядра рассеяния:

$$R_v(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) = \frac{v_n}{\alpha_t(2 - \alpha_t)2\pi(kT/m)^2} \exp \left\{ -\frac{mv_n^2}{2kT} - \frac{m}{\alpha_t(2 - \alpha_t)} \frac{[\mathbf{v}_t - (1 - \alpha_t)\mathbf{v}'_t]^2}{2kT} \right\}. \quad (3.131)$$

Здесь v_n - проекция вектора \mathbf{v} на нормаль к поверхности, а вектор $\mathbf{v}_t = \mathbf{v} - \mathbf{n}v_n$ - двумерный вектор, являющийся проекцией вектора \mathbf{v} на плоскость поверхности, T - температура твердого тела, а параметр α_t равен:

$$\alpha_t = 1 - e^{-2r_0/\lambda_t}. \quad (3.132)$$

Черчиньяни рассматривал при поверхностную область с толщиной r_0 , в которой длина свободного пробега по отношению к действию хаотических сил, параллельных поверхности, со стороны атомов твердого тела

принималась равной λ_t . Из (3.132) видно, что $0 < \alpha_t < 1$, когда λ_t изменяется от ∞ до 0. Хотя в этом выводе использовалась модель движения, в котором твердое тело в каждом новом столкновении «забывает» информацию о предыдущих соударениях, но газовые частицы, описываемые уравнением Фоккера-Планка, «помнят» об импульсе до столкновения при конечном λ_t и конечном числе свободных пробегов за время пребывания возле поверхности. Это проявляется в формулах (3.131, 3.132), где $2r_0/\lambda_t$ - дает нам число длин свободного пробега, укладываемых на среднем пути молекулы в поверхностном слое. Когда $\alpha_t < 1$, то ядро рассеяния зависит от скорости v' до столкновения. В пределе $\alpha_t = 1$ из (3.131) получаем ядро, не зависящее от скорости v' (ядро без «памяти»). Это ядро рассеяния и было предложено в свое время Максвеллом.

Для вылетающих после захвата в адсорбированное состояние частиц ядро рассеяния имеет вид:

$$R_m = \frac{v_n}{2\pi(kT/m)^2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right). \quad (3.133)$$

Это ядро соответствует максвелловской функции распределения молекул, летящих с поверхности. Оно вполне удовлетворительно описывает взаимодействие частиц газа с твердым телом при наличии конденсации. В таком случае молекула газа за время τ_a проходит столь большой путь ($\gg \lambda_t$), что она приходит в тепловое равновесие с твердым телом и затем испаряется в соответствии с максвелловской функцией распределения.

Если ввести вероятность конденсации α_c (т.е. вероятность захвата газовой молекулы в связанное состояние) и вероятность зеркального отображения α_z , то можно построить ядро рассеяния, более полно учитывающее различные возможности поведения газовой частицы, путем суперпозиции ядер (3.129), (3.131), (3.133):

$$R = \alpha_z R_z + \alpha_c R_m + (1 - \alpha_z - \alpha_c) R_v. \quad (3.134)$$

Если $\alpha_z + \alpha_c = 1$, то получаем известное максвелловское зеркально-диффузное ядро рассеяния $R = (1 - \varepsilon)R_z + \varepsilon R_m$, где ε - доля диффузного отражения.

Знание функций рассеяния атомов газа друг на друге и на стенках позволяет составить уравнение баланса частиц, которому должна удовлетворять их функция распределения по скоростям. Это уравнение носит название уравнения Больцмана в честь его создателя.

3.3. Кинетическое уравнение Больцмана.

3.3.1. Трудности решения одночастичного уравнения Лиувилля. Переход к статистическому описанию.

Уравнение Лиувилля было получено для одночастичной функции распределения в предположении достаточной разреженности газа:

$$\frac{df}{dt} + \mathbf{v} \frac{df}{d\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \frac{df}{d\mathbf{v}} = 0. \quad (3.135)$$

Это уравнение носит механический (не статистический) характер, оно обратимо. Физический смысл уравнения: функция распределения вдоль траектории движения частиц, обладающих скоростью \mathbf{v} , остается постоянной. Здесь сила \mathbf{F} включает в себя все силы, как внешние, так и силы со стороны газовых частиц или частиц твердого тела, ограничивающего газ.

Основная трудность практического использования (3.135) состоит в том, что не выписаны явным образом силы воздействия на молекулы, обладающие скоростью \mathbf{v} , со стороны других молекул. При этом уравнение (3.135) соответствует N уравнениям механики движения частиц и для расчета силы \mathbf{F} требуется знание траекторий всех N частиц. Такая задача практически невыполнима. Некоторого упрощения естественно ожидать на основе статистических соображений. Действительно, при достаточно большом числе частиц траектории так запутаны и хаотичны, что на характерных расстояниях $< 10d$ (10 размеров молекулы) распределение частиц по физическому пространству практически равномерное. Такое предположение об однородности распределения снимает проблему точного расчета траекторий летающих молекул. Это предположение носит название гипотезы молекулярного хаоса.

Уравнение (3.135) подразумевает знание аргумента \mathbf{r} функции f с погрешностью $\sim 0.01d$ и менее. Сместив на такое расстояние частицу, мы будем иметь заметное искажение траектории, это уже будет другая судьба частицы.

Такое очень точное и подробное распределение f содержит много излишней информации. Больцман предложил отказаться от такого слежения вдоль траектории с учетом всех поворотов частиц во время столкновений. Не будучи связанным необходимостью строгого учета всех траекторий, в качестве характерного размера элемента объема он выбрал размер, много больший d , (а не много меньший d , как в детерминистической задаче), но меньший длины свободного пробега λ , или, когда $\lambda > R$, размер, много меньший характерных размеров задачи R (например, диаметра трубы,

сосуда). В этом элементе объема выбирают молекулы, обладающие скоростью в интервале $d\mathbf{v}$, и затем следят за изменением их числа при движении вдоль траектории в течение времени dt . Промежуток времени dt выбирается так, что dt много больше времени столкновения τ_{cm} (в механической задаче $dt \gg \tau_{cm}$), но много меньше времени свободного пробега частиц. Поэтому почти все выделенные молекулы за время dt не изменят своей скорости. Однако некоторая их часть, пропорциональная времени dt , будет «выбита» из данной группы молекул за счет столкновения с другими частицами. Столкновения окружающих частиц могут привести к появлению в данном движущемся физическом элементе объема частиц, обладающих выделенной скоростью \mathbf{v} . Такие частицы пополняют число избранных молекул. Приравняв разность функции распределения в моменты времени t и $t + dt$ к разности числа приходов и уходов частиц из числа выделенных, можно получить искомое уравнение баланса частиц.

Таким образом можно перечислить основные отличия статистического (больцмановского) рассмотрения от детерминистического (механического) подхода:

1. Переход к более грубому масштабу в физическом пространстве, что позволяет подсчитывать число столкновений в элементе объема.
2. Переход к более грубому масштабу во времени. Этим достигается то, что за время dt происходит число столкновений, значительно превышающее единицу.
3. Замена задачи предсказания траекторий на статистическую задачу подсчета числа частиц в рассматриваемом элементе фазового пространства и изменения этого числа в результате множества столкновений в этом элементе.
4. Использование гипотезы молекулярного хаоса о равной вероятности найти частицу в любом месте рассматриваемого элемента физического пространства.

Сравните эти пункты перехода от механической задачи к статистической с тем, что мы делаем, когда строим предсказания выпадения «орла» или «решки» при бросании монеты. Вместо разбора подробностей и деталей поведения монеты в одном акте бросания, переходим к задаче подсчета большого числа актов бросания и делаем заключение, что нет причин для того, чтобы вероятности выпадения «орла» или «решки» отличались. Нетрудно видеть целый ряд общих черт перехода от детерминистических задач к статистическим.

На этих отличиях механической задачи от статистической следует останавливаться столь подробно из-за того, что результаты этих подходов оказываются существенно различными. Уравнение, получаемое на основе статистического подхода, в отличие от уравнений механики, является существенно **необратимыми**, они отличают прошедшее от будущего.

3.3.2. Вывод уравнения Больцмана.

После этих вводных замечаний перейдем к непосредственному выводу системы уравнений Больцмана для смеси газов. Рассмотрим изменение функции распределения $f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t)$ вдоль траектории движения частиц сорта i , обладающих скоростью в интервале $\mathbf{v}_i \div \mathbf{v}_i + d\mathbf{v}_i$. При наличии внешней силы \mathbf{F}_i траектория может быть криволинейной. Выберем элемент объема физического пространства возле точки M с радиус-вектором \mathbf{r} (см. рис.3.28). Из всех частиц этого объема выделим те, которые в момент времени t обладают скоростью в интервале $\mathbf{v}_i \div \mathbf{v}_i + d\mathbf{v}_i$. Элемент объема удобно представлять в виде цилиндра с образующей, параллельной скорости \mathbf{v}_i .

Криволинейная траектория

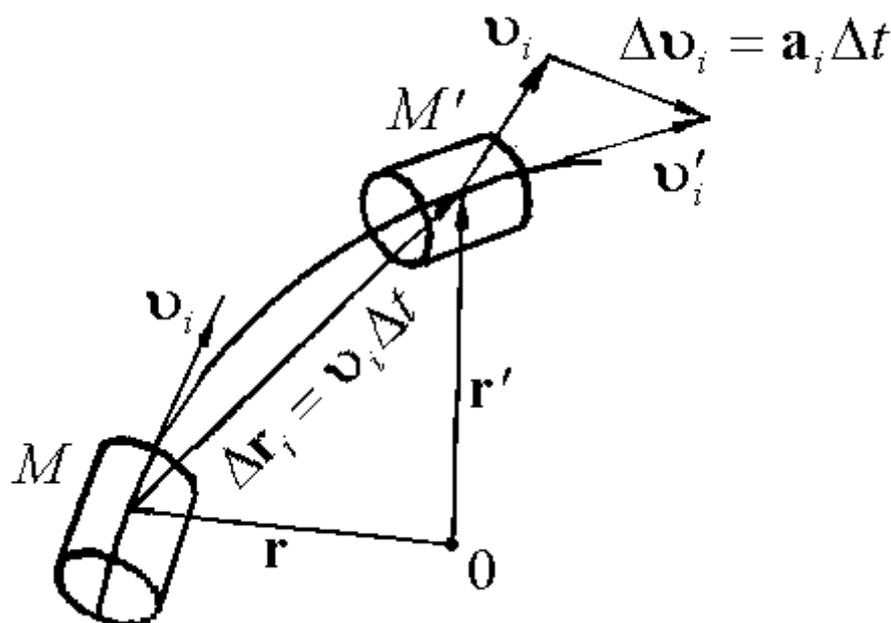


Рис.3.28.

За время dt выделенные атомы пройдут вдоль траектории движения путь $\Delta \mathbf{r} = \mathbf{r}' - \mathbf{r} = \mathbf{v}_i dt$, изменят свою скорость на величину $\Delta \mathbf{v}_i = \mathbf{v}'_i - \mathbf{v}_i = \mathbf{a}_i dt = \mathbf{F}_i/m_i dt$ и окажутся в цилиндре возле точки M' . Здесь \mathbf{a}_i - ускорение частицы сорта i . Полагая, что функция распределения $f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t)$ задана, найдем изменение числа выделенных частиц, произошедшее за время dt . Для

этого подсчитаем разность числа выделенных частиц в элементарных объемах возле точек M и M' :

$$dN_i = [f_i(\mathbf{r} + \mathbf{v}_i dt, \mathbf{v}_i + \mathbf{a}_i dt, t + dt) - f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t)] d\mathbf{r} d\mathbf{v}_i. \quad (3.136)$$

Разлагая в ряд Тейлора первый член в скобке (3.136), легко получить:

$$dN_i = \left[\frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{v}_i} \right] d\mathbf{r} d\mathbf{v}_i dt. \quad (3.137)$$

Теперь необходимо найти изменение числа выделенных частиц dN_i , ориентируясь на подсчет чисел столкновений частиц на их пути MM' . Этот подсчет начнем с выделения из всех окружающих полевых частиц тех, которые имеют один сорт j и обладают скоростью в интервале $\mathbf{v}_j \div \mathbf{v}_j + d\mathbf{v}_j$. Подсчет числа столкновений удобно вести, перейдя в систему координат, связанную с частицами, имеющими скорость \mathbf{v}_i . Эти частицы будут выступать в качестве мишени. Рассмотрим одну такую частицу-мишень, которая для частиц сорта j , обладающих относительной скоростью $\mathbf{g}_{ji} = \mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i$, представляет собой преграду с площадью сечения σ_{ij} (см. рис.3.29).

СТОЛКНОВЕНИЕ С МИШЕНЬЮ

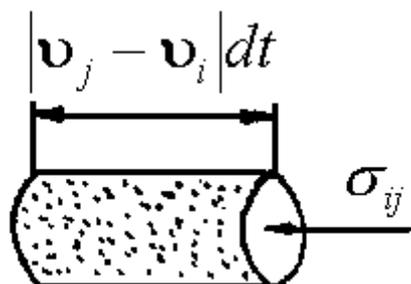


Рис.3.29.

Тогда число столкновений за время dt с мишенью будет равно числу частиц в цилиндре с образующей $g_{ij} dt$

$$f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j, t) d\mathbf{v}_j \sigma_{ij} g_{ij} dt. \quad (3.138)$$

Для всех выделенных частиц сорта i число столкновений с выделенными молекулами сорта j , очевидно, равно

$$f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v}_i f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j, t) \sigma_{ij} g_{ij} d\mathbf{v}_j dt. \quad (3.139)$$

Для того, чтобы подсчитать эффект выбивания атомов-мишеней, обусловленный всеми полевыми частицами сорта j , необходимо проинтегрировать (3.139) по всем возможным скоростям \mathbf{v}_j :

$$dN_{ij}^- = \int_{\mathbf{v}_j} f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j, t) \sigma_{ij} g_{ij} d\mathbf{v}_j d\mathbf{r} d\mathbf{v}_i dt. \quad (3.140)$$

Для симметричности конечной записи интеграла столкновений выражение (3.140) умножают на единицу, выраженную через нормировку функции рассеяния:

$$\int_{\mathbf{v}'_i, \mathbf{v}'_j} w(\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_j \rightarrow \mathbf{v}'_i, \mathbf{v}'_j) d\mathbf{v}'_i d\mathbf{v}'_j = 1. \quad (3.141)$$

Так как скорости после столкновения не присутствуют в качестве аргументов в (3.140), то это выражение можно переписать в виде:

$$dN_{ij}^- = \int_{\mathbf{v}_j} \int_{\mathbf{v}'_i, \mathbf{v}'_j} w(\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_j \rightarrow \mathbf{v}'_i, \mathbf{v}'_j) f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j, t) \sigma_{ij} g_{ij} d\mathbf{v}_j d\mathbf{v}'_i d\mathbf{v}'_j d\mathbf{r} d\mathbf{v}_i dt. \quad (3.142)$$

Чтобы найти уход выделенных частиц сорта i за счет столкновений с частицами всех сортов, необходимо (3.142) просуммировать по всем j :

$$dN_i^- = \sum_j dN_{ij}^-. \quad (3.143)$$

Приход частиц сорта i в число выделенных может происходить за счет столкновений полевых частиц друг с другом, если одна из них является молекулой сорта i . Подсчитаем приход за счет ij столкновений. При этом заметим, что каждому столкновению с переходом $\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_j \rightarrow \mathbf{v}'_i, \mathbf{v}'_j$ соответствует обратное столкновение $\mathbf{v}'_i, \mathbf{v}'_j \rightarrow \mathbf{v}_i, \mathbf{v}_j$. Вероятности прямых и обратных переходов равны (см. (3.102)), а модуль относительной скорости при столкновениях частиц не изменяется. Рассматривая такие обратные столкновения, нетрудно получить, что их число будет, определяться выражением, аналогичным (3.139):

$$f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_i, t) f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_j, t) \sigma_{ij} g_{ij} d\mathbf{r} d\mathbf{v}'_i d\mathbf{v}'_j dt. \quad (3.144)$$

Выражение (3.144) дает число обратных столкновений частиц, имеющих скорости в интервалах $d\mathbf{v}'_i$ и $d\mathbf{v}'_j$ в элементе $d\mathbf{r}$ за время dt . Чтобы получить приход от этих столкновений в число выделенных частиц, надо умножить (3.144) на вероятность перехода $w(\mathbf{v}'_i, \mathbf{v}'_j \rightarrow \mathbf{v}_i, \mathbf{v}_j) d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j$ и проинтегрировать по всем скоростям \mathbf{v}_j :

$$\int_{\mathbf{v}_j} d\mathbf{v}_j w(\mathbf{v}'_i, \mathbf{v}'_j \rightarrow \mathbf{v}_i, \mathbf{v}_j) f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_i, t) f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_j, t) \sigma_{ij} g_{ij} d\mathbf{r} d\mathbf{v}'_i d\mathbf{v}'_j dt d\mathbf{v}_i. \quad (3.145)$$

Выражение (3.145) описывает приход частиц в число выделенных за время dt после столкновения полевых частиц со скоростями в интервалах $d\mathbf{v}'_i, d\mathbf{v}'_j$.

Чтобы получить приход от всевозможных ij столкновений, необходимо (3.145) проинтегрировать по всем скоростям \mathbf{v}'_i и \mathbf{v}'_j :

$$dN_{ij}^+ = \int \int \int_{\mathbf{v}'_i \mathbf{v}'_j \mathbf{v}_j} w(\mathbf{v}'_i \mathbf{v}'_j \rightarrow \mathbf{v}_i \mathbf{v}_j) f_i(\mathbf{v}'_i) f_j(\mathbf{v}'_j) \sigma_{ij} g_{ij} d\mathbf{r} d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j d\mathbf{v}'_i d\mathbf{v}'_j dt. \quad (3.146)$$

Выражение для ухода частиц (3.142) и их прихода (3.146) легко объединяются и с учетом (3.102) дают результирующее изменение числа выделенных частиц сорта i в элементе $d\mathbf{r}$ за время dt за счет ij столкновений:

$$\begin{aligned} dN_{ij} &= dN_{ij}^+ - dN_{ij}^- = \\ &= \int \int \int_{\mathbf{v}'_i \mathbf{v}'_j \mathbf{v}_j} [f_i(\mathbf{v}'_i) f_j(\mathbf{v}'_j) - f_i(\mathbf{v}_i) f_j(\mathbf{v}_j)] w(\mathbf{v}_i \mathbf{v}_j \rightarrow \mathbf{v}'_i \mathbf{v}'_j) \sigma_{ij} g_{ij} d\mathbf{v}'_i d\mathbf{v}'_j d\mathbf{v}_j d\mathbf{r} dt d\mathbf{v}_i \end{aligned} \quad (3.147)$$

В научной литературе вместо $f_i(\mathbf{v}'_i)$, $f_j(\mathbf{v}'_j)$, $f_i(\mathbf{v}_i)$, $f_j(\mathbf{v}_j)$ принято записывать просто f'_i , f'_j , f_i , f_j . Выражение (3.147) представляет собой не что иное, как интеграл столкновений Больцмана. Подставляя в (3.147) конкретный вид w , учитывающий в явной форме законы сохранения энергии и импульса (3.113) и снимая интегрирование, связанное с δ -функциями Дирака, будем иметь:

$$\begin{aligned} dN_{ij} &= \int \int_{\substack{\Omega = \frac{\mathbf{g}_{ij} \mathbf{v}_j}{g_{ij}}}} \{f_i[\mathbf{v}'_i(\mathbf{v}_i, \mathbf{g}_{ij})] f_j[\mathbf{v}'_j(\mathbf{v}_i, \mathbf{g}_{ij})] - f_i(\mathbf{v}_i) f_j(\mathbf{v}_j)\} \times \\ &\times w(\chi, g_{ij}) \sigma_{ij} g_{ij} \sin \chi d\chi d\epsilon d\mathbf{v}_j d\mathbf{r} d\mathbf{v}_i dt \end{aligned} \quad (3.148)$$

В соответствии с (3.110) и (3.111) скорости послестолкновения можно представлять в виде:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}'_i(\mathbf{v}_i, \mathbf{g}_{ji}) &= \mathbf{v}_i + M_j [\mathbf{g}_{ji} (1 - \cos \chi) - \mathbf{n} g_{ji} \sin \chi], \\ \mathbf{v}'_j(\mathbf{v}_i, \mathbf{g}_{ji}) &= \mathbf{v}_i + M_i [\mathbf{g}_{ji} \cos \chi + \mathbf{n} g_{ji} \sin \chi] + M_j \mathbf{g}_{ji}. \end{aligned}$$

Результирующий эффект столкновений с частицами всех сортов получается суммированием (3.147, 3.148) по всем сортам:

$$dN = \sum_j dN_{ij}.$$

Приравнивая изменение числа выделенных частиц за время dt , подсчитанные через производные от заданной функции $f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t)$ (3.137) и найденное путем подсчета числа столкновений (3.147, 3.148) и сокращая на $d\mathbf{r} d\mathbf{v}_i dt$, получим искомые уравнения для одночастичной функции распределения, основанные на выражениях (3.148) и (3.147), соответственно:

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{v}_i} = \sum_j \int \int \int (f'_i f'_j - f_i f_j) w(g_{ij}, \chi) \sigma_{ij} g_{ij} \sin \chi d\chi d\varepsilon d\mathbf{v}'_j. \quad (3.149)$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{v}_i} = \sum_j \int \int \int [f'_i f'_j - f_i f_j] w(\mathbf{v}_i \mathbf{v}_j \rightarrow \mathbf{v}'_i \mathbf{v}'_j) \sigma_{ij} g_{ij} d\mathbf{v}'_i d\mathbf{v}'_j d\mathbf{v}_j. \quad (3.150)$$

Уравнение (3.149) называется **уравнением Больцмана**. Оно было составлено в 1872 году и в течение более 40 лет подвергалось критике с механистических позиций. Трагедия была в том, что в течение всей последующей жизни Больцману не удалось, а он опубликовал это уравнение 28-и лет от роду, найти пути его решения. В 60 лет он покончил жизнь самоубийством. Через 12 лет после его смерти были опубликованы работы, в которых удалось на основе этого уравнения вычислить кинетические коэффициенты и предсказать явление термодиффузии.

Для замкнутости постановки задачи отыскания функции распределения к интегро-дифференциальному уравнению (3.149) требуются граничные условия. Они задаются с помощью ядер рассеяния газовых молекул на поверхности $R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v})$:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial \mathbf{n}} \right|_{\mathbf{v} \cdot \mathbf{n} > 0} f(\mathbf{r}_w, \mathbf{v}) = \int \left. \frac{\partial f}{\partial \mathbf{n}} \right|_{\mathbf{v}' \cdot \mathbf{n} > 0} R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) f(\mathbf{r}_w, \mathbf{v}') d\mathbf{v}'. \quad (3.151)$$

Здесь \mathbf{r}_w - радиус-вектор точек поверхности твердого тела, ограничивающего газ.

3.3.3. Условия применимости уравнения Больцмана.

При выводе уравнения Больцмана несколько раз используется **условие разреженности**, означающее, что длина свободного пробега λ должна быть много больше диаметра молекул d (или, точнее, характерного линейного размера сечения взаимодействия молекул). Во-первых, выбор элементов $d\mathbf{r}$, dt подразумевает разреженность, иначе нельзя было бы удовлетворить неравенствам $d^3 \ll |d\mathbf{r}| \ll \lambda^3$, $\tau_{cm} \ll dt \ll \frac{\lambda}{v}$, которые лежат в основе подсчета числа столкновений. Во-вторых, при расчете числа столкновений учитывались только парные столкновения. Вероятность обнаружить частицу в объеме порядка d^3 (d - размер молекулы) из предоставленного ей среднего объема $1/n$ составляет $d^3 n \approx d/\lambda$. Вероятность застать 2 частицы в объеме $\sim d^3$ (только тогда произойдет их взаимодействие), очевидно, есть произведение

вероятности для отдельных частиц, т.е. (в т) : вероятность

тройного столкновения $\sim (d^3n)^3$. Таким образом, пренебрегать тройными столкновениями можно только тогда, когда $\frac{d}{\lambda} \ll 1$.

В-третьих, вероятность застать две частицы в пределах радиуса их взаимодействия определяется, строго говоря, двухчастичной функцией распределения. Мы же фактически воспользовались для подсчета таких вероятностей произведением одночастичных функций распределения, молчаливо предполагая, что вероятности независимы. Такая независимость функций распределения молекул до столкновения приближенно выполняется только для достаточно разреженных систем. Дело в том, что если две частицы, столкнувшись один раз и неся информацию об импульсах и энергии друг друга, могут через несколько столкновений опять встретиться, не полностью «забыв» информацию о предыдущей их встрече, то о независимости указанных вероятностей говорить уже нельзя.

КОРРЕЛЯЦИЯ ЧАСТИЦ

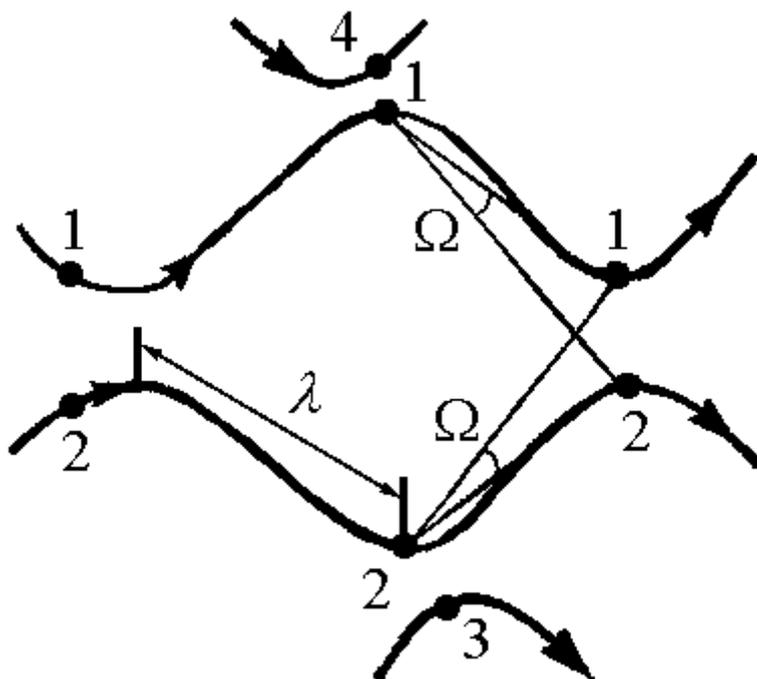


Рис.3.30.

Малая вероятность корреляции импульсов сталкивающихся частиц обеспечивается как раз разреженностью среды. Когда разлетевшиеся частицы сталкиваются с другими и при этом приобретают возможность повторной встречи, то, очевидно, вероятность такой встречи зависит от среднего расстояния, на которое удаляются частицы от места своего последнего столкновения, т.е. λ (см. рис.3.30). Вероятность такой повторной встречи пропорциональна телесному углу $\Omega \sim d^2/\lambda^2$, т.е. опять играет роль параметр разреженности.

Таким образом, если разреженность обеспечена, то уравнение Больцмана должно хорошо «работать». Оно может описывать самые разнообразные ситуации с разреженными газами: моноскоростные молекулярные пучки (когда все молекулы летят содной и той же скоростью v без столкновений друг с другом), любые по величине градиенты температур, воздействие звука любых частот, ударные волны любых амплитуд, разлет молекул в вакууме и т.д.

3.3.4. Число микросостояний N -частичной газовой системы его стремление к максимальному значению для функций распределения, удовлетворяющих уравнению Больцмана.

Пусть заданы функции распределения газовой смеси $f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j, t)$. Разобьем объем газа V и пространство скоростей на достаточно большое число

элементов $(\Delta \mathbf{r}, \Delta \mathbf{v}_j)$ таких, что в пределах элемента фазового пространства находилось бы достаточно большое количество как частиц, так и состояний одночастичной задачи. С другой стороны, будем считать, что в пределах элемента фазового объема вероятность того, что состояние занято, является одинаковой (такая вероятность будет различна только при заметной неоднородности плотности частиц в пределах фазового элемента). В этом случае удастся рассчитать число состояний N -частичной подсистемы сначала в каждом таком элементе, а затем и во всей системе (см. п.2.3.7). Логарифм этого числа состояний есть энтропия, для плотности которой было получено следующее выражение:

$$s(\mathbf{r}, t) = \sum_j \int d\mathbf{v}_j f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j, t) \ln \frac{e}{(2\pi\hbar/m_j)^3 f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j, t)}. \quad (3.152)$$

Из общих физических соображений, подтверждаемых опытом, ясно, что в замкнутой системе, предоставленной самой себе, течением времени число состояний может только расти до тех пор, пока не реализуются самые вероятные состояния. Путем вариаций энергетического распределения частиц было найдено такое распределение: которое отвечает наиболее вероятному равновесному макросостоянию системы. Это распределение - максвеллиан. Благодаря выводу уравнения Больцмана у нас появляется теоретический аппарат, благодаря которому можно непосредственно следить за развитием числа состояний во времени и скоростью приближения к равновесию, осуществляемого через столкновения частиц.

Но прежде всего необходимо убедиться, что, во-первых, уравнение Больцмана действительно в качестве одного из своих решений имеет максвеллиан, а, во-вторых, что величина энтропии, выраженная через функции $f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j, t)$, которые являются решением системы уравнений Больцмана для замкнутой системы, на самом деле есть неубывающая величина.

3.3.4.1. Абсолютный максвеллиан как решение уравнения Больцмана.

Для проведения указанных выше доказательств наиболее удобно использовать уравнение Больцмана в обобщенной форме (3.150):

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{v}_i} = \sum_j \int \int \int (f'_i f'_j - f_i f_j) w(\mathbf{v}_i \mathbf{v}_j \rightarrow \mathbf{v}'_i \mathbf{v}'_j) \sigma_{ij} g_{ij} d\mathbf{v}'_i d\mathbf{v}'_j d\mathbf{v}_j. \quad (3.153)$$

Подставляя в (3.153) абсолютный максвеллиан для $\mathbf{F}_i = 0$ видим, что левая часть обращается в нуль, так как $f_0(\mathbf{v}_i)$ независит от t и \mathbf{r} , а в правой части подынтегральное выражение в скобках даст:

$$e^{-\left(\frac{m_i \mathbf{v}_i^2}{2kT} + \frac{m_j \mathbf{v}_j^2}{2kT}\right)} - e^{-\left(\frac{m_i \mathbf{v}'_i^2}{2kT} + \frac{m_j \mathbf{v}'_j^2}{2kT}\right)},$$

что обращается в нуль в силу закона сохранения энергии. Таким образом, действительно, абсолютный максвеллиан является решением уравнения (3.153).

3.3.4.2. Замечательное свойство моментов интегралов столкновений.

Для того, чтобы доказать, что энтропия в замкнутой системе, описываемой уравнением Больцмана, не убывает во времени, рассмотрим вначале одно интересное свойство моментов интеграла столкновений. Введем обозначение для интеграла ij -столкновений:

$$J_{ij}(\mathbf{v}_i) = \int \int \int (f'_i f'_j - f_i f_j) w(\mathbf{v}_i \mathbf{v}_j \rightarrow \mathbf{v}'_i \mathbf{v}'_j) \sigma_{ij} g_{ij} d\mathbf{v}'_i d\mathbf{v}'_j d\mathbf{v}_j. \quad (3.154)$$

Заметим, что J_{ij} является функцией $(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j, t)$. Поэтому, также как для функций распределения $f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j, t)$, удобной величиной, сокращающей информацию, является момент интеграла столкновений:

$$M_{ij} = \int_{\mathbf{v}_i} J_{ij} \varphi_i(\mathbf{v}_i) d\mathbf{v}_i, \quad (3.155)$$

где $\varphi_i(\mathbf{v}_i)$ - произвольные функции скорости молекул. Это, в частности, могут быть масса молекулы m_i , ее импульс $m_i \mathbf{v}_i$, энергия $m_i \mathbf{v}_i^2 / 2$ и др. Эти функции называют молекулярными признаками.

Выберем два произвольных значения скорости молекул i -го компонента \mathbf{v}_i и \mathbf{v}'_i . Без ограничения общности можно сказать, что скорость \mathbf{v}'_i может быть

получена в результате столкновения молекулы со скоростью \mathbf{v}_i с молекулой j -го компонента.

В дополнение к интегралу столкновений $J_{ij}(\mathbf{v}_i)$, даваемого выражением (3.154), рассмотрим интеграл столкновений для второго фиксированного значения скорости \mathbf{v}'_i :

$$J_{ij}(\mathbf{v}'_i) = \iiint_{\mathbf{v}'_i, \mathbf{v}'_j, \mathbf{v}_j} (f_i f_j - f'_i f'_j) w(\mathbf{v}'_i \mathbf{v}'_j \rightarrow \mathbf{v}_i \mathbf{v}_j) \sigma_{ij} g_{ij} d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}'_j d\mathbf{v}_j. \quad (3.156)$$

Запишем теперь выражения для моментов от интегралов (3.154) и (3.156) с молекулярными признаками $\varphi_i(\mathbf{v}_i)$ и $\varphi_i(\mathbf{v}'_i)$:

$$M_{ij} = \iiint_{\mathbf{v}'_i, \mathbf{v}_i, \mathbf{v}'_j, \mathbf{v}_j} \varphi_i(\mathbf{v}_i) (f'_i f'_j - f_i f_j) w(\mathbf{v}_i \mathbf{v}_j \rightarrow \mathbf{v}'_i \mathbf{v}'_j) \sigma_{ij} g_{ij} d\mathbf{v}'_i d\mathbf{v}'_j d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \quad (3.157)$$

$$M'_{ij} = \iiint_{\mathbf{v}'_i, \mathbf{v}_i, \mathbf{v}'_j, \mathbf{v}_j} \varphi_i(\mathbf{v}'_i) (f_i f_j - f'_i f'_j) w(\mathbf{v}'_i \mathbf{v}'_j \rightarrow \mathbf{v}_i \mathbf{v}_j) \sigma_{ij} g'_{ij} d\mathbf{v}'_i d\mathbf{v}'_j d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \quad (3.158)$$

Так как все переменные в интеграле (3.158) «немые» (повсем ведется интегрирование), то можно провести взаимную замену переменных $\mathbf{v}_i \leftrightarrow \mathbf{v}'_i$, $\mathbf{v}_j \leftrightarrow \mathbf{v}'_j$ без изменения величины M'_{ij} . Но такая замена делает (3.157) и (3.158) тождественными, и, следовательно,

$$M_{ij} = M'_{ij}. \quad (3.159)$$

Складывая теперь (3.157) и (3.158) и деля на два, получим:

$$M_{ij} = \frac{1}{2} \iiint_{\mathbf{v}'_i, \mathbf{v}_i, \mathbf{v}'_j, \mathbf{v}_j} (\varphi_i - \varphi'_i) (f'_i f'_j - f_i f_j) w(\mathbf{v}_i \mathbf{v}_j \rightarrow \mathbf{v}'_i \mathbf{v}'_j) \sigma_{ij} g_{ij} d\mathbf{v}'_i d\mathbf{v}'_j d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \quad (3.160)$$

Здесь учли соотношение взаимности (3.102) и то, что $g_{ij} = g'_{ij}$. Повторяя такие же операции для моментов от интегралов столкновений, являющимися функциями скорости молекул j -того компонента $J_{ij}(\mathbf{v}_j)$ и $J_{ij}(\mathbf{v}'_j)$, нетрудно получить:

$$M_{ji} = \frac{1}{2} \iiint_{\mathbf{v}'_i, \mathbf{v}_i, \mathbf{v}'_j, \mathbf{v}_j} (\varphi_j - \varphi'_j) (f'_i f'_j - f_i f_j) w(\mathbf{v}_i \mathbf{v}_j \rightarrow \mathbf{v}'_i \mathbf{v}'_j) \sigma_{ij} g_{ij} d\mathbf{v}'_i d\mathbf{v}'_j d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \quad (3.161)$$

Если просуммировать (3.160) и (3.161) по всем i и j , то в каждую сумму войдут моменты от всех интегралов, входящих в систему уравнений Больцмана с одним и тем же перечнем молекулярных признаков $(\varphi_i - \varphi'_i)$.

Поэтому очевидно следующее равенство:

$$\sum_{ij} M_{ij} = \sum_{ij} M_{ji}. \quad (3.162)$$

Производя суммирование по i и j выражений (3.160) и (3.161), а затем складывая их друг с другом и деля на два, получим:

$$\sum_{ij} M_{ij} = \frac{1}{4} \sum_{ij} \int \int \int \int (\varphi_i + \varphi_j - \varphi'_i - \varphi'_j) (f'_i f'_j - f_i f_j) w(\mathbf{v}'_i \mathbf{v}'_j \rightarrow \mathbf{v}_i \mathbf{v}_j) \sigma_{ij} g_{ij} d\mathbf{v}'_i d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}'_j d\mathbf{v}_j \quad (3.163)$$

Если мы имеем дело с одним компонентом, то из всей суммы остается только один член ii , но в обозначениях для (3.163) надо будет вводить следующие индексы: $i \rightarrow 1, j \rightarrow 2$, указывающие на отнесение характеристики к первой или второй молекуле, участвующей в столкновении, т.е.

$$M(\varphi) = \frac{1}{4} \int \int \int \int (\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi'_1 - \varphi'_2) (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) w(\mathbf{v}'_1 \mathbf{v}'_2 \rightarrow \mathbf{v}_1 \mathbf{v}_2) \sigma g_{12} d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}'_2 d\mathbf{v}_2 d\mathbf{v}'_1. \quad (3.164)$$

Если в качестве молекулярного признака φ выбираются так называемые сумматорные инварианты столкновений $m, m\mathbf{v}, m\mathbf{v}^2/2$, для которых справедливы законы сохранения, то (3.163, 3.164) обращаются в 0. Это легко понять, исходя из физического смысла момента интеграла столкновений.

Например, для одноатомного газа интеграл столкновений $J = J^+ - J^-$ представляет собой число частиц, приходящих (J^+) в выбранный интервал скорости за минусом уходящих (J^-) из него в единицу объема за единицу времени.

Интегрирование $J^+(\mathbf{v})$ по всем скоростям дает число частиц после рассеяния, поступивших во всевозможные интервалы скорости \mathbf{v} , а соответствующая операция с $J^-(\mathbf{v})$ дает число частиц, вступающих в реакцию рассеяния со всевозможными скоростями. Так как число частиц в результате столкновения не меняется, то каждая из вышеупомянутых величин будет давать число столкновений молекул газа в единицу объема за единицу времени, а их разность будет обращаться в нуль.

Если перед интегрированием J^+ и J^- умножить на молекулярный признак, то физическим смыслом $M^+(\varphi)$ и $M^-(\varphi)$ (см. (3.155)) будет количество молекулярного признака, поступающего во всевозможные скорости \mathbf{v} после рассеяния и количество молекулярного признака, которые приносят молекулы вступающие в реакцию рассеяния, соответственно, в единицу объема за единицу времени. Если эти количества признака вступающих в реакцию и выходящих из нее молекул одинаковы для каждого столкновения, то они

должны быть одинаковы и для суммы всех столкновений в единицу объема в единицу времени.

3.3.4.3. Теорема о неотрицательности производства энтропии за счет столкновений газ-газ.

Теперь попытаемся доказать, что энтропия замкнутой системы (или, иначе говоря, число микросостояний N -частичной системы) не может уменьшаться со временем. Чтобы обеспечить замкнутость, рассмотрим единичный объем однородной системы бездействия внешних сил. В однородной системе все потоки обращаются в нуль и поэтому такую систему можно считать замкнутой. В этом случае функции распределения компонентов газовой смеси f_i не зависят от координат, и уравнение Больцмана записывается в виде:

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = \sum_j \int \int \int (f'_i f'_j - f_i f_j) w(\mathbf{v}'_i \mathbf{v}'_j \rightarrow \mathbf{v}_i \mathbf{v}_j) \sigma_{ij} g_{ij} d\mathbf{v}'_i d\mathbf{v}'_j d\mathbf{v}'_j = \sum_j I_{ij}(\mathbf{v}_i) \quad (3.165)$$

Найдем производную по времени от энтропии смеси (3.152):

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \sum_i \int d\mathbf{v}_i \frac{\partial f_i}{\partial t} \left[\ln \frac{e}{\left(\frac{2\pi\hbar}{m}\right)^3 f_i} - 1 \right] = - \sum_i \int d\mathbf{v}_i \frac{\partial f_i}{\partial t} \ln \left(\frac{2\pi\hbar}{m_i} \right)^3 f_i. \quad (3.166)$$

В замкнутой системе $\partial s / \partial t$ есть не что иное, как плотность производства энтропии. Подставляя в (3.166) вместо $\partial f_i / \partial t$ его значение из (3.165), будем иметь:

$$\sigma = \frac{\partial s}{\partial t} = - \sum_{ij} \int d\mathbf{v}_i I_{ij}(\mathbf{v}_i) \ln \left(\frac{2\pi\hbar}{m_i} \right)^3 f_i = - \sum_{ij} M_{ij} \left[\ln \left(\frac{2\pi\hbar}{m_i} \right)^3 f_i \right]. \quad (3.167)$$

Здесь в качестве молекулярного признака выступает величина $\varphi = \ln \left(\frac{2\pi\hbar}{m_i} \right)^3 f_i$, но в соответствии с (3.163) сумму (3.167) можно выразить через интеграл от разности сумм молекулярных признаков после и до столкновения:

$$\begin{aligned}\varphi_i + \varphi_j - \varphi'_i - \varphi'_j &= \ln\left(\frac{2\pi\hbar}{m_i}\right)^3 f_i \left(\frac{2\pi\hbar}{m_j}\right)^3 f_j - \ln\left(\frac{2\pi\hbar}{m_i}\right)^3 f'_i \left(\frac{2\pi\hbar}{m_j}\right)^3 f'_j = \\ &= \ln \frac{f_i f_j}{f'_i f'_j} = -\ln \frac{f'_i f'_j}{f_i f_j}.\end{aligned}\quad (3.168)$$

Таким образом, подставляя (3.168) в (3.167), имеем:

$$\sigma = \frac{\partial s}{\partial t} = \sum_{ij} \frac{1}{4} \iiint \iiint \ln \frac{f'_i f'_j}{f_i f_j} (f'_i f'_j - f_i f_j) w(\mathbf{v}'_i \mathbf{v}'_j \rightarrow \mathbf{v}_i \mathbf{v}_j) \sigma_{ij} g_{ij} d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}'_i d\mathbf{v}_j d\mathbf{v}'_j. \quad (3.169)$$

Так как величина типа $(x - y) \ln \frac{x}{y}$ - неотрицательна при любом значении x и y ,

то, очевидно, значение правой части (3.169) неотрицательно, т.е.

$$\sigma = \frac{\partial s}{\partial t} \geq 0 \quad (3.170)$$

Это доказательство впервые было проведено Больцманом, и, так как для энтропии, взятой с обратным знаком, он использовал обозначение H , то с тех пор утверждение (3.170) носит название **H-теоремы Больцмана**.

Легко понять физический смысл выражения для производства энтропии (3.167). Например, для однокомпонентного газа:

$$\sigma = M \left\{ \ln \left(\frac{2\pi\hbar}{m} \right)^3 f \right\} \quad (3.171)$$

И, поэтому, σ есть не что иное, как суммарное по всем столкновениям (в единице объема и за единицу времени) изменение молекулярного признака $\ln \left(\frac{2\pi\hbar}{m} \right)^3 f$ в результате этих столкновений. Но $\left(\frac{2\pi\hbar}{m} \right)^3$ - это размер

квантовой механической ячейки фазового пространства, $\left(\frac{2\pi\hbar}{m} \right)^3 f$ - число

частиц, приходящееся на эту ячейку. Для разреженного газа эта величина меньше 1, поэтому можно считать, что $\left(\frac{2\pi\hbar}{m} \right)^3 f$ -

это вероятность того, что элементарная ячейка, относящаяся к данному объему фазового пространства, является занятой. Эта вероятность определяет

число состояний N -частичной системы, а $\ln \left[e / \left(\frac{2\pi\hbar}{m} \right)^3 f \right]$ в соответствии с

(2.62), (3.152) - это вклад в энтропию, приходящуюся на одну частицу с

радиус-вектором \mathbf{r} и скоростью \mathbf{v} . Следовательно, производство энтропии есть суммарное по всем столкновениям в единице объема за единицу времени изменение вклада в энтропию каждой частицы за счет перехода $\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v}'$.

3.3.4.4. Теорема о неотрицательности производства энтропии за счет столкновений газ-поверхность.

Для того, чтобы доказать неотрицательность производства энтропии, обусловленного столкновениями молекул газа с поверхностью, рассмотрим баланс энтропии в тонком слое, включающем в себя фазовую границу (рис.3.31). Толщина этого слоя подбирается так, чтобы она была много больше размера атома, но много меньше длины свободного пробега.

Пусть s и Σ есть энтропия и производство энтропии на единицу площади данного слоя. Уравнение баланса энтропии имеет вид:

$$\frac{ds}{dt} = \Sigma - \mathbf{j}_{s\Gamma} \mathbf{n} + \mathbf{j}_{s\Gamma} \mathbf{n} = \Sigma - (\mathbf{j}_{s\Gamma} - \mathbf{j}_{s\Gamma}) \mathbf{n}. \quad (3.172)$$

Здесь $\mathbf{j}_{s\Gamma}$, $\mathbf{j}_{s\Gamma}$ - плотности потоков энтропии в газе и в твердом теле вблизи границы фаз, соответственно.

БАЛАНС ЭНТРОПИИ ВБЛИЗИ ФАЗОВОЙ ГРАНИЦЫ

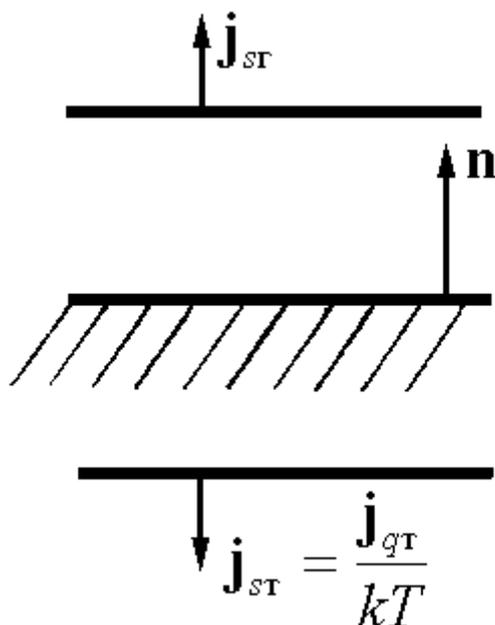


Рис.3.31

Для непроницаемого по отношению к газовым частицам твердого тела величина $\mathbf{j}_{s\Gamma}$ будет обусловлена плотностью потока тепла $\mathbf{j}_{q\Gamma}$:

$$\mathbf{j}_{st} = \frac{\mathbf{j}_{qT}}{kT}.$$

Непроницаемость твердого тела позволяет считать потоки энергии равными потокам тепла, поэтому, учитывая вышесказанное в силу закона сохранения энергии можно записать, что $\mathbf{j}_{qT} = \mathbf{j}_{qT}$.

Для стационарного случая имеем:

$$\Sigma = \left(\mathbf{j}_{st} - \frac{\mathbf{j}_{qT}}{kT} \right) \mathbf{n}. \quad (3.173)$$

Результирующий газовый перенос энтропии и энергии через верхнюю границу слоя будет определяться через разность соответствующих потоков на стенку и от нее:

$$\begin{aligned} \Sigma = \left(\mathbf{j}_{st} - \frac{\mathbf{j}_{qT}}{kT} \right) \mathbf{n} = \int_{\mathbf{v}\mathbf{n}>0} d\mathbf{v} |\mathbf{v}\mathbf{n}| f(\mathbf{v}) \left(\ln \frac{e}{\left(\frac{2\pi\hbar}{m} \right)^3 f(\mathbf{v})} - \frac{m\mathbf{v}^2}{2kT} \right) - \\ - \int_{\mathbf{v}'\mathbf{n}<0} d\mathbf{v}' |\mathbf{v}'\mathbf{n}| f(\mathbf{v}') \left(\ln \frac{e}{\left(\frac{2\pi\hbar}{m} \right)^3 f(\mathbf{v}')} - \frac{m\mathbf{v}'^2}{2kT} \right). \end{aligned} \quad (3.174)$$

Учитывая, что

$$\ln \frac{f_0}{n \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^{\frac{3}{2}}} = \ln e^{-\frac{m\mathbf{v}^2}{2kT}} = -\frac{m\mathbf{v}^2}{2kT}, \quad (3.175)$$

и условие непроницаемости

$$\int_{\mathbf{v}\mathbf{n}>0} d\mathbf{v} |\mathbf{v}\mathbf{n}| f(\mathbf{v}) = \int_{\mathbf{v}'\mathbf{n}<0} d\mathbf{v}' |\mathbf{v}'\mathbf{n}| f(\mathbf{v}'), \quad (3.176)$$

на основе (3.174) можно получить:

$$\Sigma = \int_{\mathbf{v}'\mathbf{n}<0} d\mathbf{v}' |\mathbf{v}'\mathbf{n}| f(\mathbf{v}') \ln \frac{f(\mathbf{v}')}{f_0(\mathbf{v}')} - \int_{\mathbf{v}\mathbf{n}>0} d\mathbf{v} |\mathbf{v}\mathbf{n}| f(\mathbf{v}) \ln \frac{f(\mathbf{v})}{f_0(\mathbf{v})}. \quad (3.177)$$

Чтобы показать, что разность (3.177) неотрицательна, рассмотрим подынтегральное выражение второго члена (3.177), деленного на f_0 , с учетом граничного условия (3.124):

$$\frac{f(\mathbf{v})}{f_0(\mathbf{v})} \ln \frac{f(\mathbf{v})}{f_0(\mathbf{v})} = \int_{\mathbf{v}' \cdot \mathbf{n} < 0} \frac{R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) |\mathbf{v}' \cdot \mathbf{n}| f(\mathbf{v}')}{|\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}| f_0(\mathbf{v})} d\mathbf{v}' \ln \int_{\mathbf{v}' \cdot \mathbf{n} < 0} \frac{R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) |\mathbf{v}' \cdot \mathbf{n}| f(\mathbf{v}')}{|\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}| f_0(\mathbf{v})} d\mathbf{v}'. \quad (3.178)$$

Интеграл из (3.178)

$$\int_{\mathbf{v}' \cdot \mathbf{n} < 0} \frac{R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) |\mathbf{v}' \cdot \mathbf{n}| f(\mathbf{v}')}{|\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}| f_0(\mathbf{v})} \frac{f(\mathbf{v}')}{f_0(\mathbf{v}')} d\mathbf{v}'$$

можно рассматривать как среднее значение величины $f(\mathbf{v}')/f_0(\mathbf{v}')$, рассчитанное с весом

$$W(\mathbf{v}') = \frac{R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) |\mathbf{v}' \cdot \mathbf{n}| f_0(\mathbf{v}')}{|\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}| f_0(\mathbf{v})},$$

который нормируется на 1 в связи со свойством ядра оставлять максвеллиан без изменения (3.128). Поэтому (3.178) можно переписать в следующем виде:

$$\frac{f(\mathbf{v})}{f_0(\mathbf{v})} \ln \frac{f(\mathbf{v})}{f_0(\mathbf{v})} = \left\langle \frac{f(\mathbf{v}')}{f_0(\mathbf{v}')} \right\rangle \ln \left\langle \frac{f(\mathbf{v}')}{f_0(\mathbf{v}')} \right\rangle \equiv C \left(\left\langle \frac{f(\mathbf{v}')}{f_0(\mathbf{v}')} \right\rangle \right). \quad (3.179)$$

где C - обозначение функции $x \ln(x)$.

Функция $C(x) = x \ln(x)$

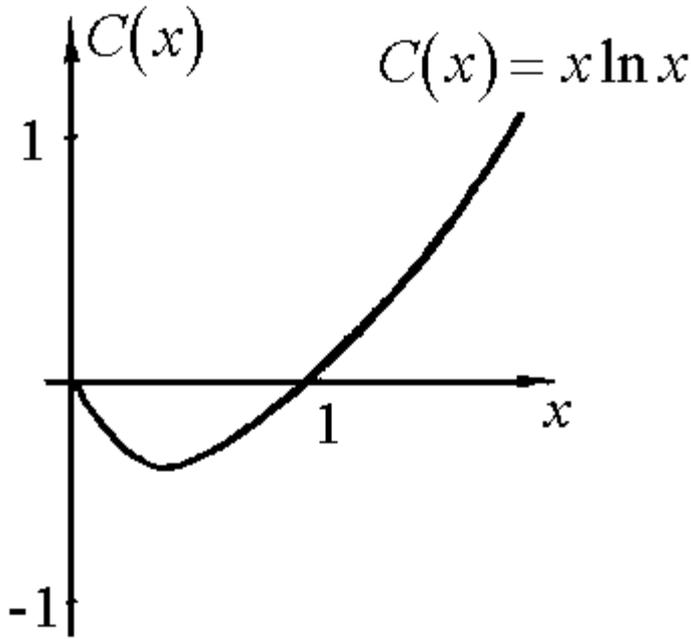


Рис.3.32

График этой функции имеет вид, показанный на рис.3.32. Т.е. видно, что $C(x)$ есть функция выпуклая вниз, т.к. вся кривая лежит над любой касательной к ней. Для таких функций справедливо неравенство:

$$C(\langle x \rangle) \leq \langle C(x) \rangle, \quad (3.180)$$

если среднее определяется с весом, нормированным на 1.

Например, если в качестве $C(v)$ взять v^2 , а нормированную весовую функцию выбрать в виде $f_0(v)/n$, то неравенство (3.180) будет соответствовать тому, что

$$\langle v \rangle^2 \leq \langle v^2 \rangle.$$

В этом нетрудно убедиться, так как

$$\langle v \rangle^2 = \frac{8kT}{\pi m}, \quad \text{а} \quad \langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{\pi m}.$$

Для нашего случая неравенство (3.180) с учетом (3.178, 3.179) дает:

$$\begin{aligned} C\left(\left\langle \frac{f(\mathbf{v}')}{f_0(\mathbf{v}')} \right\rangle\right) &\leq \left\langle C\left(\frac{f(\mathbf{v}')}{f_0(\mathbf{v}')}\right) \right\rangle = \\ &= \int \frac{R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) |\mathbf{v}' \mathbf{n}| f_0(\mathbf{v}')}{|\mathbf{v} \mathbf{n}| f_0(\mathbf{v})} \frac{f(\mathbf{v}')}{f_0(\mathbf{v}')} \ln \frac{f(\mathbf{v}')}{f_0(\mathbf{v}')} d\mathbf{v}' \geq \frac{f(\mathbf{v})}{f_0(\mathbf{v})} \ln \frac{f(\mathbf{v})}{f_0(\mathbf{v})}. \end{aligned} \quad (3.181)$$

Умножая (3.181) на $|\mathbf{v}\mathbf{n}|f_0(\mathbf{v})d\mathbf{v}$ и интегрируя в пределах $\mathbf{v}\mathbf{n} > 0$ с учетом нормировки ядра рассеяния $R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v})$ на единицу, получим:

$$\int_{\mathbf{v}'\mathbf{n} < 0} |\mathbf{v}'\mathbf{n}|f_0(\mathbf{v}') \ln \frac{f(\mathbf{v}')}{f_0(\mathbf{v}')} d\mathbf{v}' \geq \int_{\mathbf{v}\mathbf{n} > 0} |\mathbf{v}\mathbf{n}|f_0(\mathbf{v}) \ln \frac{f(\mathbf{v})}{f_0(\mathbf{v})} d\mathbf{v}. \quad (3.182)$$

Сравнивая это выражение с (3.177), нетрудно видеть, что производство энтропии за счет столкновений газовых молекул поверхностью, как и следовало ожидать, больше или равно нулю ($\Sigma \geq 0$).

Убедившись, что уравнение Больцмана вместе с граничными условиями удовлетворяют основным постулатам неравновесной термодинамики, перейдем к рассмотрению методов его решения. Первый шаг на пути разработки методов решения любого уравнения - это оценочный анализ вклада его различных членов.

3.3.5. Анализ уравнения Больцмана методами теории размерностей и подобия.

3.3.5.1. Вывод безразмерного уравнения Больцмана.

Рассмотрим разреженный неравновесный однокомпонентный газ в отсутствие внешних сил. Функция распределения молекул по скоростям для такого газа удовлетворяет уравнению Больцмана:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} = \iiint_{\mathbf{v}_1, \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'} (f'_1 f_1 - f f'_1) w(\mathbf{v}', \mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}_1) \sigma g d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'. \quad (3.183)$$

Здесь \mathbf{v} , \mathbf{v}' и \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}'_1 - скорости пары молекул до и после столкновения, соответственно. В качестве характерной длины возьмем длину свободного пробега λ , характерной скорости - среднюю тепловую скорость v_t , за характерное сечение столкновений примем σ_0 . Тогда можно ввести следующие безразмерные величины, которые в отличие от размерных будем отмечать символом (*):

$$f^* = f \frac{v_t^3}{n}; \quad g^* = \frac{g}{v_t}; \quad \mathbf{v}^* = \frac{\mathbf{v}}{v_t}; \quad \sigma^* = \frac{\sigma}{\sigma_0}; \quad t^* = \frac{t}{\lambda/v_t}; \quad \mathbf{r}^* = \frac{\mathbf{r}}{\lambda}.$$

Используя безразмерные переменные: уравнение (3.183) можно переписать в виде:

$$\frac{v_t}{\lambda} \frac{\partial f^*}{\partial t^*} + \frac{v_t}{\lambda} \mathbf{v}^* \frac{\partial f^*}{\partial \mathbf{r}^*} = n \sigma_0 v_t \int \int \int_{v_1, v_1', v^*} (f_1'^* f_1^* - f_1'^* f_1^*) w \sigma^* g^* dv_1 dv_1' dv'^*.$$

Здесь учитываем, что вероятность перехода $w dv_1 dv_1'$ в интервалы скоростей $dv_1 dv_1'$ есть безразмерная величина, нормированная на 1. Так как $\lambda = \frac{1}{n \sigma_0}$, то

обезразмеренное уравнение имеет такой же вид, как и уравнение (3.183) (отсутствуют параметры подобия):

$$\frac{\partial f^*}{\partial t^*} + \mathbf{v}^* \frac{\partial f^*}{\partial \mathbf{r}^*} = \int \int \int_{v_1', v_1, v^*} (f_1'^* f_1^* - f_1'^* f_1^*) \sigma^* g^* w dv_1' dv_1 dv'^*. \quad (3.184)$$

Уравнение (3.184) показывает, что производная от функции распределения по траектории для фиксированной скорости \mathbf{v}^* равна разности прихода частиц в число избранных (обладающих скоростью в интервале $(\mathbf{v}^* \div \mathbf{v}^* + d\mathbf{v}^*)$) и ухода из этого числа за счет столкновений. Приход обусловлен столкновениями частиц с скоростями \mathbf{v}_1' , \mathbf{v}_1 , такие частицы будем называть полевыми. Проведенное обезразмеривание переменных приводит к тому, что f^* , $\sigma^* g^*$, \bar{v}^* являются величинами порядка 1. Следует отметить, что в сильно неравновесных ситуациях $f^*(\mathbf{r}^*, \mathbf{v}^*, t^*)$ может быть заключена между 0 и величиной ~ 1 в зависимости от значения аргументов (некоторые области значений аргументов могут быть «пустыми»). Примером сильной неравновесности может служить стационарный молекулярный пучок с фиксированной скоростью v_0 , поступающий в вакуумный объем.

Рассмотрим типичные неравновесные ситуации, задавая с целью определить с помощью (3.184) характерный масштаб расстояний, на которых заметно изменяется функция распределения.

3.3.5.2. Большие отклонения от равновесия.

Пусть моноскоростной стационарный ($\partial f^*/\partial t^* = 0$) молекулярный пучок плотностью n поступает в неограниченный объем с равновесным газом того же сорта плотностью n_0 . Если $n_0 \ll n$, то величина $(f_1'^* f_1^*)$, связанная с числом столкновений полевых молекул, будет пропорциональна n_0^2/n^2 , и этой величиной в (3.184) можно пренебрегать. Функцию $f^*(\mathbf{v})$ можно вынести из-под знака интеграла, а интеграл

$$\int \int \int_{v_1', v_1, v^*} f_1'^* \sigma^* g^* dv_1' dv_1 dv'^*$$

будет иметь порядок n_0/n . Тогда (3.184) дает:

$$\mathbf{v}^* \frac{1}{f^*} \frac{\partial f^*}{\partial \mathbf{r}^*} \approx -\frac{n_0}{n}.$$

Найдем характерное расстояние Δr , на котором f^* изменяется на свою величину (т.е. изменение $\Delta f^* \sim f^*$):

$$\frac{1}{f^*} \frac{|\Delta f^*|}{|\Delta r|/\lambda} \approx \frac{n_0}{n}; \quad |\Delta r| \approx \lambda \frac{n}{n_0}.$$

Если плотность полевых молекул n_0 приближается к плотности частиц в пучке n , то характерное расстояние, на котором значительно изменяется функция распределения, становится величиной порядка длины свободного пробега λ . В противном случае $|\Delta r|$ может неограниченно увеличиваться ($|\Delta r| \rightarrow \infty$ при $n \rightarrow 0$).

3.3.5.3. Малые отклонения от равновесия.

Рассмотрим газ, равновесное состояние которого слабовозмущено. Например, газ заключен в некоторый объем, температура стенок которого является функцией координат, причем $|T(\mathbf{r}) - T_0|/T_0 \ll 1$. Для простоты опять будем полагать, что нет явной зависимости функции распределения от времени ($\partial f^*/\partial t^* = 0$). При малых отклонениях от равновесия функция распределения представима в виде:

$$f^* = f_0^* + \Delta f^*, \quad \Delta f^* \ll f_0^*,$$

где f_0^* - локальномаксвелловская функция распределения.

Разность произведений функций распределения в (3.184) в этом случае можно записать в виде:

$$\begin{aligned} (f_1' f_1^* - f_0' f_0^*) &= (f_{01}' f_{01}^* - f_0' f_0^*) + f_{01}' f_{01}^* \left(\frac{\Delta f_1'}{f_{01}'} + \frac{\Delta f_1^*}{f_{01}^*} \right) - \\ &- f_0' f_0^* \left(\frac{\Delta f_0'}{f_0'} + \frac{\Delta f_0^*}{f_0^*} \right). \end{aligned} \quad (3.185)$$

Но первая скобка правой части (3.185) при подстановке интеграл столкновений (3.184) зануляет его, а вторая и третья скобки позволяют оценить интеграл столкновений как величину порядка Δf^* (учтено, что f_{01}' , f_{01}^* , f_0' , $f_0^* \sim 1$, $f_{01}' f_{01}^* = f_0' f_0^*$, а также нет причины близости значений слагаемых во второй и третьей скобках правой части (3.185)). Таким образом, подстановка (3.185) в (3.184) дает следующую оценку порядка величин:

$$\mathbf{v}^* \frac{\partial f^*}{\partial \mathbf{r}^*} \approx \Delta f^* \approx f^* - f_0^*. \quad (3.186)$$

Возвращаясь к размерным переменным, вместо (3.186) будем иметь:

$$\mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \approx \frac{f - f_0}{\tau}, \quad (3.187)$$

где введено время релаксации функции распределения $\tau = \lambda / v_i$.

Уравнение (3.187) показывает, что для фиксированной скорости \mathbf{v} отклонение функции распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ от максвеллиана f_0 пропорционально производной от $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ вдоль траектории движения молекул со скоростью \mathbf{v} .

Уравнение типа (3.187) носит название релаксационного уравнения или релаксационной модели уравнения Больцмана. Часто эту модель называют **уравнением Бхатнагара-Гросса-Крука** (или сокращенно уравнением БГК) в честь авторов, которые впервые в 1954 году применили эту модель.

Замена истинного интеграла столкновений (3.184) его моделью (3.187) значительно упрощает решение кинетических задач. Когда требуется одновременный учет столкновений атомов друг с другом и со стенками (промежуточные числа Кнудсена) в современной научной литературе применяются почти исключительно модельные уравнения.

3.3.5.4. Условия, при которых в уравнении Больцмана возникает малый параметр.

Рассмотрим неравновесное состояние газа в задаче с характерным размером L . В этом случае величина L позволяет определить производную в (3.186) следующим способом:

$$\frac{\partial f^*}{\partial \mathbf{r}^*} \approx \frac{f^*(L) - f^*(0)}{L/\lambda},$$

где $f^*(L)$ и $f^*(0)$ значения функции на траектории движения молекул со скоростью \mathbf{v} в точках, отстоящих друг от друга на расстояние $\sim L$.

Тогда вместо (3.186) имеем:

$$\Delta f^* = f^* - f_0^* = \frac{\lambda}{L} (f^*(L) - f^*(0)). \quad (3.188)$$

Таким образом, отклонение функции распределения от максвеллиана пропорционально числу Кнудсена λ/L и характерной разности функций

распределения $(f^*(L) - f^*(0))$. Последняя задается внешними условиями: скоростью обтекания, разницей температур тела и газа и т.д. Даже если максимальная разность $(f^*(L) - f^*(0))$ имеет порядок 1 (т.е. наибольшее свое значение), то отклонение функции распределения от максвелловской в каждой точке области течения может быть много меньше единицы благодаря малости числа Кнудсена.

Оценка (3.188) лежит в основе исторически первого метода решения уравнения Больцмана, предложенного в 1916 году Чепменом и, независимо, Энскогом. Метод развит для течений в вязком режиме ($Kn \ll 1$) и соответствует постановке задачи в локальной неравновесной термодинамике. Малость числа Кнудсена позволяет область течения размером L разбить на малые части размером $L \gg \Delta r \gg \lambda$, в каждой из которых газ находится почти в равновесном состоянии с заданной локальной максвелловской функцией распределения. Основная задача метода - получение из уравнения Больцмана системы уравнений механики сплошной среды с явными выражениями для коэффициентов переноса локальной неравновесной термодинамики D, η, χ , характеризующих соответственно диффузию, вязкость и теплопроводность. В соответствии с идеей квазиравновесия в элементе объема граничные условия для функции распределения не принимаются во внимание.

Однако по мере разрежения газа и роста λ метод Чепмена-Энскага, основанный на малости функции возмущения Δf^* , перестает работать, так как в соответствии с (3.188) при $\lambda \sim L \Delta f^*$ может стать ~ 1 , а столкновения с поверхностью могут приобрести решающую роль.

В разреженной среде, когда $L \sim \lambda$, малость отклонения от равновесия $(f^* - f_0^*)$ можно обеспечить только за счет уменьшения максимальной разности функций распределения $(f^*(L) - f^*(0))$, (например, на краях области определения). При такой постановке задачи, в частности, можно рассчитать кинетические коэффициенты макроскопической неравновесной термодинамики, например, так были найдены кинетические коэффициенты для отверстия в свободномолекулярном режиме.

Еще один случай возникновения малого параметра в уравнении Больцмана связан с задачами, в которых область определения имеет два различных по порядку величины характерных размера, например, труба длиной L и радиуса R , причем $R \ll L$. Длина свободного пробега молекул газа в таких системах λ по мере разрежения стремится к величине $2R$. Тогда в соответствии с (3.188):

$$f^* - f_0^* = \Delta f^* \approx \frac{R}{L} (f^*(L) - f^*(0)).$$

Таким образом, в этом случае снова имеем возможность существования малых возмущений Δf^* , несмотря на большую (~ 1) разность функций распределения на концах области определения при произвольных числах Кнудсена.

Разработка методов решений уравнения Больцмана и его моделей для описания движения газов в длинных каналах при произвольных числах Кнудсена, принимающих в расчет малость Δf^* и граничные условия для функции распределения на боковой поверхности канала началась в 60-х годах с работ К. Черчиньяни и продолжает интенсивно развиваться в настоящее время. С помощью таких методов можно рассчитывать кинетические коэффициенты макролокальной неравновесной термодинамики переноса газов в каналах.

Рассмотрим теперь методы решения уравнения Больцмана, основанные на строгой кинетической теории.

3.4. Кинетические коэффициенты локальной неравновесной термодинамики (расчет методом Чепмена-Энскога).

3.4.1. Общая характеристика метода.

Метод Чепмена-Энскога можно рассматривать как кинетическое обоснование локальной неравновесной термодинамики в применении к разреженным газам. Метод должен дать выражения для кинетических коэффициентов феноменологических соотношений (2.156-2.157). Поэтому в постановку задачи, естественно, входят те же ограничения, на которых основана локальная неравновесная термодинамика.

Основная идея заключается в следующем. В условиях, когда размер системы L много больше длины свободного пробега λ молекул в газе, всю неравновесную систему можно разбить на ячейки, размером $\lambda \ll r \ll L$ и считать, что в каждой ячейке наступило равновесие с некоторой температурой T , химическими потенциалами компонентов μ_i и средней массовой скоростью v_0 . Однако эти равновесные характеристики могут быть различными для разных ячеек системы. Из всего неравновесного процесса такой метод рассматривает только последнюю, наиболее медленную стадию - выравнивание T , μ_i и v_0 по пространству системы. Начальная стадия процесса, которая связана с установлением квазиравновесия в каждой ячейке и имеющая порядок времени релаксации λ/v_i , не рассматривается в этом методе, хотя самоуравнение Больцмана такого ограничения не имеет.

В соответствии с предположением о квазиравновесии будем полагать, что газовые молекулы k -того компонента в каждой ячейке имеют функцию распределения, близкую к локальномаксвелловской функции:

$$f_{0k} = \left(\frac{m_k}{2\pi kT(\mathbf{r}, t)} \right)^{\frac{3}{2}} n_k(\mathbf{r}, t) \exp \left(- \frac{m_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0(\mathbf{r}, t))^2}{2kT(\mathbf{r}, t)} \right). \quad (3.189)$$

Параметры n_k , T , \mathbf{v}_0 определяют равновесное значение энтропии в ячейке и считаются равновесными. Вообще говоря, эти параметры являются моментами искомой функции распределения, которую можно представить в виде:

$$f_k(\mathbf{r}, \mathbf{v}_k, t) = f_{0k}(\mathbf{r}, \mathbf{v}_k, t) [1 + \varphi_k(\mathbf{v}_k)], \quad \varphi_k \ll 1. \quad (3.190)$$

В связи с идеей квазиравновесности принимают, что n_k , T , \mathbf{v}_0 полностью определяются локальномаксвелловской функцией, а малая добавка $f_{0k}\varphi_k$ не дает вклада в эти параметры:

$$n_k = \int f_k d\mathbf{v}_k = \int f_{0k} d\mathbf{v}_k, \quad (3.191)$$

$$\rho \mathbf{v}_0 = \sum_k m_k \int \mathbf{v}_k f_k d\mathbf{v}_k = \sum_k m_k \int \mathbf{v}_k f_{0k} d\mathbf{v}_k, \quad (3.192)$$

$$\frac{3}{2} nkT = \frac{1}{2} \sum_k m_k \int (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0)^2 f_k d\mathbf{v}_k = \frac{1}{2} \sum_k m_k \int (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0)^2 f_{0k} d\mathbf{v}_k, \quad (3.193)$$

интегралы (3.191-3.193) от $f_{0k}\varphi_k$ равны 0.

В соответствии с (3.191-3.193) считается, что $\varphi_k = \varphi_k(\mathbf{v}_k)$, а зависимость от координат и времени входит в величину f_k и определяется с ее помощью потоки тепла, диффузии и импульса только через параметры $n_k(\mathbf{r}, t)$, $T(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{v}_0(\mathbf{r}, t)$. Иными словами, кинетическая задача в методе Чепмена-Энскога ставится так: необходимо найти выражение для потоков тепла, диффузионных потоков и тензора напряжений, если поле температур, парциальных плотностей и среднемаассовой скорости задано, и, следовательно, известны градиенты этих параметров в любой точке неравновесного газа.

Чтобы найти неизвестную функцию возмущения $\varphi_k(\mathbf{v}_k)$, уравнение Больцмана (или его модель) подставляется функция распределения в виде (3.190). В соответствии с проведенными оценками (3.188) левая часть уравнения Больцмана содержит малый параметр Kp . Поэтому, пренебрегая

членами, пропорциональными φ_k Kn в левой части, и членами порядка φ_k^2 - вправой (аналогично (3.185)), можно записать:

$$\frac{\partial f_{0k}}{\partial t} + \mathbf{v}_k \frac{\partial f_{0k}}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}_k}{m_k} \frac{\partial f_{0k}}{\partial \mathbf{v}_k} = \sum_l \iiint_{\varepsilon \chi \mathbf{v}_l} f_{0k} f_{0l} (\varphi_l' + \varphi_k' - \varphi_l - \varphi_k) \times \quad (3.194)$$

$$\times w(\chi, g_{kl}) \sin \chi d\chi d\varepsilon d\mathbf{v}_l.$$

Здесь использовано выражение для подынтегральной скобки(3.185).

Уравнение (3.194) совместно с (3.191-3.193) однозначноопределяет $\varphi_k(\mathbf{v}_k)$. Заметим, что (3.194) не содержитпространственных и временных производных от искомой функциивозмущения и поэтому не возникает проблемы постановкиначальных и граничных условий.

После получения решения в первой итерации вышеописанному алгоритму, процедуру можно повторить, но уже сучетом полученной в первой итерации поправки $\varphi_k^{(1)}(\mathbf{v}_k)$ в левойчасти уравнения. Тогда путем решения уравнения Больцмана мыполучим поправку второго приближения. Итерации можно повторятьсколько угодно раз, а решение в этом случае представимо ввиде:

$$f_k = f_{0k} + f_k^{(1)} + f_k^{(2)} + \dots = f_{0k} (1 + \varphi_k^{(1)} + \varphi_k^{(2)} + \dots). \quad (3.195)$$

Но уже первая итерация, соответствующая линейнойнеравновесной термодинамике, дает вполне удовлетворительныерезультаты. Для получения выражений кинетическихкоэффициентов, найденная функция возмущения подставляется вопределения потоков тепла, импульса и числа частиц(3.86, 3.87, 3.89). Для того, чтобы разобрать алгоритмЧепмена-Энскога более подробно, получим сначала законысохранения числа частиц, энергии и импульса, исходя изуравнения Больцмана.

3.4.2. Уравнения переноса произвольного молекулярногопризнака.

Рассмотрим газовую смесь из K компонентов. Функцияраспределения молекул k -того сорта удовлетворяет уравнениюБольцмана:

$$\frac{\partial f_k}{\partial t} + \mathbf{v}_k \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}_k}{m_k} \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{v}_k} = \sum_{l=1}^K I_{kl}. \quad (3.196)$$

Умножим (3.196) на произвольную функцию скорости $\varphi_k = \varphi_k(\mathbf{v}_k)$

и проинтегрируем по пространству скоростей:

$$\int \varphi_k \frac{\partial f_k}{\partial t} d\mathbf{v}_k + \int \varphi_k \mathbf{v}_k \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{r}} d\mathbf{v}_k + \int \varphi_k \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{v}_k} \frac{\mathbf{F}_k}{m_k} d\mathbf{v}_k = \sum_{l=1}^K \int \varphi_k I_{kl} d\mathbf{v}_k. \quad (3.197)$$

Каждое слагаемое левой части рассмотрим отдельно:

$$\int \varphi_k \frac{\partial f_k}{\partial t} d\mathbf{v}_k = \frac{\partial}{\partial t} \int \varphi_k f_k d\mathbf{v}_k = \frac{\partial}{\partial t} (n_k \overline{\varphi_k}), \quad (3.198)$$

$$\begin{aligned} \int \varphi_k \mathbf{v}_k \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{r}} d\mathbf{v}_k &= \sum_i \int \varphi_k \mathbf{v}_{ki} \frac{\partial f_k}{\partial x_i} d\mathbf{v}_k = \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \int \varphi_k \mathbf{v}_{ki} f_k d\mathbf{v}_k = \\ &= \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} (n_k \overline{\mathbf{v}_{ki} \varphi_k}) = \text{div} (n_k \overline{\mathbf{v}_k \varphi_k}). \end{aligned} \quad (3.199)$$

В следующем выражении учтем, что сила \mathbf{F}_k зависит только от \mathbf{r} и t , но не зависит от скорости молекул:

$$\int \varphi_k \frac{\mathbf{F}_k}{m_k} \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{v}_k} d\mathbf{v}_k = \sum_i \frac{F_{ki}}{m_k} \iiint \varphi_k \frac{\partial f_k}{\partial v_{ki}} dv_{ki} dv_{kj} dv_{kj'}, \quad (3.200)$$

где i, j, j' не равны друг другу.

Беря интеграл (3.200) по частям, получим:

$$\int \varphi_k \frac{\mathbf{F}_k}{m_k} \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{v}_k} d\mathbf{v}_k = \sum_i \frac{F_{ki}}{m_k} \left[\iint dv_{kj} dv_{kj'} (\varphi_k f_k) \Big|_{v_{ki}=-\infty}^{v_{ki}=\infty} - \iiint f_k \frac{\partial \varphi_k}{\partial v_{ki}} dv_{ki} dv_{kj} dv_{kj'} \right]. \quad (3.201)$$

Ограничимся такими $\varphi_k(\mathbf{v}_k)$, для которых $\varphi_k f_k \rightarrow 0$ при $v_k \rightarrow \infty$. Так как равновесная функция пропорциональна $\exp(-\alpha v_k^2)$ (то есть очень быстро стремится к 0 с ростом v_k), то такое предположение оставляет набор возможных молекулярных признаков очень широким.

Учитывая, что $\varphi_k f_k \rightarrow 0$ при $v_{ki} \rightarrow \pm\infty$, получим:

$$\int \varphi_k \frac{\mathbf{F}_k}{m_k} \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{v}_k} d\mathbf{v}_k = -\frac{\mathbf{F}_k}{m_k} n_k \overline{\frac{\partial \varphi_k}{\partial \mathbf{v}_k}}. \quad (3.202)$$

Собирая все преобразованные члены (3.198), (3.199), (3.202), будем иметь:

$$\frac{\partial}{\partial t} (n_k \overline{\varphi_k}) + \text{div} (n_k \overline{\mathbf{v}_k \varphi_k}) - \frac{\mathbf{F}_k}{m_k} n_k \overline{\frac{\partial \varphi_k}{\partial \mathbf{v}_k}} = \sum_{l=1}^K \int \varphi_k I_{kl} d\mathbf{v}_k. \quad (3.203)$$

Для дальнейшего анализа представляет интерес уравнение переноса молекулярного признака для всей газовой смеси, которое следует из (3.203) после суммирования по всем значениям k :

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial t} \sum_k^K (n_k \overline{\varphi_k}) + \operatorname{div} \sum_k^K (n_k \overline{\mathbf{v}_k \varphi_k}) - \sum_k^K \frac{\mathbf{F}_k}{m_k} n_k \frac{\partial \overline{\varphi_k}}{\partial \mathbf{v}_k} = \\
& = \frac{1}{4} \sum_{k,l}^K \iiint \int (\varphi_k + \varphi_l - \varphi'_k - \varphi'_l) (f'_k f'_l - f_k f_l) \times \\
& \quad \times w(\chi, \mathbf{g}_{kl}) \sigma_{kl} \mathbf{g}_{kl} \sin \chi d\chi d\varepsilon d\mathbf{v}_l d\mathbf{v}_k.
\end{aligned} \tag{3.204}$$

Здесь использовано соотношение (3.163) для суммы моментов от интегралов столкновений.

На основе уравнения переноса произвольного молекулярного признака получим законы сохранения для сумматорных инвариантов.

3.4.3. Уравнение сохранения числа молекул и массы газа

Уравнение сохранения числа молекул сорта k следует из (3.203), если положить $\varphi_k = 1$. В этом случае правая часть (3.203) обращается в нуль согласно (3.160). Таким образом, получаем:

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} + \operatorname{div} n_k \mathbf{u}_k = 0. \tag{3.205}$$

что соответствует полученному ранее выражению (2.114).

Уравнение сохранения числа молекул для всей смеси получается либо суммированием (3.205) по всем k , либо из (3.204), если для всех k положить $\varphi_k = 1$:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div} \boldsymbol{\omega} n = 0. \tag{3.206}$$

Уравнение сохранения массы k -того компонента смеси следует из (3.203) при $\varphi_k = m_k$:

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \operatorname{div} \rho_k \mathbf{u}_k = 0. \tag{3.207}$$

Суммируя (3.207) по k получим закон сохранения массы смеси:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \mathbf{v}_0 = 0. \tag{3.208}$$

что, как и следовало ожидать, соответствует выражению (2.117).

3.4.4. Закон сохранения импульса.

В (3.204) положим $\varphi_k = m_k v_{ki}$ и рассмотрим левую часть этого уравнения почленно:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \sum_k n_k \overline{\varphi_k} &= \frac{\partial}{\partial t} \sum_k \rho_k \overline{v_{ki}} = \frac{\partial(\rho v_{0i})}{\partial t} \\ \operatorname{div} \sum_k n_k \overline{\mathbf{v}_k \varphi_k} &= \operatorname{div} \sum_k n_k \overline{\mathbf{v}_k v_{ki}} = \frac{\partial}{\partial x_j} \sum_k \rho_k \overline{v_{kj} v_{ki}} = \\ &= \frac{\partial}{\partial x_j} \sum_k \rho_k \left[\overline{v_{kj} v_{ki}} - \overline{v_{ki} v_{0j}} - \overline{v_{kj} v_{0i}} + v_{0i} v_{0j} + \overline{v_{ki} v_{0j}} + \overline{v_{kj} v_{0i}} - v_{0i} v_{0j} \right] = \\ &= \frac{\partial}{\partial x_j} \sum_k \rho_k \left[\overline{(v_{ki} - v_{0i})(v_{kj} - v_{0j})} + \overline{v_{ki} v_{0j}} + \overline{v_{kj} v_{0i}} - v_{0i} v_{0j} \right] = \\ &= \frac{\partial}{\partial x_j} \sum_k P_{kij} + \frac{\partial(\rho v_{0i} v_{0j})}{\partial x_j}; \quad P_{ij} = \sum_k P_{kij}. \end{aligned}$$

Здесь использованы определения среднemasсовой скорости (3.93) и тензора давлений смеси (3.95).

$$\sum_j \sum_k \frac{n_k}{m_k} F_{kj} \overline{\frac{\partial v_{ki}}{\partial v_{kj}}} m_k = \sum_j \sum_k n_k F_{kj} \delta_{ij} = \sum_k n_k F_{ki}.$$

Учитывая, что правая часть (3.204) обращается в нуль, собирая рассмотренные выше члены этого уравнения, имеем:

$$\frac{\partial(\rho v_{0i})}{\partial t} + \frac{\partial P_{ij}}{\partial x_j} + \frac{\partial(\rho v_{0i} v_{0j})}{\partial x_j} - \sum_k n_k F_{ki} = 0. \quad (3.209)$$

Здесь и далее по повторяющимся индексам i, j идет суммирование. Преобразуем полученное уравнение. С учетом (3.208) имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho v_{0i}) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_{0i} v_{0j}) &= \rho \frac{\partial v_{0i}}{\partial t} + \rho v_{0j} \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} + v_{0i} \frac{\partial \rho}{\partial t} + v_{0i} \operatorname{div} \rho \mathbf{v}_0 = \\ &= \rho \frac{\partial v_{0i}}{\partial t} + \rho v_{0j} \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j}. \end{aligned}$$

Тензор напряжений представим в виде:

$$P_{ij} = p \delta_{ij} + \Pi_{ij}.$$

Тогда уравнение сохранения импульса (3.209) переписется в виде, соответствующем (2.123):

$$\frac{\partial v_{oi}}{\partial t} + v_{oj} \frac{\partial v_{oi}}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial \Pi_{ij}}{\partial x_j} + \frac{1}{\rho} \sum_k n_k F_{ki}. \quad (3.210)$$

3.4.5. Закон сохранения энергии.

Уравнение сохранения энергии следует из (3.204) при $\varphi_k = m v_k^2 / 2$.

Рассмотрим каждый член получаемого таким образом выражения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \sum_k n_k \frac{m_k}{2} \overline{v_k^2} &= \frac{\partial}{\partial t} \sum_k \frac{n_k m_k}{2} \left[\overline{v_k^2} - 2 \overline{\mathbf{v}_k \mathbf{v}_0} + v_k^2 + 2 \overline{\mathbf{v}_k \mathbf{v}_0} - v_k^2 \right] = \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \sum_k \frac{n_k m_k}{2} \left[(\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0)^2 + 2 \overline{\mathbf{v}_k \mathbf{v}_0} - v_k^2 \right] = \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{3}{2} n k T \right) + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho v_0^2}{2} \right) = \frac{v_0^2}{2} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho v_{0i} \frac{\partial v_{0i}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{3}{2} n k T \right). \end{aligned}$$

Здесь использовано определение температуры смеси газов (2.110), (3.85).

В дальнейших преобразованиях удобно использовать обозначение

$$\mathbf{V}_k = \mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0.$$

Следует отметить, что

$$\sum_k \rho_k \overline{\mathbf{V}_k} = \sum_k \rho_k \overline{\mathbf{v}_k} - \mathbf{v}_0 \sum_k \rho_k = 0.$$

Последующий член (3.204) принимает вид:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \sum_k \frac{1}{2} \rho_k \overline{\mathbf{v}_k v_k^2} &= \frac{1}{2} \operatorname{div} \sum_k \frac{1}{2} \rho_k \overline{(\mathbf{v}_0 + \mathbf{V}_k)(\mathbf{v}_0 + \mathbf{V}_k)^2} = \\ &= \frac{1}{2} \operatorname{div} \sum_k \rho_k \left(\mathbf{v}_0 v_0^2 + 2 \mathbf{v}_0 (\mathbf{v}_0 \overline{\mathbf{V}_k}) + \mathbf{v}_0 \overline{\mathbf{V}_k^2} + \overline{\mathbf{V}_k} v_0^2 + 2 \overline{\mathbf{V}_k} (\mathbf{v}_0 \mathbf{V}_k) + \overline{\mathbf{V}_k} V_k^2 \right) = \\ &= \frac{1}{2} \operatorname{div} (\rho v_0^2 \mathbf{v}_0) + \frac{1}{2} \operatorname{div} \sum_k \mathbf{v}_0 \rho_k \overline{V_k^2} + \operatorname{div} \sum_k \rho_k \overline{\mathbf{V}_k} (\mathbf{v}_0 \mathbf{V}_k) + \operatorname{div} \sum_k \frac{\rho_k}{2} \overline{\mathbf{V}_k} V_k^2. \end{aligned}$$

Применяя определения температуры (2.110), (3.85), тензора напряжений (3.95)

и плотности потока тепла (3.96), далее получим:

$$\begin{aligned} & \frac{v_0^2}{2} \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}_0) + \frac{\rho v_0}{2} \nabla v_0^2 + \operatorname{div}\left(\frac{3}{2} nkT \mathbf{v}_0\right) + \operatorname{div}(\mathbf{v}_0 \times \vec{P}) + \operatorname{div} \mathbf{j}_q = \\ & = \frac{v_0^2}{2} \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}_0) + \rho v_{0j} v_{0i} \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} + \operatorname{div}\left(\frac{3}{2} \mathbf{v}_0 p\right) + v_{0i} \frac{\partial P_{ij}}{\partial x_j} + P_{ij} \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} + \operatorname{div} \mathbf{j}_q. \end{aligned}$$

Последний член левой части (3.204) можно преобразовать следующим образом:

$$\begin{aligned} & \sum_k \frac{\mathbf{F}_k}{m_k} n_k \frac{\partial \left(\frac{m_k v_k^2}{2} \right)}{\partial \mathbf{v}_k} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_k F_{ki} n_k \frac{\partial v_k^2}{\partial v_{ki}} = \\ & = \frac{1}{2} \sum_i \sum_k F_{ki} n_k 2 \overline{v_{ki}} = \sum_k \mathbf{F}_k n_k \overline{\mathbf{v}_k} = \sum_k \mathbf{F}_k n_k \mathbf{u}_k. \end{aligned}$$

Учитывая, что правая часть (3.204) для $\varphi_k = m v_k^2 / 2$ обращается в нуль, имеем:

$$\begin{aligned} & \rho v_{0i} \frac{\partial v_{0i}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{3}{2} nkT \right) + \rho v_{0j} v_{0i} \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} + \operatorname{div} \left(\frac{3}{2} \mathbf{v}_0 p \right) + v_{0i} \frac{\partial P_{ij}}{\partial x_j} + \\ & + P_{ij} \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} + \operatorname{div} \mathbf{j}_q - \sum_k \mathbf{F}_k n_k \overline{\mathbf{v}_k} = 0. \end{aligned} \quad (3.211)$$

Уравнение (3.210) умножим на ρv_{0i} и перенесем все члены в левую часть:

$$\rho v_{0i} \frac{\partial v_{0i}}{\partial t} + \rho v_{0i} v_{0j} \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} + v_{0i} \frac{\partial P_{ij}}{\partial x_j} - v_{0i} \sum_k n_k \mathbf{F}_{ki} = 0. \quad (3.212)$$

Затем вычтем (3.212) из (3.211):

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{3}{2} nkT \right) + \operatorname{div} \left(\frac{3}{2} \mathbf{v}_0 p \right) + P_{ij} \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} + \operatorname{div} \mathbf{j}_q - \sum_k n_k \mathbf{F}_k (u_{ki} - v_{0i}) = 0. \quad (3.213)$$

Выделим производные по температуре:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{3}{2} nkT \right) = \frac{3}{2} kn \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{3}{2} kT \frac{\partial n}{\partial t}, \\ & \operatorname{div} \left(\mathbf{v}_0 \frac{3}{2} p \right) = \frac{3}{2} kn \mathbf{v}_0 \nabla T + \frac{3}{2} kT \operatorname{div} (n \mathbf{v}_0). \end{aligned}$$

Заметим, что сумму вторых членов этих уравнений можно преобразовать к виду:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div}(n\mathbf{v}_0) &= \frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div} \left[n \left(\mathbf{w} - \frac{1}{n} \sum_k n_k (\mathbf{u}_k - \mathbf{v}_0) \right) \right] = \\ &= -\operatorname{div} \sum_k n_k (\mathbf{u}_k - \mathbf{v}_0) = -\operatorname{div} \sum_k \mathbf{j}_k, \end{aligned}$$

Окончательно получим следующее уравнение, соответствующее (2.137):

$$\frac{3}{2}nk \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v}_0 \nabla T \right) = -\operatorname{div} \mathbf{j}_q - P_{ij} \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} + \frac{3}{2}kT \operatorname{div} \sum_k \mathbf{j}_k + \sum_k \mathbf{F}_k \mathbf{j}_k. \quad (3.214)$$

Физический смысл уравнения (3.214): изменение внутренней энергии газа $u = \frac{3}{2}nkT$ при движении элемента объема со скоростью \mathbf{v}_0 обусловлено потоком тепла через границу элемента, диссипативными вязкими эффектами, диффузионным переносом тепла через границу, а также действием внешних сил.

Таким образом, для определения $(4N + 10)$ искоемых функций (температура T , N парциальных плотностей ρ_k , 3 компонента средней массовой скорости \mathbf{v}_0 , 3 компонента вектора плотности теплового потока, 6 компонентов симметричного тензора напряжений P_{ij} , $(3N - 3)$ компонентов диффузионных скоростей) имеем $(N + 5)$ независимых уравнений:

- N уравнений сохранения массы (3.207);
- 3 уравнения сохранения импульса (3.210);
- уравнение сохранения энергии (3.214);
- уравнение состояния $p = nkT$.

Следовательно, система уравнений не замкнута. $(3N + 5)$

уравнений необходимо получить с помощью системы уравнений Больцмана,

$(3N - 3)$ компонентов векторов плотности диффузионных потоков \mathbf{j}_k ,

3 компонента вектора плотности потока тепла и 5 независимых компонентов

тензора давлений P_{ij} ($\frac{1}{3} \sum_i P_{ii} = p = nkT$).

3.4.6. Уравнения Эйлера.

Вернемся к уравнению (3.194) метода Чепмена-Энскога. Преобразуем левую часть, подставляя в нее явный вид функции распределения f_{0k} (3.189).

Рассмотрим первый член левой части уравнения (3.194):

$$\frac{\partial f_{0k}}{\partial t} = f_{0k} \left[\frac{1}{n_k} \frac{\partial n_k}{\partial t} + \frac{m_k}{kT} (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0) \frac{\partial \mathbf{v}_0}{\partial t} + \left(\frac{m_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0)^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} \right]. \quad (3.215)$$

В методе Чепмена-Энскога производные по времени вычисляются на основе законов сохранения, соответствующих приближению $f_k = f_{0k}$. Такое предположение в соответствии с определениями (3.94), (3.96) для \mathbf{j}_k , \mathbf{j}_q обращает эти плотности потоков в нуль, а тензор напряжений (3.95) в единичный тензор, умноженный на давление:

$$P_{ij} = \delta_{ij} p. \quad (3.216)$$

На основе уравнений сохранения (3.205), (3.210), (3.214) с \mathbf{j}_k , $\mathbf{j}_q = 0$ и $P_{ij} = \delta_{ij} p$ имеем:

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = -\text{div} n_k \mathbf{v}_0, \quad (3.217)$$

$$\frac{\partial v_{0i}}{\partial t} + v_{0j} \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{1}{\rho} \sum_k n_k F_{ki}, \quad (3.218)$$

$$\frac{3}{2} n k \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla T \right) = -p \text{div} \mathbf{v}_0. \quad (3.219)$$

Система уравнений (3.217-3.219) впервые была получена Л. Эйлером феноменологическим путем и носит его имя. Уравнения движения (3.217-3.219) соответствуют модели **идеальной жидкости** (то есть сплошной среды, лишенной вязкости и теплопроводности). Вместе с уравнением состояния эта система уравнений является замкнутой.

3.4.7. Вывод интегральных уравнений для функции возмущения.

С учетом (3.217 -3.219) выражение (3.215) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{0k}}{\partial t} = f_{0k} \left[-\frac{1}{n_k} \text{div}(n_k \mathbf{v}_0) + \frac{m_k}{kT} (v_{ki} - v_{0i}) \left(-v_{0j} \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{\rho} \sum_k n_k F_{ki} \right) + \left(m_k \frac{(\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0)^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) \left(-\frac{1}{T} \mathbf{v}_0 \nabla T - \frac{2}{3} \text{div} \mathbf{v}_0 \right) \right] \end{aligned} \quad (3.220)$$

Далее рассмотрим второй член левой части уравнения (3.194):

$$v_{ki} \frac{\partial f_{k0}}{\partial v_{ki}} = f_{k0} v_{ki} \left[\frac{1}{n_k} \frac{\partial n_k}{\partial x_i} + \frac{m_k}{kT} (v_{kj} - v_{0j}) \frac{\partial v_{0j}}{\partial x_i} + \left(\frac{m_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0)^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \right]. \quad (3.221)$$

И, наконец, третий член:

$$v_{ki} \frac{\partial f_{k0}}{\partial v_{ki}} = f_{k0} \left(-\frac{F_{ki}}{m_k} \frac{m_k}{kT} (v_{ki} - v_{0i}) \right). \quad (3.222)$$

Теперь складываем (3.220, 3.221, 3.222) для того, чтобы получить левую часть уравнения (3.194):

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f_{0k}}{\partial t} + \mathbf{v}_k \frac{\partial f_{0k}}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}_k}{m_k} \frac{\partial f_{0k}}{\partial \mathbf{v}_k} \equiv \frac{d f_{0k}}{d t} = f_{0k} \left[-\frac{v_{0i}}{n_k} \frac{\partial n_k}{\partial x_i} - \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_i} + \right. \\ & + v_{ki} \frac{1}{n_k} \frac{\partial n_k}{\partial x_i} + (v_{ki} - v_{0i})(v_{kj} - v_{0j}) \frac{m_k}{kT} \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} - \frac{m_k}{kT} (v_{ki} - v_{0i}) \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \\ & + \frac{m_k}{kT} (v_{ki} - v_{0i}) \frac{1}{\rho} \sum_k n_k F_{ki} + \left(m_k \frac{(\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0)^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) (v_{ki} - v_{0i}) \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} - \\ & \left. - \frac{m_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0)^2}{kT} \frac{1}{3} \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_i} + \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_i} - \frac{F_{ki}}{kT} (v_{ki} - v_{0i}) \right] = \\ & = f_{0k} \left[\left(\frac{m_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0)^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) (v_{ki} - v_{0i}) \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{m_k}{kT} ((v_{ki} - v_{0i})(v_{kj} - v_{0j}) - \right. \\ & \left. - \frac{1}{3} V_k^2 \delta_{ij}) \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} + \frac{n}{n_k} (v_{ki} - v_{0i}) \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n_k}{\partial x_i} - \frac{m_k n_k}{p} \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\rho_k}{p\rho} \sum_k n_k F_{ki} - \frac{n_k}{p} F_{ki} \right) \right]. \quad (3.223) \end{aligned}$$

К полученному выражению прибавим и вычтем из него величину:

$$(v_{ki} - v_{0i}) \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i}.$$

При приведении подобных членов в первом слагаемом (3.223) $3/2$ заменяется на $5/2$, а в третьем члене проведем следующие преобразования с целью перехода к производным от p и $n_k/n = c_k$:

$$\begin{aligned} & \frac{n_k}{n} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{1}{n} \frac{\partial n_k}{\partial x_i} = \frac{n_k}{n} \frac{1}{T} \frac{\partial (p/(kn))}{\partial x_i} + \frac{1}{n_i} \frac{\partial n_k}{\partial x} = \frac{n_k}{n^2 kT} \frac{\partial p}{\partial x_i} - \\ & - \frac{n_k p}{n T k n^2} \frac{\partial n}{\partial x_i} + \frac{1}{n} \frac{\partial n_k}{\partial x_i} = \frac{n_k}{n} \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{n_k}{n}. \end{aligned} \quad (3.224)$$

Учитывая (3.224), (3.223) можно переписать в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{0k}}{\partial t} + \mathbf{v}_k \frac{\partial f_{0k}}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}_k}{m_k} \frac{\partial f_{0k}}{\partial \mathbf{v}_k} = f_{0k} \left\{ \left(\frac{m_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0)^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) (\nu_{ki} - \nu_{0i}) \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \right. \\ \left. + \frac{m_k}{kT} \left[(\nu_{ki} - \nu_{0i})(\nu_{kj} - \nu_{0j}) - \frac{1}{3} (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0)^2 \delta_{ij} \right] \frac{\partial \nu_{0i}}{\partial x_j} + \frac{n}{n_k} (\nu_{ki} - \nu_{0i}) d_{ki} \right\}, \end{aligned} \quad (3.225)$$

где вектор

$$d_{ki} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{n_k}{n} \right) + \left(\frac{n_k}{n} - \frac{\rho_k}{\rho} \right) \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\rho_k}{\rho p} \sum_k n_k F_{ki} - \frac{n_k}{p} F_{ki}. \quad (3.226)$$

Нетрудно убедиться, что $\sum_k \mathbf{d}_k = 0$, и, следовательно, численезависимых векторов \mathbf{d}_k на один меньше, чем числокомпонентов. Для бинарной смеси $\mathbf{d}_1 = -\mathbf{d}_2 = \mathbf{d}$.

Найдем выражение для \mathbf{d} в случае бинарной смеси:

$$\begin{aligned} \mathbf{d} = \nabla c_1 + \frac{n_1(n_1 m_1 + n_2 m_2 - n_1 m_1 - n_2 m_1)}{pn\rho} \nabla p + \\ + \frac{n_1 m_1 n_1 \mathbf{F}_1 + n_1 m_1 n_2 \mathbf{F}_2 - n_1 n_1 m_1 \mathbf{F}_1 - n_1 n_2 m_2 \mathbf{F}_1}{p\rho} = \\ = \nabla c_1 + c_1 c_1 \alpha_p \frac{1}{p} \nabla p + \frac{n_1 n_1}{p\rho} (m_1 \mathbf{F}_2 - m_2 \mathbf{F}_1). \end{aligned} \quad (3.227)$$

В случае механического равновесия бинарной смеси, когда можно пренебречь влиянием инерциальных членов уравнения Навье-Стокса (3.210) и считать, что тензор вязких напряжений $\tilde{\Pi} = 0$, будем иметь

$$\nabla p = n_1 \mathbf{F}_1 + n_2 \mathbf{F}_2. \quad (3.228)$$

Механическое равновесие не запрещает процесса взаимной диффузии, при этом вектор \mathbf{d} (3.227) преобразуется к виду:

$$\mathbf{d} = \frac{n_1}{np} (n_1 \mathbf{F}_1 + n_2 \mathbf{F}_2 - n_1 \mathbf{F}_1 - n_2 \mathbf{F}_1) + \nabla c_1 = \nabla c_1 + \frac{n_1 n_2}{np} (\mathbf{F}_2 - \mathbf{F}_1) \quad (3.229)$$

Для действия гравитационных сил $\mathbf{F}_k = m_k \mathbf{g}$, и, следовательно:

$$\mathbf{d} = \nabla c_1 + \frac{n_1 n_2 (m_2 - m_1)}{np} \mathbf{g} = \nabla c_1 + c_1 c_2 \alpha_p \frac{1}{p} \nabla p. \quad (3.230)$$

Следует обратить внимание на то, что ∇p , входящий в (3.226) представляет собой градиент давления уравнений Эйлера (3.218), то есть градиент давления идеальной жидкости. Например, в стационарном случае при малых скоростях

(впренебрежении нелинейными по скоростям членами) и отсутствии внешних сил $\nabla p \rightarrow 0$. В частности, вектор \mathbf{d} не включает ∇p , уравновешивающий действие сил трения.

Вводя обозначение для линейризованного интеграла столкновений (3.194)

$$L_{kl}(\varphi) = \iiint_{\varepsilon \chi \mathbf{v}_l} f_{0k} f_{0l} (\varphi'_l + \varphi'_k - \varphi_l - \varphi_k) w(\chi, \mathbf{g}_{kl}) \sigma_{kl} \mathbf{g}_{kl} \sin \chi d\chi d\varepsilon d\mathbf{v}_l, \quad (3.231)$$

можно записать окончательный вид уравнений первого порядка метода

Чепмена-Энскога:

$$f_{0k} \left\{ \left(\frac{m_k \mathbf{V}_k^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) V_{ki} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{m_k}{kT} \left(V_{ki} V_{kj} - \frac{V_k^2}{3} \delta_{ij} \right) \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} + \frac{n}{n_k} V_{ki} d_{ki} \right\} = \sum_l L_{kl}(\varphi). \quad (3.232)$$

Уравнение (3.232) является линейным по отношению к функции возмущения равновесия φ_k и к силам, вызывающим это возмущение: $\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i}$, $\frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j}$ и d_{ki} .

Поэтому можно находить функцию возмущения отдельно для каждой силы, остальные полагая равными нулю:

$$f_{0k} \left(\frac{m_k V_k^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) V_{ki} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} = \sum_l L_{kl}(\varphi_k^T, \varphi_l^T), \quad (3.233)$$

$$f_{0k} \frac{m_k}{kT} \left(V_{ki} V_{kj} - \frac{1}{3} V_k^2 \delta_{ij} \right) \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} = \sum_l L_{kl}(\varphi_k^v, \varphi_l^v), \quad (3.234)$$

$$f_{0k} \frac{n}{n_k} V_{ki} d_{ki} = \sum_l L_{kl}(\varphi_k^c, \varphi_l^c). \quad (3.235)$$

Линейность (3.232) позволяет записать общее решение φ_k в виде суммы решений (3.233 - 3.235):

$$\varphi_k = \varphi_k^T + \varphi_k^v + \varphi_k^c.$$

3.4.8. Функция возмущения.

Проведем анализ общих свойств решения уравнения (3.233). Функция φ_k^T зависит только от \mathbf{V}_k , является скалярной величиной, и, очевидно, пропорциональна $\nabla T/T$. Так как в постановке задачи отсутствуют какие-либо другие вектора, кроме ∇T и \mathbf{V}_k , то единственный способ организации из этих векторов скалярной величины - это их скалярное произведение. Поэтому неизвестная функция должна быть представима в виде:

$$\varphi_k^T = -\psi_k^T(V_k^2) \left(\frac{m_k V_k^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) V_{ki} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i}. \quad (3.236)$$

Совершенно аналогичные рассуждения и выводы следуют из анализа уравнения (3.235):

$$\varphi_k^c = -\psi_k^c(V_k^2) V_{ki} d_{ki}. \quad (3.237)$$

В соответствии с уравнением (3.234) $\varphi_k^v(\mathbf{V}_k)$ должна быть пропорциональна всем компонентам производной $\partial v_{0i}/\partial x_j$ и в тоже время должна оставаться скалярной величиной. Чтобы обеспечить скалярность $\varphi_k^v(\mathbf{V}_k)$ необходимо из компонентов \mathbf{V}_k организовать тензор второго ранга, который должен быть, кроме того, таким же бездивергентным, как и в левой части (3.234). Оказывается, такой бездивергентный тензор второго ранга из компонентов \mathbf{V}_k является единственным и имеет форму:

$$V_{ki} V_{kj} - \frac{1}{3} V_k^2 \delta_{ij}.$$

Поэтому неизвестную функцию $\varphi_k^v(\mathbf{V}_k)$ можно представить в виде:

$$\varphi_k^v(\mathbf{V}_k) = -\psi_k^v(V_k^2) \left(V_{ki} V_{kj} - \frac{1}{3} V_k^2 \delta_{ij} \right) \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j}. \quad (3.238)$$

Следует заметить, что неизвестная функция $\varphi_k(\mathbf{V}_k)$ может вообще говоря, содержать слагаемые, не связанные с возмущающими силами. Эти слагаемые являются решением однородных уравнений

$$\sum_l L_{kl}(\varphi) = 0. \quad (3.239)$$

Как известно, уравнениям типа (3.239) удовлетворяет любая линейная функция сумматорных инвариантов. Однако условия (3.191), согласно которым возмущение функции распределения $f_{0k} \varphi_k$ не может давать вклада в n , T , v_0 , заставляют слагаемые подобного типа.

Таким образом, общий вид неизвестной функции таков:

$$\begin{aligned} \varphi_k(\mathbf{V}_k) = & -\psi_k^T(V_k^2) \left(\frac{m_k V_k^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) V_{ki} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \\ & - \psi_k^v(V_k^2) \left(V_{ki} V_{kj} - \frac{1}{3} V_k^2 \delta_{ij} \right) \frac{\partial v_{0i}}{\partial x_j} - \psi_k^c(V_k^2) V_{ki} d_{ki}. \end{aligned} \quad (3.240)$$

Функции модуля скорости ψ_k^T , ψ_k^v , ψ_k^c являются решениями уравнений (3.234, 3.233, 3.235).

3.4.9. Макроскопические потоки и коэффициенты переноса.

3.4.9.1. Диффузионный поток.

При заданном виде функции возмущения (3.240) можно найти выражение для плотностей потоков тепла, импульса и числа частиц в соответствии с определениями этих потоков (3.94 - 3.96). Подставляя (3.240) в определение (3.94), получим выражение для разности скоростей компонентов бинарной смеси:

$$u_{1i} - u_{2i} = \frac{1}{n_1} \int f_{01}(V_1^2) \varphi_1(\mathbf{V}_1) v_{1i} d\mathbf{v}_1 - \frac{1}{n_2} \int f_{02}(V_2^2) \varphi_2(\mathbf{V}_2) v_{2i} d\mathbf{v}_2. \quad (3.241)$$

Так как вклад функции возмущения в числовую плотность $\int f_{0k} \varphi_k d\mathbf{v}_k = 0$, то (3.241) можно переписать, заменяя v_{ki} на $V_{ki} = v_{ki} - u_{0i}$:

$$u_{1i} - u_{2i} = \frac{1}{n_1} \int f_{01}(V_1^2) \varphi_1(\mathbf{V}_1) V_{1i} d\mathbf{V}_1 - \frac{1}{n_2} \int f_{02}(V_2^2) \varphi_2(\mathbf{V}_2) V_{2i} d\mathbf{V}_2, \quad (3.242)$$

или, с учетом выражения (3.240) для $\varphi_k(\mathbf{V}_k)$, будем иметь:

$$\begin{aligned} u_{1i} - u_{2i} = & \frac{1}{n_1} \int f_{01}(V_1^2) V_{1i} \psi_1^{T'}(V_1^2) \frac{V_{1j}}{T} \frac{\partial T}{\partial x_j} d\mathbf{V}_1 - \frac{1}{n_1} \int f_{01}(V_1^2) V_{1i} \psi_1^c(V_1^2) V_{1j} d_{1j} d\mathbf{V}_1 + \\ & + \frac{1}{n_2} \int f_{02}(V_2^2) V_{2i} \psi_1^{T'}(V_2^2) \frac{V_{2j}}{T} \frac{\partial T}{\partial x_j} d\mathbf{V}_2 + \frac{1}{n_2} \int f_{02}(V_2^2) V_{2i} \psi_2^c(V_2^2) V_{2j} d_{2j} d\mathbf{V}_2, \end{aligned} \quad (3.243)$$

$$\text{где } \psi_k^{T'} = \left(\frac{m_k V_k^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) \psi_k^T.$$

Здесь опущено слагаемое выражения (3.240), которое пропорционально тензору второго ранга, так как в этом случае в подынтегральном выражении получается нечетная степень скорости, которая при интегрировании по скоростям в бесконечных пределах дает нуль.

Рассмотрим первый интеграл (3.243), полагая $i = x$:

$$\frac{1}{n_1} \int f_{01}(V_1^2) V_{1x} \psi_1^{T'}(V_1^2) \left(\frac{V_{1x}}{T} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{V_{1y}}{T} \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{V_{1z}}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \right) d\mathbf{V}_1. \quad (3.244)$$

Слагаемые, пропорциональные нечетным степеням проекций скорости, будут занулять интеграл, поэтому вместо (3.244) можно записать:

$$\frac{1}{n_1} \int f_{01}(V_1^2) V_{1x} \psi_1^{T'}(V_1^2) \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} d\mathbf{V}_1.$$

Другие интегралы (3.243) преобразуются аналогично:

$$u_{1i} - u_{2i} = -\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \left[\frac{1}{n_1} \int f_{01} V_{1i}^2 \psi_1^{T'} d\mathbf{V}_1 - \frac{1}{n_2} \int f_{02} V_{2i}^2 \psi_2^{T'} d\mathbf{V}_2 \right] - d_{1i} \left[\frac{1}{n_1} \int f_{01} V_{1i}^2 \psi_1^c d\mathbf{V}_1 + \frac{1}{n_2} \int f_{02} V_{2i}^2 \psi_2^c d\mathbf{V}_2 \right]. \quad (3.245)$$

В соответствии с (3.245) диффузионная скорость совпадает (или противоположна) по направлению с градиентом температуры или с направлением вектора \mathbf{d} . Выражения в квадратных скобках представляют собой кинетические коэффициенты термодиффузии $D_{12}^T/(c_1 c_2)$ и взаимной диффузии $D_{12}/(c_1 c_2)$. Согласно (3.245) возмущение функции распределения, вызываемое градиентом температуры, дает вклад не только в перенос тепла, но и диффузионную скорость. Это связано с тем, что градиент температуры является довольно грубым «инструментом» воздействия на функцию распределения и, соответственно, интеграл от такой функции не только с весом $(V^2 - \frac{5}{2})\mathbf{V}$, но и с весом \mathbf{V} не обращается в нуль, что порождает перекрестный эффект термодиффузии.

3.4.9.2. Тепловой поток.

Плотность потока тепла для бинарной смеси получим, подставляя (3.240) в определение этой величины (3.96):

$$\begin{aligned} j_{qi} &= j_{qi1} + j_{qi2} = \int \frac{m_1}{2} V_1^2 V_{1i} f_{01} \varphi_1 d\mathbf{V}_1 + \int \frac{m_2}{2} V_2^2 V_{2i} f_{02} \varphi_2 d\mathbf{V}_2 = \\ &= -\int \frac{m_1}{2} V_1^2 V_{1i} f_{01} \psi_1^{T'} \frac{V_{1j}}{T} \frac{\partial T}{\partial x_j} d\mathbf{V}_1 - \int \frac{m_1}{2} V_1^2 V_{1i} f_{01} \psi_1^c V_{1j} d_{1j} d\mathbf{V}_1 - \\ &\quad - \int \frac{m_2}{2} V_2^2 V_{2i} f_{02} \psi_2^{T'} \frac{V_{2j}}{T} \frac{\partial T}{\partial x_j} d\mathbf{V}_2 - \int \frac{m_2}{2} V_2^2 V_{2i} f_{02} \psi_2^c V_{2j} d_{2j} d\mathbf{V}_2. \end{aligned} \quad (3.246)$$

Рассмотрим первый интеграл правой части (3.246), полагая $i = x$:

$$\begin{aligned} & \int \frac{m_1}{2} V_1^2 V_{1x} f_{01} \psi_1^{T'} \frac{V_{1j}}{T} \frac{\partial T}{\partial x_j} d\mathbf{V}_1 = \\ & = \int \frac{m_1}{2} V_1^2 V_{1x} f_{01} \psi_1^{T'} \frac{1}{T} \left(V_{1x} \frac{\partial T}{\partial x} + V_{1y} \frac{\partial T}{\partial y} + V_{1z} \frac{\partial T}{\partial z} \right) d\mathbf{V}_1 \end{aligned}$$

Так как нечетные по V_{1x} слагаемые будут обращать этот интеграл в нуль, то слагаемые, пропорциональные V_{1y} и V_{1z} , можно опустить:

$$\int \frac{m_1}{2} V_1^2 V_{1x} f_{01} \psi_1^{T'} \frac{V_{1j}}{T} \frac{\partial T}{\partial x_j} d\mathbf{V}_1 = \int \frac{m_1}{2} V_1^2 V_{1x} f_{01} \psi_1^{T'} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} d\mathbf{V}_1. \quad (3.247)$$

Равенство (3.247) позволяет заключить, что направление вектора плотности потока тепла, вызываемого градиентом T , совпадает с направлением этого градиента. Производя аналогичные преобразования со всеми слагаемыми (3.246), получим:

$$\begin{aligned} j_{qi} = & -\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \frac{1}{6} \left\{ \int m_1 V_1^4 f_{01} \psi_1^{T'} d\mathbf{V}_1 + \int m_2 V_2^4 f_{02} \psi_2^{T'} d\mathbf{V}_2 \right\} - \\ & - d_{li} \frac{1}{6} \left\{ \int m_1 V_1^4 f_{01} \psi_1^c d\mathbf{V}_1 + \int m_2 V_2^4 f_{02} \psi_2^c d\mathbf{V}_2 \right\}. \end{aligned} \quad (3.248)$$

В локальной термодинамике необратимых процессов (см. (2.142)) плотность потока тепла j'_{qi} была введена как величина, сопряженная термодинамической силе $\nabla T/kT^2$, когда в качестве другой термодинамической силы принимается ∇c_1 . Так как $vd_{li} \sim (\nabla c_1)_i$, то ясно, что нам необходимо иметь дело именно с j'_{qi} . Эта величина входит в производство энтропии (2.145), поэтому именно в выражении для j'_{qi} , а не для j_{qi} , кинетические коэффициенты должны обладать свойствами, характерными для матриц кинетических коэффициентов неравновесной термодинамики. В соответствии с (2.142) и учитывая тождество:

$$\int V_x^2 \psi(V^2) f_0 d\mathbf{V} = \int \frac{1}{3} V^2 \psi(V^2) f_0 d\mathbf{V},$$

получим:

$$\begin{aligned}
j'_{qi} &= j_{qi} - \frac{5}{2}kT(j_{1i} + j_{2i}) = j_{qi} + \frac{5}{2}kT \frac{1}{3} \int V_1^2 f_{01} \psi_1^{T'} d\mathbf{V}_1 \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \\
&+ \frac{5}{2}kT \frac{1}{3} \int V_1^2 f_{01} \psi_1^c d\mathbf{V}_1 d_{1i} + \frac{5}{2}kT \frac{1}{3} \int V_2^2 f_{02} \psi_2^{T'} d\mathbf{V}_2 \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \\
&+ \frac{5}{2}kT \frac{1}{3} \int V_2^2 f_{02} \psi_2^c d\mathbf{V}_2 d_{2i} = \tag{3.249} \\
&= -\frac{\partial T}{\partial x_i} \left\{ \frac{k}{3} \left[\int \left(\frac{m_1 V_1^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) V_1^2 f_{01} \psi_1^{T'} d\mathbf{V}_1 + \int \left(\frac{m_2 V_2^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) V_2^2 f_{02} \psi_2^{T'} d\mathbf{V}_2 \right] \right\} - \\
&- d_{1i} \left\{ kT \frac{1}{3} \left[\int \left(\frac{m_1 V_1^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) V_1^2 f_{01} \psi_1^c d\mathbf{V}_1 - \int \left(\frac{m_2 V_2^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) V_2^2 f_{02} \psi_2^c d\mathbf{V}_2 \right] \right\}.
\end{aligned}$$

Сравнивая (3.249) с феноменологическими соотношениями (2.157), нетрудно заключить, что выражения в фигурных скобках соответствуют кинетическим коэффициентам $\kappa' = (\kappa + pk_T D_T / Tc_1c_2)$ и pD_T / c_1c_2 .

Чтобы воспользоваться равенством перекрестных коэффициентов, необходимо выбирать потоки и силы в соответствии с локальной неравновесной термодинамикой (2.156, 2.157):

$$X_q = -\frac{\nabla T}{kT^2}, \quad X_D = -\mathbf{d}_1,$$

а в качестве диффузионного потока брать величину $(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)n$. Применяя эти определения, перепишем выражение (3.245) в виде:

$$n(u_{1i} - u_{2i}) = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial T}{\partial x_i} \frac{nrTD_{12}^T}{c_1c_2} - \frac{nD_{12}}{c_1c_2} d_{1i}. \tag{3.250}$$

Следовательно, в (3.250) в качестве перекрестного кинетического коэффициента выступает величина $nkTD_{12}^T / c_1c_2$, что и принято в (3.249).

В соответствии с (3.249) можно окончательно записать:

$$\mathbf{j}'_q = -\kappa' \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} - \frac{p}{c_1c_2} D_{12}^T \mathbf{d}_1. \tag{3.251}$$

Тепловой поток смеси может быть вызван не только градиентом температуры, но и градиентом концентрации (эффект Дюфура) или действием внешних сил.

3.4.10. Соотношения Онзагера для перекрестных коэффициентов.

В феноменологических соотношениях (2.156, 2.157) равенство перекрестных кинетических коэффициентов L_{qD} и L_{Dq} постулировано. На основе кинетических теорий оно может быть доказано.

Равенство перекрестных коэффициентов связано со свойством симметрии моментов линейризованного интеграла столкновений. Рассмотрим это свойство. Для этого запишем линейризованный интеграл столкновений:

$$L_{kl}(\varphi) = \int \int \int_{\kappa \varepsilon \nu_l} f_{0k} f_{0l} (\varphi'_k + \varphi'_l - \varphi_k - \varphi_l) w \sigma_{kl} g_{kl} \sin \chi d\chi d\varepsilon d\nu_l. \quad (3.252)$$

Для произвольной функции скорости $h(\mathbf{v}_k)$ можно определить момент интеграла столкновений, который в дальнейшем будем обозначать с помощью квадратной скобки:

$$[h, \varphi] = - \sum_{k,l} \int h_k L_{kl}(\varphi) d\nu_k. \quad (3.253)$$

Так как такие моменты интеграла столкновений представимы в виде:

$$[h, \varphi] = \frac{1}{4} \sum_{k,l} \int \int \int_{\kappa \varepsilon \nu_k \nu_l} (h'_k + h'_l - h_k - h_l) f_{0k} f_{0l} \times \\ \times (\varphi'_k + \varphi'_l - \varphi_k - \varphi_l) w \sigma_{kl} g_{kl} \sin \chi d\chi d\varepsilon d\nu_k d\nu_l, \quad (3.254)$$

то, очевидно, что

$$[h, \varphi] = [\varphi, h]. \quad (3.255)$$

Равенство (3.255) представляет собой искомое свойство симметрии моментов линейризованного интеграла столкновений.

Выпишем теперь перекрестный поток из (3.249):

$$j'_{qi} = -d_{li} \frac{kT}{3} \left\{ \int \left(\frac{m_1 V_1^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) V_1^2 f_{01} \psi_1^c d\mathbf{V}_1 - \int \left(\frac{m_2 V_2^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) V_2^2 f_{02} \psi_2^c d\mathbf{V}_2 \right\}. \quad (3.256)$$

В дальнейших преобразованиях воспользуемся соотношениями (3.233, 3.235), которые перепишем в виде:

$$f_{0k} \left(\frac{m_k V_k^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) V_{ki} = - \sum_l L_{kl}(\psi_k^T V_{ki}, \psi_l^T V_{li}), \quad (3.257)$$

$$f_{0k} \frac{n}{n_k} V_{ki} = - \sum_l L_{kl} (\psi_k^c V_{ki}, \psi_l^c V_{li}). \quad (3.258)$$

Учитывая (3.257), из (3.256) будем иметь:

$$\begin{aligned} j'_{qi} &= -d_{1i} kT \left\{ \int \left(\frac{m_1 V_1^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) V_{1j}^2 f_{01} \psi_1^c d\mathbf{V}_1 - \int \left(\frac{m_2 V_2^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) V_{2j}^2 f_{02} \psi_2^c d\mathbf{V}_2 \right\} = \\ &= d_{1i} kT \left\{ \int V_{1j} \psi_1^c \left[L_{12} (\psi_1^T V_{1j}, \psi_2^T V_{2j}) + L_{11} (\psi_1^T V_{1j}) \right] d\mathbf{V}_1 - \right. \\ &\quad \left. - \int V_{2j} \psi_2^c \left[L_{21} (\psi_2^T V_{2j}, \psi_1^T V_{1j}) + L_{22} (\psi_2^T V_{2j}) \right] d\mathbf{V}_2 \right\}. \end{aligned} \quad (3.259)$$

Учитывая (3.258), вместо первого слагаемого (3.245) легкополучить:

$$\begin{aligned} n(u_{1i} - u_{2i}) &= - \frac{n}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \left\{ \frac{1}{n_1} \int f_{01} \psi_1^T V_{1j}^2 d\mathbf{V}_1 - \int f_{02} \psi_2^T V_{2j}^2 d\mathbf{V}_2 \right\} = \\ &= \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \left\{ \int \psi_1^T V_{1j} \left[L_{11} (\psi_1^c V_{1j}) + L_{12} (\psi_1^c V_{1j}, \psi_2^c V_{2j}) \right] d\mathbf{V}_1 - \right. \\ &\quad \left. - \int \psi_2^T V_{2j} \left[L_{22} (\psi_2^c V_{2j}) + L_{21} (\psi_2^c V_{2j}, \psi_1^c V_{1j}) \right] d\mathbf{V}_2 \right\}. \end{aligned} \quad (3.260)$$

Анализируя (3.259, 3.260) нетрудно видеть, что слагаемые в фигурных скобках этих выражений представляют собой интегральные скобки (3.253) типа

$$[V_{1j} \psi_1^c, V_{1j} \psi_1^T] \text{ и } [V_{1j} \psi_1^T, V_{1j} \psi_1^c],$$

которые согласно (3.254, 3.255) равны.

Это свойство приводит к соотношениям Онзагера. Возможность представить интегралы столкновений в виде (3.252) связана с соотношением взаимности функции рассеяния $w(\mathbf{v}_1 \mathbf{v}_2 \rightarrow \mathbf{v}'_1 \mathbf{v}'_2)$ и, следовательно, имеет первопричиной инвариантность законов механики по отношению к смене знака времени.

3.4.11. Коэффициент теплопроводности однокомпонентного газа.

Рассмотрим более подробно методику расчета кинетических коэффициентов на примере коэффициента теплопроводности однокомпонентного газа. В соответствии с (3.249) выражение для теплопроводности однокомпонентного газа принимает вид:

$$\kappa = \frac{k}{3} \int \left(\frac{mV^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right)^2 V^2 f_0 \psi^T d\mathbf{V}. \quad (3.261)$$

Введем безразмерную собственную скорость молекул:

$$\mathbf{c} = \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{1}{2}} \mathbf{V}, \quad \mathbf{V} = \mathbf{v} - \mathbf{u}, \quad \mathbf{u} = \bar{\mathbf{v}}. \quad (3.262)$$

Тогда (3.261) можно переписать в виде:

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{k}{3} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2kTn}{m} \int \left(c^2 - \frac{5}{2} \right)^2 c^2 e^{-c^2} \psi^T(c^2) d\mathbf{c} = \\ &= \frac{8kp}{3m\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \left(c^2 - \frac{5}{2} \right)^2 c^4 e^{-c^2} \psi^T(c^2) dc, \end{aligned} \quad (3.263)$$

где $d\mathbf{c} = c^2 dc d\varphi d\theta \sin\theta$.

Выражение (3.263) содержит неизвестную функцию $\psi(c^2)$, которая может быть найдена путем решения уравнения (3.257). Запишем это уравнение более подробно, опуская индекс « k » ввиду однокомпонентности:

$$\begin{aligned} &\left(c^2 - \frac{5}{2} \right) n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-c^2} V_i = \\ &= - \int \int \int_{\chi \ \varepsilon} f_0 f_{01} \left[V_i \psi^{T'}(V'^2) + V_{1i} \psi^{T'}(V_1'^2) - V_i \psi^{T'}(V^2) - V_{1i} \psi^{T'}(V_1^2) \right] \times \\ &\quad \times w(\chi, g) \sigma g \sin \chi d\chi d\varepsilon dV_1. \end{aligned} \quad (3.264)$$

С учетом того, что $c^2 2kT/m = V^2$, (3.264) можно переписать в виде:

$$\begin{aligned} e^{-c^2} \left(c^2 - \frac{5}{2} \right) c_i &= - \frac{n}{\pi^{3/2}} \int \int \int_{\chi \ \varepsilon} e^{-c^2 - c_1^2} \left[c_i' \psi^{T'}(c'^2) + c_{1i}' \psi^{T'}(c_1'^2) - \right. \\ &\quad \left. - c_i \psi^{T'}(c^2) - c_{1i} \psi^{T'}(c_1^2) \right] w(\chi, g) \sigma g \sin \chi d\chi d\varepsilon dc_1. \end{aligned} \quad (3.265)$$

Неизвестная скалярная функция ψ может быть разложена в ряд по полной системе ортогональных функций, например, по полиномам Сонина. Коэффициенты ряда можно находить, умножая (3.265) на соответствующие полиномы и интегрируя потом в полном пространстве скоростей. Однако, как показывают подобные расчеты, если $\psi^{T'}(c^2) = \left(c^2 - \frac{5}{2} \right) \psi^T(c^2)$, то вполне удовлетворительные результаты получаются уже при учете нулевого

члена разложения $\psi^T(c^2)$. То есть можно положить, что $\psi^T(c^2) = a_0$ (a_0 - некоторая константа). Подставляя этот результат в (3.263), получим:

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{8kpa_0}{3m\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \left(c^8 - 5c^6 + \frac{25}{4}c^4 \right) e^{-c^2} dc = \\ &= \frac{8kpa_0}{3m\sqrt{\pi}} \left[\frac{105\sqrt{\pi}}{32} - \frac{75\sqrt{\pi}}{16} + \frac{75\sqrt{\pi}}{32} \right] = \frac{5kpa_0}{2m}. \end{aligned} \quad (3.266)$$

Подставляя $\psi^T(c^2) = \left(c^2 - \frac{5}{2} \right) a_0$ в (3.265), умножая (3.265) на $\mathbf{c} \left(c^2 - \frac{5}{2} \right)$ и интегрируя в пространстве скоростей, получим алгебраическое выражение для определения константы a_0 :

$$a_0 = \frac{\int e^{-c^2} \left(c^2 - \frac{5}{2} \right)^2 c^2 d\mathbf{c}}{-\frac{n}{\pi^{3/2}} \iiint_{\chi \varepsilon} e^{-c^2 - c_1^2} \mathbf{c} \left(c^2 - \frac{5}{2} \right) \mathbf{A} w(\chi, g) \sigma g \sin \chi d\chi d\varepsilon dc_1 dc}, \quad (3.267)$$

$$\text{где } \mathbf{A} = \mathbf{c}' \left(c'^2 - \frac{5}{2} \right) + \mathbf{c}'_1 \left(c_1'^2 - \frac{5}{2} \right) - \mathbf{c} \left(c^2 - \frac{5}{2} \right) - \mathbf{c}_1 \left(c_1^2 - \frac{5}{2} \right).$$

Рассмотрим сначала интеграл в числителе (3.267):

$$\int_0^{\infty} \left(c^6 - 5c^4 + \frac{25}{4}c^2 \right) e^{-c^2} c^2 4\pi dc = 4\pi \left[\frac{105\sqrt{\pi}}{32} - \frac{75\sqrt{\pi}}{16} + \frac{75\sqrt{\pi}}{32} \right] = \frac{15}{4} \pi^{\frac{3}{2}}. \quad (3.268)$$

Учитывая свойство момента интеграла столкновений

$$\begin{aligned} M(\varphi) &\equiv \int J\varphi d\mathbf{v} = \frac{1}{4} \int (\varphi + \varphi_1 - \varphi' - \varphi'_1) J d\mathbf{v} = \\ &= -\frac{1}{4} \int (\varphi' - \varphi'_1 - \varphi - \varphi_1) J d\mathbf{v}, \end{aligned} \quad (3.269)$$

знаменатель (3.267) можно переписать в виде:

$$\begin{aligned} &\frac{n}{4\pi^{3/2}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \iiint_{\chi \varepsilon} e^{-c^2 - c_1^2} \left[\mathbf{c}' \left(c'^2 - \frac{5}{2} \right) + \mathbf{c}'_1 \left(c_1'^2 - \frac{5}{2} \right) - \right. \\ &\left. - \mathbf{c} \left(c^2 - \frac{5}{2} \right) - \mathbf{c}_1 \left(c_1^2 - \frac{5}{2} \right) \right]^2 \mathbf{G} w \sigma \sin \chi d\chi d\varepsilon dc dc_1. \end{aligned} \quad (3.270)$$

Скорости молекул после столкновения \mathbf{c}' и \mathbf{c}'_1 связаны со скоростями до столкновения \mathbf{c} и \mathbf{c}_1 законами сохранения импульса и энергии:

$$\mathbf{c} + \mathbf{c}_1 = \mathbf{c}' + \mathbf{c}'_1, \quad (3.271)$$

$$c^2 + c_1^2 = c'^2 + c_1'^2, \quad (3.272)$$

Вместо четырех скоростей \mathbf{c} , \mathbf{c}_1 , \mathbf{c}' , \mathbf{c}'_1 удобно иметь дело с относительными скоростями $\mathbf{G} = \mathbf{c} - \mathbf{c}_1$ и $\mathbf{G}' = \mathbf{c}' - \mathbf{c}'_1$ и скоростью центра инерции $\boldsymbol{\omega}_c = (\mathbf{c} + \mathbf{c}_1)/2 = (\mathbf{c}' + \mathbf{c}'_1)/2$. Следует напомнить, что сохранение энергии приводит к неизменности модуля относительного движения

$$|\mathbf{G}| = |\mathbf{G}'|,$$

а поворот вектора \mathbf{G}' относительно \mathbf{G} характеризуется углом χ .

Выразим подинтегральное выражение (3.270) через \mathbf{G} , \mathbf{G}' и $\boldsymbol{\omega}_c$. Квадратная скобка подинтегрального выражения (3.270), благодаря (3.271), может быть записана в виде:

$$\mathbf{c}'c'^2 + \mathbf{c}'_1c_1'^2 - c^2 - \mathbf{c}_1c_1^2. \quad (3.273)$$

Перемножим левые и правые части (3.271) и (3.272):

$$\frac{1}{2}(\mathbf{c}c^2 + \mathbf{c}c_1^2 + \mathbf{c}_1c^2 + \mathbf{c}_1c_1^2) = \frac{1}{2}(\mathbf{c}'c'^2 + \mathbf{c}'c_1'^2 + \mathbf{c}'_1c'^2 + \mathbf{c}'_1c_1'^2). \quad (3.274)$$

Прибавим к (3.273) левую часть (3.274) и вычтем правую:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2}(\mathbf{c}'c'^2 + \mathbf{c}'_1c_1'^2 - \mathbf{c}c^2 - \mathbf{c}_1c_1^2 + \mathbf{c}c^2 + \mathbf{c}c_1^2 + \mathbf{c}_1c^2 + \mathbf{c}_1c_1^2) + \\ & + \frac{1}{2}(\mathbf{c}'c'^2 + \mathbf{c}'_1c_1'^2 - \mathbf{c}c^2 - \mathbf{c}_1c_1^2 - \mathbf{c}'c'^2 - \mathbf{c}'c_1'^2 - \mathbf{c}'_1c'^2 - \mathbf{c}'_1c_1'^2) = \\ & = \frac{1}{2}[\mathbf{c}^2(\mathbf{c}_1 - \mathbf{c}) - \mathbf{c}_1^2(\mathbf{c}_1 - \mathbf{c}) - \mathbf{c}'^2(\mathbf{c}'_1 - \mathbf{c}') + \mathbf{c}_1'^2(\mathbf{c}'_1 - \mathbf{c}')] = \\ & = \frac{1}{2}[(c^2 - c_1^2)(\mathbf{c}_1 - \mathbf{c}) - (c'^2 - c_1'^2)(\mathbf{c}'_1 - \mathbf{c}')] = \\ & = \frac{1}{2}(\mathbf{c}_1 - \mathbf{c})[(\mathbf{c}_1 + \mathbf{c})(\mathbf{c} - \mathbf{c}_1)] - (\mathbf{c}'_1 - \mathbf{c}')\left[\frac{(\mathbf{c}'_1 + \mathbf{c}')}{2}(\mathbf{c}' - \mathbf{c}'_1)\right] = \\ & = \mathbf{G}(\boldsymbol{\omega}_c \mathbf{G}) - \mathbf{G}'(\boldsymbol{\omega}_c \mathbf{G}'). \end{aligned} \quad (3.275)$$

Преобразуем показатель экспоненты в (3.270)

$$\begin{aligned}
c^2 + c_1^2 &= \frac{1}{2}c^2 + \frac{1}{2}c_1^2 - \mathbf{c}\mathbf{c}_1 + \frac{1}{2}c^2 + \frac{1}{2}c_1^2 + \mathbf{c}\mathbf{c}_1 = \\
&= \frac{(\mathbf{c} - \mathbf{c}_1)^2}{2} + \frac{(\mathbf{c}_1 + \mathbf{c})^2}{2} = \frac{1}{2}\mathbf{G}^2 + 2\omega_c^2.
\end{aligned} \tag{3.276}$$

Подставляя (3.275), (3.276) в (3.270), получим:

$$\begin{aligned}
&\frac{n}{4\pi^{3/2}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \iiint_{\chi \varepsilon} e^{-\left(\frac{1}{2}G^2 + 2\omega_c^2\right)} \left\{ G^2(\omega_c \mathbf{G})^2 + G'^2(\omega_c \mathbf{G}')^2 - \right. \\
&\left. - 2(\mathbf{G}\mathbf{G}')(\omega_c \mathbf{G})(\omega_c \mathbf{G}') \right\} Gw(\chi, G)\sigma \sin \chi d\chi d\varepsilon d\mathbf{G}d\omega_c.
\end{aligned} \tag{3.277}$$

Проведем интегрирование по ω_c последовательно для каждого слагаемого в фигурной скобке (3.277), замечая, что $w(\chi, G)$ независит от компонентов ω_c . Интеграл от первого слагаемого дает:

$$\begin{aligned}
&\int e^{-2\omega_c^2} (\omega_c \mathbf{G})(\omega_c \mathbf{G}') d\omega_c = \\
&= \iiint e^{-2\omega_c^2} \omega_c^4 G \cos \theta \left(\cos \theta G'_z + \sin \theta \cos \varphi G'_x + \sin \theta \sin \varphi G'_y \right) \sin \theta d\theta d\varphi d\omega_c = \tag{3.278} \\
&= 2\pi \int_0^\infty e^{-2\omega_c^2} \omega_c^4 G G'_z d\omega_c \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{4\pi}{3} (\mathbf{G}\mathbf{G}') \frac{3\sqrt{\pi}}{32\sqrt{2}} = \frac{\pi^{3/2}}{8\sqrt{2}} (\mathbf{G}\mathbf{G}').
\end{aligned}$$

Здесь θ, φ - углы сферической системы координат в пространстве скоростей, определяющие положение вектора ω_c в системе координат с полярной осью вдоль вектора \mathbf{G} .

Второй интеграл является частным случаем (3.278) ($\mathbf{G}=\mathbf{G}'$):

$$\int e^{-2\omega_c^2} (\omega_c \mathbf{G})^2 d\omega_c = \frac{\pi^{3/2}}{8\sqrt{2}} G^2. \tag{3.279}$$

Поэтому (3.277) можно переписать в виде:

$$\frac{n}{32\sqrt{2}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \iiint e^{-\frac{G^2}{2}} \left[G^4 + G'^4 - 2(\mathbf{G}\mathbf{G}')^2 \right] Gw(\chi, G)\sigma \sin \chi d\chi d\varepsilon d\mathbf{G}. \tag{3.280}$$

Далее учтем, что $G = G'$, $\mathbf{G}\mathbf{G}' = G^2 \cos \chi$, тогда (3.280) дает:

$$\frac{n}{16\sqrt{2}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \iiint e^{-\frac{G^2}{2}} G^5 (1 - \cos^2 \chi) w(\chi, G)\sigma \sin \chi d\chi d\varepsilon d\mathbf{G}. \tag{3.281}$$

Интегрирование по $d\varepsilon$ дает 2π , а интегрирование по $d\mathbf{G}$ удобно провести в сферической системе координат пространств скоростей \mathbf{G} , причем зависимости от углов, фиксирующих направление \mathbf{G} , в подинтегральном выражении нет. Поэтому (3.281) будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{2\pi^2 n}{4\sqrt{2}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\pi \int_0^\infty e^{-\frac{G^2}{2}} G^7 (1 - \cos^2 \chi) w(\chi, G) \sigma \sin \chi d\chi dG. \quad (3.282)$$

Делая замену переменной $g^2 = G^2/2$, $G^8 = 16g^8$, получим:

$$\frac{8\pi^2 n}{\sqrt{2}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\pi \int_0^\infty e^{-g^2} g^7 (1 - \cos^2 \chi) w(\chi, G) \sigma \sin \chi d\chi dg. \quad (3.283)$$

Если ввести обозначение:

$$\Omega^{(l,r)} = \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty e^{-g^2} g^{2r+3} \sigma^{(l)}(g) dg, \quad (3.284)$$

где

$$\sigma^{(l)}(g) = 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos^l \chi) w(\chi, g) \sigma \sin \chi d\chi,$$

то (3.283) будет представлять собой не что иное, как $4\pi^{3/2} n \Omega^{(2,2)}$,

следовательно, a_0 из (3.267) можно записать в виде:

$$a_0 = \frac{15\pi^{3/2}}{4} \frac{1}{\pi^{3/2} n \Omega^{(2,2)}} = \frac{15}{16n \Omega^{(2,2)}},$$

а коэффициент теплопроводности

$$\kappa = \frac{5}{2} \frac{k p a_0}{m} = \frac{5}{2} \frac{k p}{m} \frac{15}{16 n \Omega^{(2,2)}} \frac{1}{\pi^{3/2} n \Omega^{(2,2)}} = \frac{75}{32} \frac{k}{m} \frac{kT}{\Omega^{(2,2)}} = \frac{25}{16} \frac{C_V kT}{\Omega^{(2,2)}}. \quad (3.285)$$

Для модели твердых сфер ($w(g, \chi) = (4\pi)^{-1}$) транспортное сечение рассеяния l -го порядка $\sigma^{(l)}$ легко вычислить:

$$\begin{aligned}\sigma^{(l)} &= 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos^l \chi) w(g, \chi) \sigma \sin \chi d\chi = -\frac{\sigma}{2} \int_0^\pi (1 - \cos^l \chi) d \cos \chi = \\ &= -\frac{\sigma}{2} \left[-2 - \frac{(-1)^{l+1} - 1}{l+1} \right] = \sigma \left[1 + \frac{-(-1)^l - 1}{2(l+1)} \right] = \sigma \left[1 - \frac{1 + (-1)^l}{2(l+1)} \right]\end{aligned}\quad (3.286)$$

В частности, при небольших l имеем:

$$\sigma^{(1)} = \sigma; \quad \sigma^{(2)} = \frac{2}{3}\sigma; \quad \sigma^{(3)} = \sigma; \quad \sigma^{(4)} = \frac{4}{5}\sigma.$$

Подставляя (3.286) в (3.284), получим:

$$\begin{aligned}\Omega^{(l,r)} &= \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \sigma \left[1 - \frac{1 + (-1)^l}{2(l+1)} \right] \int_0^\infty e^{-g^2} g^{2r+3} dg = \\ &= \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \sigma \left[1 - \frac{1 + (-1)^l}{2(l+1)} \right] \frac{(r+1)!}{2} = \Omega^{(l,r)}.\end{aligned}\quad (3.287)$$

Для расчета коэффициента теплопроводности найдем $\Omega(2,2)$:

$$\Omega^{(2,2)} = 3 \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \sigma \frac{2}{3} = 2\sigma \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.288)$$

Используя (3.288), на основе (3.285) получим:

$$\kappa = \frac{25}{16} \frac{C_V kT}{2\sigma \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{2}{3} \rho v_t \lambda C_V \frac{75\pi}{128}, \quad (3.289)$$

где длина свободного пробега

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{n\sigma}.$$

Сравнивая полученное выражение (3.289) с выражением, полученным в элементарной кинетической теории

$$\kappa = \frac{2}{3} \rho v_t \lambda C_V \alpha_2,$$

видим, что $\alpha_2 = \frac{75\pi}{128} \approx 2$.

Таким образом строгая кинетическая теория показывает, что среднее расстояние, на котором значительно изменится энергия частиц, равно $\alpha_2 \lambda \approx 2\lambda$. В отличие от этого «память» об импульсе сохраняется на расстоянии порядка одной длины свободного пробега ($\alpha_1 \lambda \approx \lambda$).

Алгоритм вычисления других кинетических коэффициентов аналогичен вышеописанному примеру расчета теплопроводности. Приведем окончательные результаты таких вычислений для первого приближения метода Чепмена-Энскога и **модели твердых сфер**.

3.4.12. Формулы для кинетических коэффициентов локальной неравновесной термодинамики в первом приближении метода Чепмена-Энскога.

3.4.12.1. Коэффициент вязкости однокомпонентного газа.

Коэффициент вязкости однокомпонентного газа можно записать в виде:

$$\eta = \frac{5\pi}{16} \frac{1}{2} \rho v_t \lambda = \frac{1}{2} \rho v_t \lambda \alpha_1, \quad \alpha_1 = \frac{5\pi}{16} \approx 1. \quad (3.290)$$

Фактор Эйкена получим, сравнивая (3.289) и (3.290):

$$f = \frac{\kappa}{C_V \eta} = \frac{4}{3} \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{4}{3} \frac{75\pi}{128} \frac{16}{5\pi} = \frac{5}{2}, \quad (3.291)$$

что с погрешностью нескольких процентов совпадает с опытными данными для инертных газов в широком диапазоне температур и давлений.

3.4.12.2. Коэффициент взаимной диффузии.

Для бинарной смеси газов несколько более громоздкие вычисления приводят к следующей формуле коэффициента взаимной диффузии:

$$D_{12} = \frac{3}{16nd_{12}^2} \left(\frac{2kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.292)$$

где $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_1 m_2}{m_0}$ - приведенная масса, $d_{12} = \frac{d_1 + d_2}{2}$, d_i - диаметр

молекулы i -того компонента.

Если характеристики компонентов близки ($m_1 = m_2$, $\mu = m/2$, $d_1 \approx d_2$), то

$$D_{12} = D_{11} = \frac{3}{16nd_{11}^2} \left(\frac{4kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{3\pi}{16} \lambda v_t, \quad (3.293)$$

здесь D_{11} - коэффициент самодиффузии.

Сравнивая (3.293) и выражение для D_{11} , полученное в элементарной кинетической теории, находим:

$$D_{11} = \frac{\alpha_3}{2} \lambda v_t = \frac{3\pi}{16} \lambda v_t,$$

Отсюда $\alpha_3 = 3\pi/8$, т.е. длина релаксации концентрации $\alpha_3\lambda$ на ~16% превышает длину релаксации импульса $\alpha_1\lambda$.

Отношение произведения ρD_{11} (ρ - плотность) к вязкости, известное как число Шмидта, можно записать так:

$$\text{Sh} = \frac{\rho D_{11}}{\eta} = \frac{\rho 3\pi \lambda v_t}{16 \frac{1}{2} \lambda v_t \rho \frac{5\pi}{16}} = \frac{6}{5}. \quad (3.294)$$

Экспериментальные значения числа Шмидта Sh изменяются в диапазоне $1.4 \div 1.5$. Расхождения между теорией и экспериментом (20 ÷ 30%) гораздо больше, чем для фактора Эйнена f . Это связано с тем, что в выражении для η и κ входит один и тот же интеграл столкновений $\Omega^{(2,2)}$, а в коэффициенте D_{11} - $\Omega^{(1,1)}$. Отношение этих интегралов для твердых сфер равно $A = \Omega^{(2,2)}/\Omega^{(1,1)} = 5/2$. Однако для более реалистических моделей потенциалов взаимодействия молекул это отношение будет функцией параметров потенциала и температуры.

Анализируя выражение для коэффициента взаимной диффузии D_{12} (3.292), нетрудно видеть, что этот коэффициент в первом приближении не зависит от сечений самостолкновений σ_{11} , σ_{22} первого и второго компонентов. Оказывается, что в разность скоростей компонентов дают вклад только перекрестные столкновения, при которых молекулы разных сортов меняются местами. Обмен одинаковыми частицами не влияет на процесс взаимного проникновения компонентов.

Коэффициент диффузии обратно пропорционален плотности частиц смеси и при постоянном давлении пропорционален $T^{3/2}$. Эксперимент дает зависимость $D_{12} \sim T^{1.7}$. Это расхождение связано с тем, что интеграл

столкновений $\Omega^{(1,1)}$ для реалистических потенциалов взаимодействия является функцией температуры. В широком диапазоне температур и давлений эксперимент с высокой точностью подтверждает, что $nD_n = \text{const}$ при постоянной температуре, как и следует ожидать в соответствии с формулой (3.292).

3.4.12.3. Коэффициент вязкости бинарной смеси газов.

Коэффициент вязкости бинарной смеси газов может быть представлен в виде суммы парциальных вязкостей компонентов:

$$\eta = \eta_1 + \eta_2, \quad (3.295)$$

$$\eta_1 = \frac{1}{\Delta} \left[\frac{c_1}{c_2} \left(\frac{2}{3} + \frac{2}{5} \frac{m_1}{m_2} \right) + \frac{nm_0 D_{12}}{3\eta_{11}} + \frac{4}{15} \right], \quad (3.296)$$

$$\eta_2 = \frac{1}{\Delta} \left[\frac{c_2}{c_1} \left(\frac{2}{3} + \frac{2}{5} \frac{m_2}{m_1} \right) + \frac{nm_0 D_{12}}{3\eta_{22}} + \frac{4}{15} \right], \quad (3.297)$$

$$\Delta = \frac{1}{\eta_{11}} \frac{c_1}{c_2} \left(\frac{2}{3} + \frac{2}{5} \frac{m_1}{m_2} \right) + \frac{1}{\eta_{22}} \frac{c_2}{c_1} \left(\frac{2}{3} + \frac{2}{5} \frac{m_2}{m_1} \right) + \frac{nm_0 D_{12}}{3\eta_{11}\eta_{22}} + \frac{4}{5} \frac{1}{\mu n D_{12}}. \quad (3.298)$$

Здесь η_{11}, η_{22} - вязкости несмешанных (чистых) компонентов,

$$c_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2} = \frac{n_i}{n}.$$

Если $c_1 \rightarrow 0$, то в числителе (3.297) и знаменателе (3.298) выражений парциальной вязкости останется только по одному члену, в которых c_1 находится в знаменателе, и вязкость смеси будет равна вязкости второго компонента. Заметим также, что выражение для вязкости не изменится, если поменять номера компонентов. Проверка выражений для кинетических коэффициентов на симметрию относительно смены номеров компонентов является хорошим методом контроля их корректности.

Вязкость смеси, также как и вязкость компонентов, независит от давления.

3.4.12.4. Коэффициент термодиффузии.

Коэффициент термодиффузии D_{12}^T принято представлять в виде произведения коэффициента взаимной диффузии и безразмерной величины k_T :

$$D_{12}^T = D_{12} k_T.$$

Величину k_T называют термодиффузионным отношением. Кроме того, удобно иметь дело с термодиффузионным фактором α_T , определяемым соотношением:

$$\alpha_T = \frac{k_T}{c_1 c_2}.$$

Коэффициент k_T стремится к нулю при $c_i \rightarrow 0$, а термодиффузионный фактор остается при этом конечной величиной.

Коэффициент термодиффузии имеет разностный характер, т.е. он зануляется, если характеристики компонентов становятся неразличимыми. Общее выражение α_T слишком громоздко, но, чтобы показать разностный характер этой величины, приведем простую формулу для термодиффузионного фактора бинарной смеси изотопов в модели твердых сфер:

$$\alpha_T = \frac{105 m_1 - m_2}{108 m_1 + m_2}.$$

Следует иметь в виду, что коэффициент перед относительной разностью масс для более реалистических потенциалов взаимодействия молекул является функцией температуры, которая может менять знак. Это говорит об особенно большой чувствительности этого коэффициента к потенциальной функции взаимодействия молекул друг с другом.

3.4.13. О методах измерения кинетических коэффициентов локальной неравновесной термодинамики.

3.4.13.1. Коэффициент теплопроводности.

В соответствии с феноменологическими соотношениями коэффициент теплопроводности является коэффициентом пропорциональности между плотностью теплового потока и ∇T :

$$\mathbf{j}_q = \mathbf{j}_e - \frac{5}{2} k T \mathbf{u} = -\kappa \nabla T. \quad (3.299)$$

Обычно измерение коэффициента κ проводят в условиях механического равновесия газа, когда средняя скорость $\mathbf{u} = 0$. При этом необходимо не только обеспечить отсутствие градиентов давления, но и создать условия, при которых не может возникнуть свободное гравитационное движение в газе. В таких условиях нетрудно измерить тепловой поток и ∇T . Например, это можно

сделать в системе трех пластин, одна из которых имеет равномерно распределенный источник тепла, а две других располагаются симметрично по обе стороны от первой. Система располагается в газе заданных параметров (p , T) и измеряется мощность нагревателя и установившаяся разность температур. Зная площадь пластин и расстояние между ними, нетрудно определить k по соотношению (3.299).

Если измерение ведется в смеси газов, то регистрацию разности температур необходимо проводить после того, как в системе установится термодиффузионная разность концентрации. После ее установления скорости диффузионных потоков станут нулевыми и плотность потока тепла в газе совпадет с плотностью потока энергии. В противном случае возникает неопределенность в значениях измеряемого коэффициента.

Для измерения коэффициента теплопроводности в газе широко применяется коаксиальная геометрия, когда по оси полого цилиндра устанавливается тонкая нагреваемая электрическим током проволока с регистрацией мощности нагрева и разности температур проволоки и стенки цилиндра.

Выбор геометрических параметров измерительных ячеек производят так, чтобы обеспечить вязкий режим переноса (длина свободного пробега λ много меньше самого малого характерного размера ячейки R).

3.4.13.2. Коэффициент вязкости.

Коэффициент вязкости вводится в соответствии с законом Ньютона для тензора вязких напряжений:

$$\overset{0}{\Pi} = -2\eta \left(\overset{0}{\text{Grad}} \mathbf{v}_0 \right)^s. \quad (3.300)$$

Прямое использование этого соотношения в эксперименте является очень сложным. Трудно измерить как компоненты тензора вязких напряжений, так и компоненты тензора градиента вектора скорости потока газа. Поэтому практически для измерения коэффициента η используют решение уравнения Навье-Стокса для ситуаций, когда такое решение представимо в сравнительно простом аналитическом виде. Например, можно использовать **ламинарное вязкое течение в длинной круглой трубе**. Средняя по сечению скорость газа в этом случае определяется формулой Пуазейля:

$$\bar{u} = -\frac{R^2}{8\eta} \frac{\Delta p}{L}, \quad (3.301)$$

где R, L - радиус и длина трубы, Δp - перепад давления на ней. Скорость газа устанавливается путем измерения его расхода через трубу.

Широко применяется также измерение темпа угасания скорости **вращающегося по инерции диска**, помещенного в газовую среду.

3.4.13.3. Коэффициент взаимной диффузии.

Коэффициент взаимной диффузии D_{12} вводится в соответствии с соотношением:

$$\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2 = -\frac{D_{12}}{c_1 c_2} \nabla c_1. \quad (3.302)$$

Следует отметить трудности реализации измерения коэффициента D_{12} из-за необходимости определения разности скоростей компонентов. В опыте обычно легко измеряется расход каждого компонента и \mathbf{u}_1 , и \mathbf{u}_2 по отдельности. Но движение компонентов возникает, как правило, не только из-за ∇c_1 , но и по причине неоднородности давления в газовом объеме экспериментальной ячейки. Причем для организации скоростей порядка диффузионных (~ 1 см/с при атмосферном давлении) достаточно иметь $\Delta p/p$ на уровне $\sim 10^{-4}$. Неконтролируемая разность давлений будет давать большую погрешность определения скоростей \mathbf{u}_1 и \mathbf{u}_2 .

Однако в замкнутых диффузионных ячейках положение упрощается. Рассмотрим, например, диффузионную ячейку, состоящую из **двух колб, соединенных капилляром**. Перед началом измерения колбы заполняют разными газами до одинакового давления и затем открывают заглушку на капилляре, допуская смешение компонентов. Измеряя концентрацию газовой смеси в любой колбе как функцию времени смешения, можно найти скорость компонентов в капилляре, усредненную по сечению. Перепад концентрации в колбах вызывает среднечисловую скорость смеси (диффузионное скольжение), что приводит к возникновению перепада давлений в колбах (диффузионный бароэффект). Однако, с течением времени перепад давления становится почти постоянным, он подстраивается под мгновенное значение перепада концентраций и угасает вместе с градиентом концентраций по мере смешения газов в колбах. В условиях такого квазистационарного смешения среднечисловая скорость смеси, усредненная по сечению капилляра, обращается в 0:

$$\bar{w} = c_1 \bar{u}_1 + c_2 \bar{u}_2 = 0. \quad (3.303)$$

Здесь \bar{w} , \bar{u}_1 , \bar{u}_2 - представляют собой проекции соответствующих скоростей на ось капилляра. Так как разность скоростей имеет однородное распределение по радиальной координате, то выражение (3.302) можно переписать в виде:

$$\bar{u}_1 - \bar{u}_2 = -\frac{D_{12}}{c_1 c_2} \frac{\nabla c_1}{L}, \quad (3.304)$$

где L - длина капилляра, Δc_1 - перепад концентрации на нем.

Используя (3.303), на основе (3.304) нетрудно получить следующее выражение для скорости первого компонента:

$$\bar{u}_1 - \bar{u}_2 = \bar{u}_1 + \frac{c_1}{c_2} \bar{u}_1 = \frac{\bar{u}_1}{c_2} = -\frac{D_{12}}{c_1 c_2} \frac{\Delta c_1}{L},$$

или

$$c_1 \bar{u}_1 = -D_{12} \frac{\Delta c_1}{L}. \quad (3.305)$$

Таким образом, в условиях квазистационарного режима смешение газов в системе двух колб для определения коэффициента D_{12} достаточно проводить измерение потока одного компонента и соответствующего перепада концентрации. Однако, если такой подстройки распределения давления под неоднородность концентрации нет, то для определения D_{12} необходимо с высокой точностью регистрировать существующие в системе перепады давления и определять вклад в скорость отдельного компонента, обусловленный Δp .

Другим распространенным методом измерения диффузионных характеристик является **метод диффузионного моста**, схема которого изображена на рис.3.33.

ДИФFUЗИОННЫЙ МОСТ

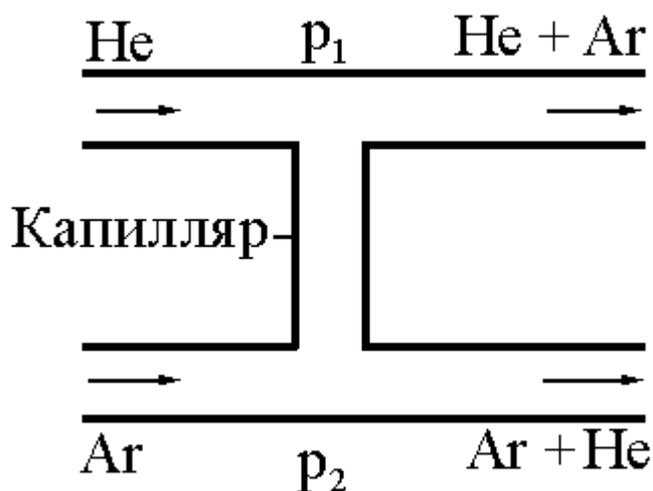


Рис.3.33.

Концы диффузионного капилляра омываются потоками газов, следы их проникают через капилляр на противоположную сторону. Регистрируется содержание примесей в каждом из каналов после прохождения диффузионной ячейки. Результат анализа зависит от перепада давления $\Delta p = p_1 - p_2$, поддерживаемого на концах капилляра. Если разность давлений поддерживается на уровне, возникающем в замкнутой системе, то потоки $\bar{u}_1 c_1 n$ и $\bar{u}_2 c_2 n$ будут равны, и в обоих каналах концентрации примеси будут одинаковыми (при равных потоках до диффузионной ячейки). Коэффициент взаимной диффузии в этом случае можно определять по соотношению (3.305). Однако если поддерживать $\Delta p = 0$, то потоки $\bar{u}_1 c_1 n$ и $\bar{u}_2 c_2 n$ оказываются различными, каждый из потоков характеризуется своим так называемым истинным коэффициентом диффузии, а для определения коэффициента взаимной диффузии необходимо пользоваться соотношением (3.304). Следует отметить, что истинные коэффициенты диффузии невозможно рассчитать в рамках метода Чепмена-Энскога, связанного с идеологией локального равновесия.

Для теоретического описания истинных коэффициентов диффузии или явления диффузионного скольжения необходимо выйти за рамки предположения о локальном равновесии и решать уравнение Больцмана, задавая граничные условия для функции распределения на стенках капилляра. Это связано с тем, что в методе Чепмена-Энскога скорость смеси как единого целого можно определить только после решения уравнения Навье-Стокса

и применения граничных условий для скорости на стенке. Однако строго найти эти условия в рамках этого метода невозможно.

Еще один способ измерения диффузионных характеристик газов связан с возможностями методики регистрации явления **ядерного магнитного резонанса** (ЯМР). Суть метода ЯМР состоит в возможности путем включения импульса радиочастотного поля создавать в образце газа ядерную метку атомов (за счет поворота спинов ядер, благодаря резонансному поглощению энергии поля спиновой системой) и регистрировать метку с помощью измерения суммарного магнитного момента. Диффузия атомов (броуновское движение) является одной из причин релаксации созданного суммарного магнитного момента. Это позволяет, наблюдая за эволюцией магнитного момента, судить о коэффициенте диффузии.

Если такие опыты проводить в однокомпонентном газе, то очевидно, что можно будет устанавливать диффузионные характеристики меченых атомов среди всех остальных, т.е. определять коэффициент самодиффузии. Если же опыты проводить в бинарной смеси газов, то получаются два коэффициента, отвечающие самодиффузии первого и второго компонента в бинарной смеси заданной концентрации. Эти два коэффициента иногда ошибочно отождествляют с истинными коэффициентами диффузии D_1 и D_2 (2.287, 2.288).

На самом деле, экспериментальная ситуация в методе ЯМР отличается от таковой в методе диффузионного моста тем, что в последнем реализуется ∇c по компонентам с существенно различными характеристиками, а в ЯМР-методе идет речь о диффузии в трехкомпонентной смеси: 2 различных немеченых компонента и плюс примесь меченого компонента, причем ∇c по компонентам с существенно различными электронными оболочками и массами атомов равен нулю. Если пренебречь меткой, то в последнем случае газовую смесь можно считать равновесной, чего нельзя утверждать для первого случая.

Таким образом, занимаясь экспериментальным определением диффузионных характеристик или предсказаниями диффузионных скоростей молекул газовых компонентов следует очень внимательно следить за дополнительными условиями, в которых находится газовая смесь, и правильно выбирать основные соотношения, пригодные в рассматриваемой ситуации.

3.4.13.4. Термодиффузионный фактор.

Термодиффузионный фактор вводится в соответствии со следующим соотношением:

$$\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2 = -\frac{D_{12}}{c_1 c_2} \nabla c_1 - D_{12} \alpha_T \frac{1}{T} \nabla T. \quad (3.306)$$

Наиболее простой способ измерения α_T - **метод двух колб**. В этом методе две колбы, соединенные капилляром и поддерживаемые при разных температурах, заполняются бинарной смесью газов. Затем ожидают стационарного распределения концентрации компонентов. В стационарном случае разность скоростей $(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)$ обращается в нуль, поэтому из (3.306) следует:

$$\alpha_T = -\frac{\nabla c_1}{\nabla T} \frac{c_1 c_2}{T}. \quad (3.307)$$

По экспериментальным значениям α_T можно судить о пригодности тех или иных потенциалов взаимодействия молекул друг с другом в силу высокой чувствительности этого коэффициента к виду потенциальной функции.

3.5. Кинетические коэффициенты переноса газов произвольной разреженности в длинных каналах.

3.5.1. Квазиравновесие в элементе длины канала.

В предыдущем разделе было рассмотрено состояние газа в условиях, когда размер газовой системы R много больше длины свободного пробега λ . В этих условиях вся неравновесная газовая система, как правило, может быть разбита на ячейки размером r (так, что $\lambda \ll r \ll R$), в которых за время порядка времени свободного пробега λ/v_i устанавливается квазиравновесное состояние с определенными значениями температуры T , химического потенциала μ_i и средней массовой скорости v_0 . Эти параметры могут зависеть от координат и времени. Для такой ситуации методом Чепмена-Энскога можно из уравнения Больцмана получить гидродинамические уравнения с явными выражениями для кинетических коэффициентов вязкости, теплопроводности, диффузии и термодиффузии.

Однако, представляют интерес и закономерности переноса газов в условиях нарушения соотношения $\lambda \ll R$, т.е. при произвольных числах Кнудсена $\text{Kn} = \lambda/R$. На основе аппарата неравновесной термодинамики нам удалось провести некоторую классификацию задач переноса газа произвольной разреженности и выделить класс сравнительно простых задач переноса в так

называемых длинных каналах, радиус R которых много меньше их длины. Условие $L \gg R$ позволяет весь канал разбить на участки такой длины l , что $R \ll l \ll L$. В силу условия $l \ll L$ на каждом участке равновесие устанавливается гораздо быстрее, чем во всем канале. Если не интересоваться самим процессом установления квазиравновесия газа в элементах канала размером l , то для описания сравнительно медленных процессов выравнивания температуры и плотности газа в трубе можно использовать идею квазиравновесности в элементе длины канала. Особенно хорошо такая идея проходит для описания стационарных процессов переноса.

Идею квазиравновесности в элементе длины канала надо отличать от идеи локального квазиравновесия. Квазиравновесие в элементе длины канала может наблюдаться при произвольном соотношении длины свободного пробега λ и радиуса канала. Температура газа в этом случае подстраивается под температуру стенок канала, т.е. в квазиравновесии будет находиться **гетерогенная** система газ-твердое тело. Локальное же квазиравновесие характеризует только газ.

Квазиравновесное состояние газа в элементах длины канала возле сечения с координатой z характеризуется температурой $T(z)$, совпадающей с распределением температуры стенок канала вдоль его длины, и распределением парциальных плотностей компонентов газовой смеси $n_i(z)$. Так как газ подстраивается под равновесие со стенками канала, то в нулевом приближении скорость каждого компонента равна нулю. Заметим, что при такой постановке задачи E и t не могут зависеть от поперечной координаты канала, в то время как при локальном квазиравновесии имеют дело с T , n_i , $u_0 \neq 0$ как функциями радиус-вектора физического пространства.

Кинетические коэффициенты определяются статистическими характеристиками квазиравновесных подсистем и параметрами межчастичных столкновений, происходящих в этих подсистемах. Поэтому кинетические коэффициенты локальной неравновесной термодинамики η , D_{12} , κ , D_{12}^T зависят как от статистических характеристик n_i , T , так и от параметров столкновений молекул друг с другом: массы частиц m_i и потенциалов их взаимодействия. Кинетические коэффициенты переноса газов в длинных каналах дополнительно могут зависеть от геометрических характеристик элемента длины канала (например, радиуса R) их характеристик столкновений газовых молекул со стенками канала, которые тоже принимают участие в процессах релаксации системы к равновесию.

3.5.2. Постановка задачи о переносе бинарной смеси газов в длинных каналах (метод Черчиньяни).

Рассмотрим стационарный перенос частиц и энергии бинарной смеси газов в круглом канале длиной L и радиусом R при условии $L \gg \lambda$ (λ/R - произвольно). Обычно при этом интересуются потоками частиц и тепла через поперечное сечение канала, в котором считаются заданными относительные производные вдоль канала по температуре и парциальной плотности $\frac{1}{T} \frac{dT}{dz}$ и $\frac{1}{n_k} \frac{dn_k}{dz}$.

Функции распределения газовых частиц по скоростям для рассматриваемой системы должны подчиняться системе стационарных уравнений Больцмана:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{v}_1 \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} &= I_{11} + I_{12} \\ \mathbf{v}_2 \frac{\partial f_2}{\partial \mathbf{r}} &= I_{21} + I_{22} \end{aligned} \right\} \quad (3.308)$$

Здесь I_{kl} - интегралы столкновений частиц k -го сорта с частицами l -го сорта.

В соответствии с предположением о квазиравновесии в элементе длины канала искомые функции распределения будем искать в виде разложения возле максвелловской функции, характеризующей квазиравновесие в элементе длины канала:

$$\begin{aligned} f_k(\mathbf{r}, \mathbf{v}_k) &= \left(\frac{m_k}{2\pi k T(z)} \right)^{\frac{3}{2}} n_k(z) e^{-\frac{m_k \mathbf{v}_k^2}{2kT(z)}} [1 + h_k(\mathbf{v}_k, x, y)] = \\ &= f_{00k} [1 + h_k(\mathbf{v}_k, x, y)]. \end{aligned} \quad (3.309)$$

Здесь в обозначении максвеллиана f_{00k} применяется второй индекс «0», чтобы показать, что средняя скорость $\mathbf{u}_k = 0$, а через x, y обозначены координаты поперечного сечения канала. Функция возмущения $h_k(\mathbf{v}_k, x, y)$ считается в некотором интегральном смысле малой по сравнению с единицей.

Так как температуру и парциальную плотность газа в любом сечении полагаем заданными, то очевидно, что вклад функции возмущения $f_{00k} h_k(\mathbf{v}_k, x, y)$ в температуру и парциальную плотность должен быть нулевым, а вклад в среднюю скорость (в отличие от метода Чепмена-Энскога) - конечным.

Подставляя последнюю функцию (3.309) в систему уравнений Больцмана (3.308), получим:

$$\begin{aligned}
& \nu_{xk} \frac{\partial f_k}{\partial x} + \nu_{yk} \frac{\partial f_k}{\partial y} + \nu_{zk} \frac{\partial f_k}{\partial z} = \nu_{xk} f_{00k} \frac{\partial h_k}{\partial x} + \nu_{yk} f_{00k} \frac{\partial h_k}{\partial y} + \\
& + \nu_{zk} f_{00k} \frac{1}{n_k} \frac{dn_k}{dz} + \nu_{zk} f_{00k} T^{\frac{3}{2}} \left(-\frac{3}{2} \right) T^{-\frac{5}{2}} \frac{dT}{dz} + \nu_{zk} f_{00k} \frac{m_k \nu_k^2}{2kT} \frac{1}{T} \frac{dT}{dz} = \\
& = f_{00k} \left\{ \nu_{xk} \frac{\partial h_k}{\partial x} + \nu_{yk} \frac{\partial h_k}{\partial y} + \nu_{zk} \left[\frac{1}{n_k} \frac{dn_k}{dz} + \left(\frac{m_k \nu_k^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) \frac{1}{T} \frac{dT}{dz} \right] \right\} = \\
& = I_{kk} + I_{kl}
\end{aligned} \tag{3.310}$$

Так как интегралы столкновений обращаются в нуль при подстановке в них максвеллиана, то ясно, что I_{kk} и I_{kl} будут линейными функционалами функций возмущения $h_k(\mathbf{v}_k, x, y)$.

Действительно, интеграл столкновения в соответствии с уравнением Больцмана (3.149) равен

$$I_{kl} = \int \int \int_{\varepsilon \chi \mathbf{v}_l} (f'_k f'_l - f_k f_l) w(\mathbf{g}_{kl}, \chi) \sigma_{kl} \mathbf{g}_{kl} \sin \chi d\chi d\varepsilon d\mathbf{v}_l. \tag{3.311}$$

Подставляя в (3.311) функцию распределения в виде (3.309) и пренебрегая членами, пропорциональными $h_k h_l$, нетрудно получить, что

$$\begin{aligned}
I_{kl} &= \int \int \int_{\varepsilon \chi \mathbf{v}_l} f_{00k} (h'_k + h'_l - h_k - h_l) w(\mathbf{g}_{kl}, \chi) \sigma_{kl} \mathbf{g}_{kl} \sin \chi d\chi d\varepsilon d\mathbf{v}_l = \\
&= f_{00k} [I_{kl}^{(1)} + h_k I_{kl}^{(2)}].
\end{aligned} \tag{3.312}$$

Здесь использован тот факт, что $f'_{00k} f'_{00l} = f_{00k} f_{00l}$ в силу закона сохранения энергии частиц, участвующих в парном столкновении, а также применены следующие обозначения:

$$\begin{aligned}
I_{kl}^{(2)} &= \int \int \int_{\varepsilon \chi \mathbf{v}_l} f_{00l} w(\mathbf{g}_{kl}, \chi) \sigma_{kl} \mathbf{g}_{kl} \sin \chi d\chi d\varepsilon d\mathbf{v}_l, \\
I_{kl}^{(1)} &= \int \int \int_{\varepsilon \chi \mathbf{v}_l} f_{00l} (h'_k + h'_l - h_l) w(\mathbf{g}_{kl}, \chi) \sigma_{kl} \mathbf{g}_{kl} \sin \chi d\chi d\varepsilon d\mathbf{v}_l.
\end{aligned}$$

Подставляя (3.312) в уравнение (3.310), получим систему неоднородных интегро-дифференциальных уравнений для функции возмущения $h_k(\mathbf{v}_k, x, y)$ и $h_l(\mathbf{v}_l, x, y)$:

$$v_{xk} \frac{\partial h_k}{\partial x} + v_{yk} \frac{\partial h_k}{\partial y} + v_{zk} \left[\frac{1}{n_k} \frac{dn_k}{dz} + \left(\frac{m_k v_k^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) \frac{1}{T} \frac{dT}{dz} \right] = \quad (3.313)$$

$$= I_{kl}^{(1)} - h_k I_{kl}^{(2)} + I_{kk}^{(1)} - h_k I_{kk}^{(2)}.$$

В этом уравнении в качестве неоднородных членов, вызывающих отклонение функции возмущения от нулевого значения (характерного для состояния равновесия), выступают относительные производные от температуры и парциальной плотности по координате z вдоль канала. Эти производные играют роль термодинамических сил, вызывающих потоки частиц и энергии через сечение канала.

В отличие от метода Чепмена-Энскога, уравнение (3.313) для функции возмущения содержит дифференциальный оператор в плоскости поперечного сечения и поэтому нуждается в постановке граничных условий на боковой поверхности канала. Так как h независит от z , то это снимает необходимость задания граничных условий на концах канала. В общем случае для постановки граничных условий необходимо использовать функции (ядра) рассеяния газовых молекул на поверхности. Однако отражение молекул твердыми телами, как правило, слабо отличается от полностью диффузного, при котором функция распределения летящих от стенки молекул является максвеллианом, и, следовательно,

$$h_k(\mathbf{v}_k, (x, y)_{\text{гр}}) = 0 \quad \text{для} \quad \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{n} > 0, \quad (3.314)$$

где \mathbf{n} - вектор внешней нормали к стенке, а $(x, y)_{\text{гр}}$ - координаты на поверхности трубы.

Решение уравнения (3.313) с граничными условиями (3.314) обычно проводят **методом интегрирования вдоль характеристик**, или, другими словами, путем интегрирования вдоль траектории движения частиц.

Для того, чтобы лучше понять суть этой операции, вспомним физический вывод уравнения Больцмана. При этом выводе рассматривался баланс частиц в элементе объема, движущемся со скоростью этих частиц. Изменение числа молекул по мере их движения по траектории обусловлено приходом и уходом частиц в результате их рассеяния друг на друге, что учитывается интегралом столкновений. При этом баланс числа молекул рассматривался на бесконечно малом расстоянии вдоль траектории. От этого расстояния легко перейти к рассмотрению баланса на конечном отрезке траектории путем интегрирования по нему при фиксированном значении скорости.

ИНТЕГРИРОВАНИЕ ВДОЛЬ ТРАЕКТОРИИ

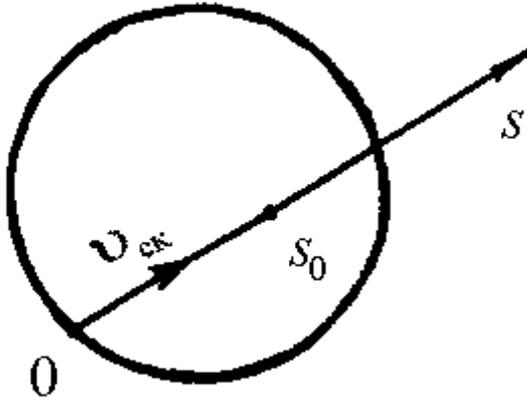


Рис.3.34.

Проведем такое интегрирование уравнения (3.313). Это уравнение более простое по сравнению с уравнением Больцмана (3.308). В силу независимости функции возмущения h от координаты z мы фактически имеем дело с двумерной производной от h по проекции траектории на плоскость сечения канала. Для удобства введем вспомогательную двумерную систему координат в плоскости сечения канала так, чтобы одна из осей (ось s) совпадала с направлением рассматриваемой двумерной скорости $\mathbf{v}_c(v_x, v_y)$ (см. рис.3.34). Тогда скалярное произведение

$$\mathbf{v}_{ck} \nabla_c h_k = v_{xk} \frac{\partial h_k}{\partial x} + v_{yk} \frac{\partial h_k}{\partial y} = v_{ck} \frac{\partial h_k}{\partial s}. \quad (3.315)$$

В этой вспомогательной системе координат уравнение (3.313) становится обыкновенным дифференциальным уравнением (а не уравнением в частных производных):

$$\begin{aligned} v_{ck} \frac{\partial h_k}{\partial s} + h_k (I_{kl}^{(2)} + I_{kk}^{(2)}) = \\ = I_{kl}^{(1)} + I_{kk}^{(1)} - v_{zk} \left[\frac{1}{n_k} \frac{dn_k}{dz} + \left(\frac{m_k v_k^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) \frac{1}{T} \frac{dT}{dz} \right]. \end{aligned} \quad (3.316)$$

Общее решение однородного уравнения (левой части (3.316)):

$$h_k = A e^{-\frac{I_{kl}^{(2)} + I_{kk}^{(2)}}{v_{ck}} s}. \quad (3.317)$$

Общее решение неоднородного уравнения (3.316) найдем методом вариаций произвольной постоянной $A = A(s)$. Подставляя (3.317) в уравнение (3.316), получим:

$$\begin{aligned} v_{ck} A e^{-\frac{I_{kl}^{(2)} + I_{kk}^{(2)}}{v_{ck}} s} \left(-\frac{I_{kl}^{(2)} + I_{kk}^{(2)}}{v_{ck}} \right) + v_{ck} e^{-\frac{I_{kl}^{(2)} + I_{kk}^{(2)}}{v_{ck}} s} \frac{dA}{ds} + \\ + A \left(I_{kl}^{(2)} + I_{kk}^{(2)} \right) e^{-\frac{I_{kl}^{(2)} + I_{kk}^{(2)}}{v_{ck}} s} = \Lambda(s). \end{aligned} \quad (3.318)$$

где $\Lambda(s)$ - правая часть уравнения (3.316) (свободный член этого уравнения).

Решение уравнения (3.318) относительно искомого функции $A(s)$ имеет вид:

$$A(s) = A(0) + \int_0^s \frac{\Lambda(s')}{v_{ck}} e^{-\frac{I_{kl}^{(2)} + I_{kk}^{(2)}}{v_{ck}} s'} ds'.$$

Таким образом, общее решение неоднородного уравнения (3.316) можно представить в виде:

$$h_k(s) = \int_0^s \frac{\Lambda}{v_{ck}} e^{-\frac{I_{kl}^{(2)} + I_{kk}^{(2)}}{v_{ck}} (s-s')} ds' + h_k(0) e^{-\frac{I_{kl}^{(2)} + I_{kk}^{(2)}}{v_{ck}} s}. \quad (3.319)$$

Здесь учтено, что в соответствии с (3.317) $h_k(0) = A(0)$ при $s = 0$.

Если отражение на стенке канала является полностью диффузным, то $h_k(0) = 0$, и уравнение (3.319) можно переписать следующим образом:

$$\begin{aligned} h_k(0) = \frac{1}{v_{ck}} \int_0^s \left[I_{kl}^{(1)}(h_k, h_l) + I_{kk}^{(1)}(h_k) \right] e^{-\frac{I_{kl}^{(2)} + I_{kk}^{(2)}}{v_{ck}} (s-s')} ds' - \\ - \frac{v_{zk}}{v_{ck}} \int_0^s \left[\frac{1}{n_k} \frac{dn_k}{dz} + \left(\frac{mv_k^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) \frac{1}{T} \frac{dT}{dz} \right] e^{-\frac{I_{kl}^{(2)} + I_{kk}^{(2)}}{v_{ck}} (s-s')} ds'. \end{aligned} \quad (3.320)$$

Система уравнений (3.320) является системой неоднородных интегральных уравнений, которая имеет нулевое решение в случае обращения в нуль термодинамических сил dn_k/dz и dT/dz , величиной которых определяется

свободный член (3.320). Обозначим через $h_k^T(r, \theta, v_{ck}) \frac{1}{T} dT/dz$,

$h_k^{n_k}(r, \theta, v_{ck}) \frac{1}{n_k} dn_k/dz$ решения (3.320), получаемые в случае, когда

обращаются в нуль все термодинамические силы, кроме одной, указываемой в верхнем индексе h_k . Так как уравнение (3.320) является линейным, то его решение при одновременном воздействии всех сил будет суперпозицией упомянутых выше решений:

$$h_k(r, \theta, v_{ck}) = h_k^T \frac{1}{T} \frac{dT}{dz} + h_k^{n_k} \frac{1}{n_k} \frac{dn_k}{dz} + h_k^{n_l} \frac{1}{n_l} \frac{dn_l}{dz}. \quad (3.321)$$

Здесь через r и θ обозначены полярные координаты в плоскостном сечении канала.

Путем умножения уравнения (3.321) на молекулярные признаки

$$v_{zk} f_{00k}, \quad (v_{zk} - u_{zk}) \frac{m_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{u}_k)^2}{2} f_{00k}$$

и последующего интегрирования в пространстве скоростей и посечению канала в соответствии с определениями средней скорости (3.84) и плотности потока тепла (3.89) нетрудно получить феноменологические уравнения для потоков числа частиц, компонентов и потока тепла в канале:

$$\left\{ \begin{array}{l}
I_q = \sum_k \int_0^R 2\pi r dr \int d\mathbf{v}_k h_k f_{00k} (\mathbf{v}_{zk} - \mathbf{u}_{zk}) \frac{m_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{u}_k)^2}{2} = \\
= -L_{q1} \frac{1}{kT^2} \frac{dT}{dz} - L_{q1} \frac{1}{n_1} \frac{dn_1}{dz} - L_{q2} \frac{1}{n_2} \frac{dn_2}{dz}, \\
I_1 = \int_0^R 2\pi r dr \int d\mathbf{v}_1 h_1 f_{001} v_{z1} = -L_{1q} \frac{1}{kT^2} \frac{dT}{dz} - L_{11} \frac{1}{n_1} \frac{dn_1}{dz} - \\
- L_{12} \frac{1}{n_2} \frac{dn_2}{dz}, \\
I_2 = \int_0^R 2\pi r dr \int d\mathbf{v}_2 h_2 f_{002} v_{z2} = -L_{2q} \frac{1}{kT^2} \frac{dT}{dz} - L_{21} \frac{1}{n_1} \frac{dn_1}{dz} - \\
- L_{12} \frac{1}{n_2} \frac{dn_2}{dz}.
\end{array} \right. \quad (3.322)$$

При этом кинетические коэффициенты представляют собой интегралы типа:

$$L_{11} = - \int_0^R 2\pi r dr \int d\mathbf{v}_1 h_1 n_1 f_{001} v_{z1} \quad (3.323)$$

и т.д.

Заметим, что система феноменологических соотношений (3.322) полностью совпадает с системой (2.286), полученной методами неравновесной термодинамики. Феноменологические соотношения можно переформулировать, выбрав в качестве термодинамических сил величины

$$X_q = - \frac{1}{kT^2} \frac{dT}{dz}, \quad X_p = - \frac{1}{kT} \frac{dp}{dz}, \quad X_D = - \frac{p}{kT} \frac{dc_1}{dz}. \quad (3.324)$$

Этим силам будут соответствовать потоки, которые легко получить на основе (3.322):

$$I_q, I_p = \frac{I_1 + I_2}{n} = \pi R^2 (\bar{u}_1 c_1 + \bar{u}_2 c_2); \quad I_D = \frac{I_1}{n_1} - \frac{I_2}{n_2} = \pi R^2 (\bar{u}_1 - \bar{u}_2). \quad (3.325)$$

Феноменологические выражения для этих потоков (2.292) были выписаны в макролокальной неравновесной термодинамике. Там же приводятся соотношения для кинетических коэффициентов системы (3.322) и коэффициентов, соответствующих термодинамическим силам (3.324).

Таким образом, для вычисления кинетических коэффициентов необходимо находить решение системы (3.320), которая представляет собой систему интегральных уравнений в пространстве скорости. Это слишком сложная

задача даже для численных методов, реализуемых на современных мощных ЭВМ. Однако сравнительно простое решение этой задачи может быть получено для случая, когда функционалы $I_{kl}^{(1)}$ от функций возмущения h_k могут быть выражены через первые моменты (интегралы в пространстве скорости) от этих функций. После интегрирования в пространстве скорости уравнения (3.320) будут представлять собой систему уравнений для плотности потока тепла $\mathbf{J}_q(r)$ и средних скоростей компонентов $\mathbf{u}_k(r)$. В этом случае отпадает необходимость поиска функции возмущения $h_k(r, \mathbf{v}_{ck})$.

Возможность такого упрощения возникает при замене уравнения Больцмана на так называемые модельные кинетические уравнения, которые рассмотрим в следующем разделе.

3.5.3. Модельные уравнения Больцмана для бинарной смеси газов.

Рассмотрим физический вывод таких уравнений. В неравновесной бинарной газовой смеси выделим частицы сорта k , расположенные в элементе объема dr и возле точки с радиус-вектором \mathbf{r} и обладающие скоростью в интервале $d\mathbf{v}_k$ возле скорости \mathbf{v}_k . Такие частицы за время dt переместятся из точки M с радиус-вектором \mathbf{r} в точку M' с радиус-вектором $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{v}_k dt$ (см. рис. 3.35).

ПЕРЕМЕЩЕНИЕ ЧАСТИЦ, ОБЛАДАЮЩИХ СКОРОСТЬЮ \mathbf{v}_k .

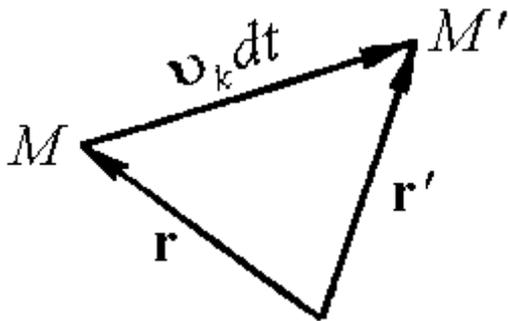


Рис. 3.35.

Разность числа выделенных частиц в элементах объема возле точек M и M' может быть выражена, с одной стороны, через полную производную от функции распределения по времени, а, с другой стороны, через результирующее изменение этого числа за счет прихода и ухода частиц при столкновениях:

$$\frac{df_k}{dt} = \frac{\partial f_k}{\partial t} + \mathbf{v}_k \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{r}} = N_{kk}^n + N_{kl}^n - N_{kk}^y - N_{kl}^y. \quad (3.326)$$

Здесь через $N_{kl}^{n,y}$ - обозначено число ежесекундных приходов (илиуходов) частиц сорта k в заданные единичные интервалы (иззаданных единичных интервалов) скоростей и физического пространства за счет столкновений частиц k -того и l -тогокомпонентов.

Для упрощенного подсчета числа уходов введем вероятность V_{kl} для молекул сорта k , имеющих скорость v_k , столкнуться заединицу времени с молекулами сорта l . В общем случае такаявероятность зависит как от скорости v_k , так и от функциираспределения частиц l -го компонента. Однако для упрощениячасто пренебрегают этими зависимостями и считают V_{kl} зависящейтолько от плотности l -го компонента, температуры газа ихарактеристик столкновения молекул.

Тогда число ежесекундных уходов частиц k -того компонентаиз единичных интервалов скорости и физического пространства засчет столкновений с молекулами сорта k и сорта l , соответственно, можно представить в следующем виде:

$$N_{kk}^y = f_k v_{kk}, \quad N_{kl}^y = f_k v_{kl}. \quad (3.327)$$

Приход частиц в число рассматриваемых обусловленстолкновениями молекул самых разных скоростей. Общее числостолкновений молекул сорта k с молекулами сорта l в единицеобъема в единицу времени запишется так:

$$\int_{v_k} v_{kl} f_k(v_k) dv_k = n_k v_{kl}. \quad (3.328)$$

Определенная часть этих столкновений после акта рассеяниачастиц сорта k будет давать вклад в приход в единичныйинтервал скорости возле скорости v_k . В общем случае числочастиц, приходящих в заданный интервал скорости возле v_k врезультате рассеяния, определяется интегралом столкновенийБольцмана сложной структуры. Причем распределение частиц послестолкновения является функционалом функций распределениячастиц, вступающих во взаимодействие. Для упрощения расчетовбыло предложено пренебречь этой функциональной зависимостью исчитать, что распределение частиц, приходящих в избранныйинтервал скоростей определяется локальномаксвелловскойфункцией. Это означает **полную хаотизацию (максвеллизацию)распределения частиц за одно столкновение.**

Следовательно, если число столкновений $n_k v_{kl}$ умножить на вероятность молекулам сорта k иметь скорость в единичном интервале возле скорости \mathbf{v}_k

$$\frac{1}{n_k} f_{0kl} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_k(\mathbf{v}_k - \mathbf{u}_{kl})^2}{2kT}},$$

то получим искомое число приходов (в единичный интервал скорости в единице объема за единицу времени):

$$N_{kl}^n = f_{0kl} v_{kl}, \quad N_{kk}^n = f_{0kk} v_{kk}. \quad (3.329)$$

Таким образом, с учетом (3.327, 3.329) система уравнений Больцмана (3.326) примет следующий вид:

$$\frac{\partial f_k}{\partial t} + \mathbf{v}_k \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{r}} = v_{kk} (f_{0kk} - f_k) + v_{kl} (f_{0kl} - f_k). \quad (3.330)$$

Уравнения типа (3.330) носят название модельных (релаксационных) уравнений Больцмана. Нередко их называют моделью БГК в честь авторов (Бхатнагар, Гросс и Крук), которые впервые в 1954 г. предложили данную аппроксимацию. Параметры модели v_{kk} , v_{kl} и среднюю скорость молекул k -го компонента, приходящих в заданный интервал возле скорости \mathbf{v}_k после столкновения с молекулами l -го компонента \mathbf{u}_{kl} , принято определять из условия совпадения моментов истинного и модельного интегралов столкновений. В результате такого сравнения было найдено, что:

$$v_k = v_{kk} + v_{kl} = \frac{p_k}{\eta_k}; \quad \delta_u v_{kl} = \frac{kTc_l}{\mu_{kl} D_{kl}}; \quad \mathbf{u}_{kl} = \mathbf{u}_k + \delta_u \frac{m_l}{m_0} (\mathbf{u}_l - \mathbf{u}_k). \quad (3.331)$$

Здесь η_k , p_k - парциальные вязкость и давление.

Следует отметить, что модельные уравнения (3.330) сохраняют все основные свойства уравнения Больцмана:

- 1) Если искомые функции распределения являются локально-максвелловскими и диффузионный поток равен нулю ($(\mathbf{u}_l - \mathbf{u}_k) = 0$), то столкновительный член (3.330) обращается в нуль.
- 2) Выполняются законы сохранения массы, энергии, импульса.
- 3) На основе (3.330) может быть доказана H-теорема Больцмана.

3.5.4. Интегрально-моментный метод решения модельных уравнений.

Систему уравнений (3.330) будем решать методом перехода к интегральному уравнению для функции возмущения путем проведения интегрирования вдоль

характеристик. Эта процедура аналогична приведенной в разделе 3.5.2. Поэтому нам можно воспользоваться уравнением (3.320), предварительно установив соответствие обозначений. Для этого рассмотрим аналог интеграла столкновений в модельных уравнениях:

$$\begin{aligned} I_{kl} &\rightarrow v_{kl}(f_{0kl} - f_k) = \\ &= v_{kl} n_k \left(\frac{m_k}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left[e^{-\frac{m_k(\mathbf{v}_k - \mathbf{u}_{kl})^2}{2kT}} - e^{-\frac{m_k v_k^2}{2kT}} (1 + h_k(\mathbf{v}_k, x, y)) \right]. \end{aligned} \quad (3.332)$$

Учтем, что ввиду слабого возмущения равновесного состояния $u_{kl} / \left(\frac{2kT}{m_k} \right)^{1/2} \ll 1$, тогда

$$e^{-\frac{m_k(\mathbf{v}_k - \mathbf{u}_{kl})^2}{2kT}} = e^{-\frac{m_k v_k^2}{2kT}} e^{\frac{m_k \mathbf{v}_k \mathbf{u}_{kl}}{kT}} = e^{-\frac{m_k v_k^2}{2kT}} \left(1 + \frac{m_k \mathbf{v}_k \mathbf{u}_{kl}}{kT} \right). \quad (3.333)$$

Подставляя (3.333) в (3.332), получим:

$$v_{kl}(f_{0kl} - f_k) = v_{kl} f_{00k} \left(\frac{m_k \mathbf{v}_k \mathbf{u}_{kl}}{kT} - h_k(\mathbf{v}_k, x, y) \right). \quad (3.334)$$

Сравнивая выражения для истинного (3.312) и модельного (3.334) интегралов столкновений, нетрудно увидеть следующее соответствие обозначений:

$$I_{kl}^{(2)} = v_{kl}; \quad I_{kl}^{(1)} = v_{kl} \frac{m_k \mathbf{v}_k \mathbf{u}_{kl}}{kT}. \quad (3.335)$$

Подставляя эти выражения в уравнение (3.320), в изотермическом случае получим:

$$h_k(s, \mathbf{v}_k) = \frac{1}{v_{ck}} \int_0^s \left\{ [v_{kl} \mathbf{u}_{kl}(s') + v_{kk} \mathbf{u}_k(s')] \frac{m_k \mathbf{v}_k}{kT} - v_{zk} \frac{1}{n_k} \frac{dn_k}{dz} \right\} e^{-\frac{v_{kl} + v_{kk}}{v_{ck}}(s-s')} ds'. \quad (3.336)$$

В свободномолекулярном режиме ($v_{kl}, v_{kk} \rightarrow 0$)

$$h_k(s, \mathbf{v}_k) = \frac{v_{zk}}{v_{ck}} s \frac{1}{n_k} \frac{dn_k}{dz}. \quad (3.337)$$

Здесь $s v_{zk} / v_{ck}$ - длина пути от точки старта частиц на стенке (x_w, y_w, z_w) до точки наблюдения (x, y, z), s - проекция этого пути на плоскость поперечного сечения канала.

Выражение (3.337) представляет собой редкий случай строгого аналитического результата для неравновесной функции распределения.

СИСТЕМЫ КООРДИНАТ В СЕЧЕНИИ КАНАЛА

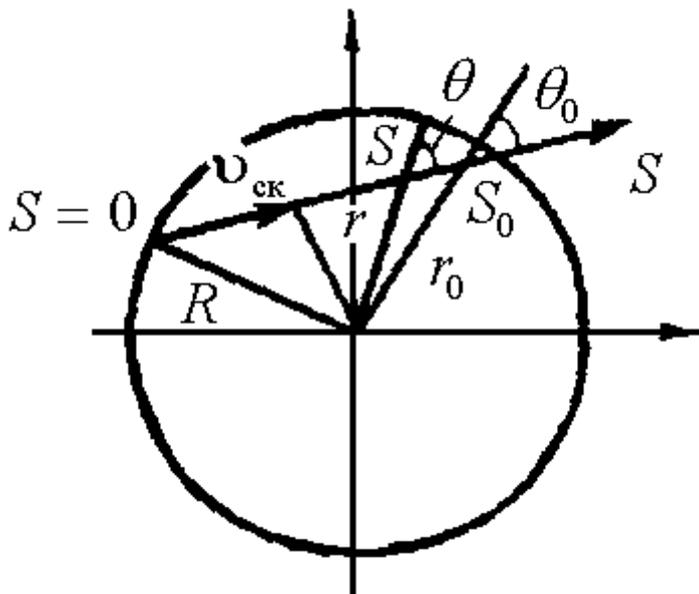


Рис.3.36.

Следует обратить внимание на то, что в правой части уравнения (3.336), в отличие от (3.320), не содержится функций возмущения в явном виде. Это позволяет перейти к интегральным уравнениям для моментов функции распределения, в данном случае, для скоростей компонентов. Воспользуемся определением средней скорости k -того компонента:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_k(r) &= \frac{1}{n_k} \int \mathbf{v}_k f_k d\mathbf{v}_k = \frac{1}{n_k} \int \mathbf{v}_k f_{0k} h_k d\mathbf{v}_k = \\ &= \frac{1}{n_k} \iiint v_{zk} f_{0k} h_k(r, \theta, v_{ck}) v_{ck} dv_{ck} d\theta dv_{zk}. \end{aligned} \quad (3.338)$$

Здесь в пространстве скорости использована цилиндрическая система координат (v_{ck}, θ, v_{zk}) , а для координат в плоскости поперечного сечения канала применили полярную систему координат (r, φ) , причем в силу аксиальной симметрии задачи функция возмущения и средняя скорость не должны зависеть от угла φ (см. рис.3.36). Для того, чтобы в левой части

уравнения(3.336) получить среднюю скорость, умножим (3.336) на $v_{zk} f_{0k} d\mathbf{v}_k$ и проинтегрируем по всем скоростям:

$$u_{kz}(r) = \int d\mathbf{v}_{ck} e^{-\frac{m_k v_{ck}^2}{2kT}} \frac{1}{v_{ck}} \int_0^s \left\{ [v_{kl} u_{klz}(r') + v_{kk} u_{kz}(r')] \frac{m_k}{kT} - \frac{1}{n_k} \frac{dn_k}{dz} \right\} \times \\ \times e^{-\frac{v_{kl} + v_{kk}}{v_{ck}}(s-s')} ds' \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{v}_{zk} v_{zk}^2 e^{-\frac{m_k v_{zk}^2}{2kT}} \left(\frac{m_k}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

После интегрирования по v_{zk} с учетом равенства $d\mathbf{v}_{ck} = v_{ck} dv_{ck} d\theta$, получаем замкнутую систему взаимосвязанных интегральных уравнений для скоростей компонентов:

$$u_{kz}(r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} dv_{ck} e^{-\frac{m_k v_{ck}^2}{2kT}} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^s \left\{ [v_{kl} \mathbf{u}_{klz}(r') + v_{kk} \mathbf{u}_{kz}(r')] \frac{m_k}{2kT} - \frac{1}{n_k} \frac{dn_k}{dz} \right\} \times \\ \times e^{-\frac{v_{kl} + v_{kk}}{v_{ck}}(s-s')} ds'. \quad (3.339)$$

При интегрировании по θ и s' необходимо учесть, что $s = s(r, q)$, а $r' = r'(s', r, \theta)$. Эти функции в явном виде можно получить, рассмотрев геометрические проекции траектории движения молекул в круглом канале на плоскость перпендикулярного сечения (см. рис.3.36).

Расстояние в плоскости сечения от точки старта $s = 0$ до точки наблюдения s состоит из двух отрезков, которые легко найти на основе рисунка:

$$s(r, \theta) = r \cos \theta + \sqrt{R^2 - r^2 \sin^2 \theta}, \quad (3.340)$$

и аналогично:

$$s'(r', r, \theta', \theta) = r' \cos \theta' + \sqrt{R^2 - r'^2 \sin^2 \theta'}. \quad (3.341)$$

Чтобы найти $r'(s', r, \theta)$, рассмотрим треугольник со сторонами R , r' , s' и углом θ' . По теореме косинусов имеем:

$$R^2 = s'^2 + r'^2 - 2s'r' \cos \theta'. \quad (3.342)$$

Подставляя $r' \cos \theta'$ из (3.341) в выражение (3.342), получим:

$$r'^2 = R^2 + s'^2 - 2s' \sqrt{R^2 - r'^2 \sin^2 \theta'}. \quad (3.343)$$

Рассмотрим роль множителя $\exp\left[-\frac{v_{kl} + v_{kk}}{v_{ck}}(s - s')\right]$ в уравнении (3.339).

Показатель имеет порядок $Rv_k/v_t \approx R/\lambda$, т.е. порядок обратного числа

Кнудсена. Множитель $\exp\left[-\frac{v_{kl} + v_{kk}}{v_{ck}}(s - s')\right]$ представляет собой

вероятность молекул пройти путь $(s - s')$ без столкновений. Если $\text{Kn} \rightarrow \infty$, то эта вероятность стремится к единице, и молекула проходит путь от стенки

к стенке без столкновений. При $\text{Kn} \ll 1$ множитель $\exp\left[-\frac{v_{kl} + v_{kk}}{v_{ck}}(s - s')\right]$

отличен от нуля только на расстоянии от точки наблюдения $(s - s')$ порядка нескольких длин свободного пробега.

В свободномолекулярном пределе система уравнений (3.339) расцепляется и перестает быть интегральной:

$$u_{kz}(r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty dv_{ck} e^{-\frac{m_k v_{ck}^2}{2kT}} \int_0^{2\pi} d\theta \sqrt{R^2 - r^2 \sin^2 \theta} \frac{1}{n_k} \frac{dn_k}{dz}. \quad (3.344)$$

Это означает, что движение компонентов в канале будет происходить независимо друг от друга. Производя интегрирование в (3.344), легко получить:

$$\begin{aligned} u_{kz}(r) &= \frac{1}{2\pi} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2kT}{m_k}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{2\pi} d\theta \sqrt{R^2 - r^2 \sin^2 \theta} \frac{1}{n_k} \frac{dn_k}{dz} = \\ &= \frac{v_{tk}}{8} 4R \int_0^{\pi/2} \sqrt{1 - \frac{r^2}{R^2} \sin^2 \theta} d\theta \frac{1}{n_k} \frac{dn_k}{dz} = \frac{v_{tk}}{2} \frac{1}{n_k} \frac{dn_k}{dz} R E(r/R). \end{aligned} \quad (3.345)$$

Здесь $E(r/R)$ - полный эллиптический интеграл. На основе (3.345) нетрудно

вычислить расход G_k через канал:

$$G_k = \int_0^R n_k u_{kz}(r) 2\pi r dr = \frac{v_{tk}}{2} \frac{dn_k}{dz} R \int_0^R 2\pi r E(r/R) dr = \frac{2}{3} R v_{tk} \pi R^2 \frac{dn_k}{dz}. \quad (3.346)$$

Это известная формула Кнудсена для расхода газа в свободномолекулярном режиме.

Для того, чтобы найти средние скорости компонентов при произвольных числах Кнудсена, необходимо решить систему интегральных уравнений

(3.339). Если требуется знать зависимость средней скорости $u_{kz}(r)$ от координат сечения (профиль скорости), то задачу решают численно, разбивая область определения $(0 \div R)$ радиальной координаты r на достаточно большое число шагов, причем внутри каждого j -го шага u_{kz}^j считается постоянной. В этом случае, после проведения интегрирования на каждом шаге, уравнение (3.339) сведется к системе алгебраических уравнений для значений u_{kz}^j .

Если исследователю требуется знать только значения расходов, т.е. интегралов от $u_{kz}(r)$ по сечению, то обычно применяют **вариационные методы**.

Суть вариационных методов рассмотрим на примере **метода Бубнова-Галеркина**. В этом случае неизвестная функция $u_{kz}(r)$ аппроксимируется какой-либо простой пробной функцией - как правило, степенным рядом с ограниченным числом членов. Основная трудность такого подхода состоит в удачном подборе этой пробной функции. В данной задаче, ориентируясь на известную формулу Пуазейля для вязкого режима течения, используют в качестве пробной функции параболический профиль $u_{kz}(r) = A_k r^2 + B_k$. Затем подставляют пробную функцию в уравнение, предварительно умножая на 1 и r^2 , интегрируют по сечению. В результате получается система алгебраических уравнений для констант A_k и B_k , которая разрешается, и по найденным A_k , B_k находят усредненную по сечению скорость каждого компонента, как функцию числа Кнудсена и других характеристик смеси. Процедура эта слишком громоздкая, чтобы приводить ее здесь в подробностях. Рассмотрим только результаты таких расчетов.

3.5.5. Кинетические коэффициенты изотермического движения бинарной смеси газов в каналах.

Если длина канала L много больше его радиуса R , то канал можно мысленно разбить на достаточно малые части длиной $l (L \gg l \gg R)$, в которых сравнительно быстро устанавливается равновесие газа со стенками канала. В этом случае феноменологические соотношения для потоков можно записать для любого заданного сечения канала. Кинетические коэффициенты в этих соотношениях будут функциями характеристик системы в рассматриваемом сечении, а термодинамические силы выражаются через производные от температуры, давления и концентрации по координате z (а не через конечные разности).

Рассмотрим феноменологические уравнения изотермического движения бинарной смеси газов в длинных каналах, соответствующие макролокальной неравновесной термодинамике (2.292):

$$I_p = \frac{I_1 + I_2}{n} = \pi R^2 (\bar{u}_1 c_1 + \bar{u}_2 c_2) = -L_{pp} \frac{1}{kT} \frac{dp}{dz} - L_{pD} \frac{p}{kT} \frac{dc_1}{dz}, \quad (3.347)$$

$$I_D = \frac{I_1}{n_1} - \frac{I_2}{n_2} = \pi R^2 (\bar{u}_1 - \bar{u}_2) = -L_{Dp} \frac{1}{kT} \frac{dp}{dz} - L_{DD} \frac{p}{kT} \frac{dc_1}{dz}. \quad (3.348)$$

В свободномолекулярном режиме ($\text{Kn} \rightarrow \infty$) как прямыми расчетами из решения интегральных уравнений (3.339) методом Бубнова-Галеркина, так и путем применения формул Кнудсена для компонентов получаются следующие выражения кинетических коэффициентов в (3.347, 3.348):

$$L_{pp}^{\text{Kn}} = \frac{2}{3} \frac{\pi R^3 kT}{p} \left(c_1 v_{t1} \frac{2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1} + c_2 v_{t2} \frac{2 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2} \right), \quad (3.349)$$

$$L_{DD}^{\text{Kn}} = \frac{2}{3} \frac{\pi R^3 kT}{p} \left(\frac{v_{t1}}{c_1} \frac{2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1} + \frac{v_{t2}}{c_2} \frac{2 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2} \right), \quad (3.350)$$

$$L_{Dp}^{\text{Kn}} = \frac{2}{3} \frac{\pi R^3 kT}{p} \left(v_{t1} \frac{2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1} + v_{t2} \frac{2 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2} \right). \quad (3.351)$$

Здесь $v_{tk} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_k}}$ - тепловая скорость молекул k -го компонента, ε_k - доля

диффузного отражения частиц k -го компонента от поверхности. Если

использовать термодинамические силы вида $\frac{1}{n_k} \frac{dn_k}{dz}$ (см. (3.322)), то при

$\text{Kn} \rightarrow \infty$ перекрестные коэффициенты $L_{12} = L_{21}$ зануляются, отражая тот факт,

что компоненты движутся в канале независимо друг от друга.

При малых числах Кнудсена (вязкий режим) кинетические коэффициенты представимы в виде степенного ряда по Kn , в котором ограничимся двумя первыми членами разложения:

$$L_{pp}^{\text{B}} = \frac{\pi R^4 kT}{8\eta} (1 + 4\sigma_\eta \text{Kn}), \quad (3.352)$$

$$L_{DD}^{\text{B}} = \frac{\pi R^2 kT D_{12}}{c_1 c_2 p} (1 - 4\sigma_D \text{Kn}), \quad (3.353)$$

$$L_{pD}^B = \frac{\pi R^2 k T D_{12} \sigma_{12}^B}{p} (1 + 4 \sigma_\alpha \text{Kn}). \quad (3.354)$$

Коэффициенты σ_η , σ_D , σ_α характеризуют так называемый **режим соскользанием**, когда кинетические коэффициенты отклоняются от своих предельно вязких значений при постепенном разрежении газовой смеси. Вторые члены этих разложений позволяют использовать формулы (3.352 - 3.354) для числа $\text{Kn} < 0.1$, их роль велика в диапазоне чисел Kn ($0.1 \div 0.01$). Эти коэффициенты носят название вязкого скольжения (σ_η), скольжения взаимной диффузии (σ_D) и скольжения бародиффузии (σ_α). Заметим, что коэффициент описывающий взаимную диффузию (3.353) пропорционален коэффициенту D_{12} , который вводится в локальном подходе к описанию смешения газов:

$$\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2 = -\frac{1}{c_1 c_2} D_{12} \nabla c_1. \quad (3.355)$$

Выражение (3.348) записано для средних по сечению скоростей компонентов и при подстановке в него (3.353) при $\text{Kn} = 0$ дает:

$$\bar{u}_1 - \bar{u}_2 = -\frac{1}{c_1 c_2} D_{12} \frac{dc_1}{dz}. \quad (3.356)$$

Совпадение выражений (3.355) и (3.356) говорит о плоском профиле разности скоростей $u_{1z}(r) - u_{2z}(r) \neq f(r)$, а также о том, что применение модельных уравнений с параметрами (3.331) вместо истинной системы уравнений Больцмана и использование приближенного метода решения интегральных уравнений (3.339) не привело к ошибкам в описании взаимной диффузии. Это решение подтверждает, что взаимная диффузия определяется только частотой перекрестных столкновений ν_{12} (см. (3.331)).

Анализируя выражение для коэффициента L_{pp}^B , нетрудно видеть, что оно соответствует известной формуле Пуазейля для вязкого течения газов со

скольжением, причем выражение для вязкости смеси совпадает с выражением, полученным методом Чепмена-Энскога (см. (3.331)).

При рассмотрении перекрестных коэффициентов L_{pD} и L_{Dp} удобно иметь дело с безразмерными отношениями:

$$\sigma_{12} = \frac{L_{pD}}{L_{DD}c_1c_2}, \quad (3.357)$$

$$\alpha_p^c = \frac{L_{Dp}}{L_{DD}c_1c_2}. \quad (3.358)$$

Причем при $\text{Kn} \rightarrow 0$ ($\sigma_{12}^B = \lim_{\text{Kn} \rightarrow 0} \sigma_{12}$)

$$\sigma_{12}^B = \alpha_p^{cB} = \frac{\varepsilon_2 \sqrt{m_2} - \varepsilon_1 \sqrt{m_1} + \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{2c_1 c_2} \left(c_1 \sqrt{m_1} \frac{\eta_2}{\eta} - c_2 \sqrt{m_2} \frac{\eta_1}{\eta} \right)}{\varepsilon_2 c_2 \sqrt{m_2} + \varepsilon_1 c_1 \sqrt{m_1}}. \quad (3.359)$$

Здесь σ_{12} носит название коэффициента диффузионного скольжения (диффузионного ветра), а величину α_p^c называют постоянной бародиффузии в канале.

Прямые вычисления L_{Dp} и L_{pD} , например, методом Бубнова-Галеркина, показывают их равенство ($\sigma_{12} = \alpha_p^c$). Следует заметить, если рассматривать не средние по сечению скорости компонентов, а скорости как функции координат сечения, то равенство $L_{pD}(r)$ и $L_{Dp}(r)$ нарушается. Это связано с тем, что производство энтропии в элементе длины канала пропорционально потокам числа частиц и тепла через все сечение канала, и, соответственно, для описания этих потоков требуются кинетические коэффициенты, осредненные по сечению канала. **Только для таких кинетических коэффициентов должны выполняться соотношения Онзагера.**

Коэффициенты σ_{12} и α_p^c имеют разностный характер, то есть они обращаются в нуль, если характеристики компонентов полностью совпадают. Для близких значений параметров компонентов эти коэффициенты могут быть представлены в виде:

$$\sigma_{12} = \alpha_p^c = A \frac{\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1}}{c_1 \sqrt{m_1} + c_2 \sqrt{m_2}} - B \frac{d_{22} - d_{11}}{d_{11} + d_{22}} + C \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1}. \quad (3.360)$$

Здесь A , B , C - функции числа Кнудсена, не зависящие отразностей характеристик молекул компонентов, ε_1 , ε_2 - доли диффузного отражения молекул компонентов от стенок канала.

В свободномолекулярном пределе движение компонентов становится независимым, а кинетические коэффициенты в соответствии с (3.351) будут определяться только характеристиками столкновений молекул с поверхностью канала ε_1 , ε_2 и массами частиц (через средние скорости их движения). Поэтому

$$\lim_{Kn \rightarrow \infty} B = B^{Kn} = 0, A^{Kn} = 1, C^{Kn} = 2.$$

В пределе вязкого режима течения:

$$A^B = 1.12, B^B = 0.78, C^B = 1.93. \quad (3.361)$$

Таким образом, коэффициенты A и C слабо зависят от числа Кнудсена. Независимость A от Kn связана с тем, что тепловая скорость частиц, определяющая диффузионные скорости компонентов, не зависит ни от частоты столкновений атомов друг с другом, ни от частоты столкновений с поверхностью. Слабая зависимость C от Kn менее очевидна, но подчеркивает неугасающую роль столкновений с поверхностью даже при $Kn \rightarrow 0$, когда число столкновений в объеме становится гораздо больше числа столкновений со стенками. Этот кажущийся парадокс объясняется тем, что столкновения с поверхностью наряду со свободными столкновениями определяют скорость сноса смеси. Перекрестные столкновения частиц компонентов определяют скорость их взаимного проникновения или разность скоростей, но при этом остается еще одна степень свободы - скорость сноса смеси как целого относительно канала. Эта последняя определяется, в частности, характеристиками столкновений частиц с поверхностью не потому, что молекула в толще объема вдали от стенки помнит об импульсе, с которым молекула стартовала с поверхности. Дело в том, что весь объем газа имеет возможность перемещаться относительно стенки с той скоростью, которая определяется столкновениями атомов (друг с другом и с поверхностью) в тонком поверхностном слое толщиной порядка длины свободного пробега.

Коэффициент B формулы (3.360) меняется от нуля в свободномолекулярном пределе до 0.78 при $Kn \rightarrow 0$. Зависимость $B(Kn)$ может быть выражена полуэмпирической формулой, хорошо описывающей опытные данные и строгие теоретические расчеты:

$$B(\text{Kn}) = 0.78 \frac{\text{Kn}^{-1}}{1.35 + \text{Kn}^{-1}}. \quad (3.362)$$

Далее более подробно рассмотрим кинетический коэффициент L_{pp} , описывающий течение бинарной смеси газов в капилляре под действием градиента давления. Обычно результаты по зависимости $L_{pp}(\text{Kn})$ представляются в виде следующего отношения, называемого приведенным расходом $\omega(\text{Kn}, c_1)$:

$$\omega(\text{Kn}, c_1) = \frac{L_{pp}(\text{Kn}, c_1)}{L_{pp}(\text{Kn}^{-1} = 0, c_1, \varepsilon_{1,2} = 1)}. \quad (3.363)$$

Здесь в знаменателе используется выражение свободномолекулярного расхода через капилляр, полученное в предположении полностью диффузного отражения молекул поверхностью.

На основе (3.363), (3.349) нетрудно понять, что при $\text{Kn} \rightarrow \infty$ приведенный расход стремится к некоторой константе, независимой от числа Кнудсена и близкой к единице, если отражение близко к диффузному.

В пределе вязкого режима путем деления (3.352) на (3.349) легко получить:

$$\omega(\text{Kn}, c_1) = \frac{\pi R^4 k T p}{8 \eta \frac{2}{3} \pi R^3 k T (c_1 v_{t1} + c_2 v_{t2})} = \frac{3 p R}{16 \eta (c_1 v_{t1} + c_2 v_{t2})}, \quad (3.364)$$

то есть приведенный расход пропорционален обратному числу Кнудсена.

Действительно, если характеристики компонентов близки (однокомпонентный газ), то

$$\omega(\text{Kn}) = \frac{3 n k T R}{16 \frac{1}{2} \lambda v_i n m v_i} = \frac{3 k T R}{8 \lambda m 8 \frac{k T}{\pi m}} = \frac{3 \pi}{64} \text{Kn}^{-1}. \quad (3.365)$$

Так как обычно приведенный расход рассматривается в широком диапазоне чисел Кнудсена в несколько порядков величины, то для графического представления функции $\omega(\text{Kn})$ удобно перейти к логарифмической шкале. Логарифмируя (3.365), получим:

$$\ln \omega = \ln \frac{3 \pi}{64} + \ln \text{Kn}^{-1}$$

На рисунке 3.37 представлена логарифмическая зависимость $\omega(Kn)$ ($\ln \omega$, как функция $\ln(Kn^{-1})$). Переход кривой от горизонтальной асимптотики при $Kn^{-1} \rightarrow 0$ к наклонной при $Kn \rightarrow 0$ связан со сменой режима движения от диффузионного при свободномолекулярном течении к вязкому, континуальному движению, когда молекулы увлекают друг друга.

Как видно из рис.3.37, приведенный расход как функция числа Кнудсена ведет себя не монотонно, при промежуточных числах Kn наблюдается минимум приведенного расхода, глубина минимума сравнительно невелика для однокомпонентного газа ($\sim 9\%$) и достигает $\sim 25\%$ для смеси газов с существенно различающимися массами молекул. Происхождение минимума обусловлено тем, что по мере увеличения давления свободномолекулярный режим сменяется на промежуточный, при котором еще нет взаимного увлечения молекул друг другом, а дополнительные столкновения молекул уменьшают среднюю длину свободного пробега в канале, которая становится меньше диаметра канала. В режиме учета первых столкновений характер движения молекул остается диффузионным, но с меньшим коэффициентом диффузии за счет уменьшения длины свободного пробега в канале.

ПРИВЕДЕННЫЙ РАСХОД КАК ФУНКЦИЯ ЧИСЛА КН

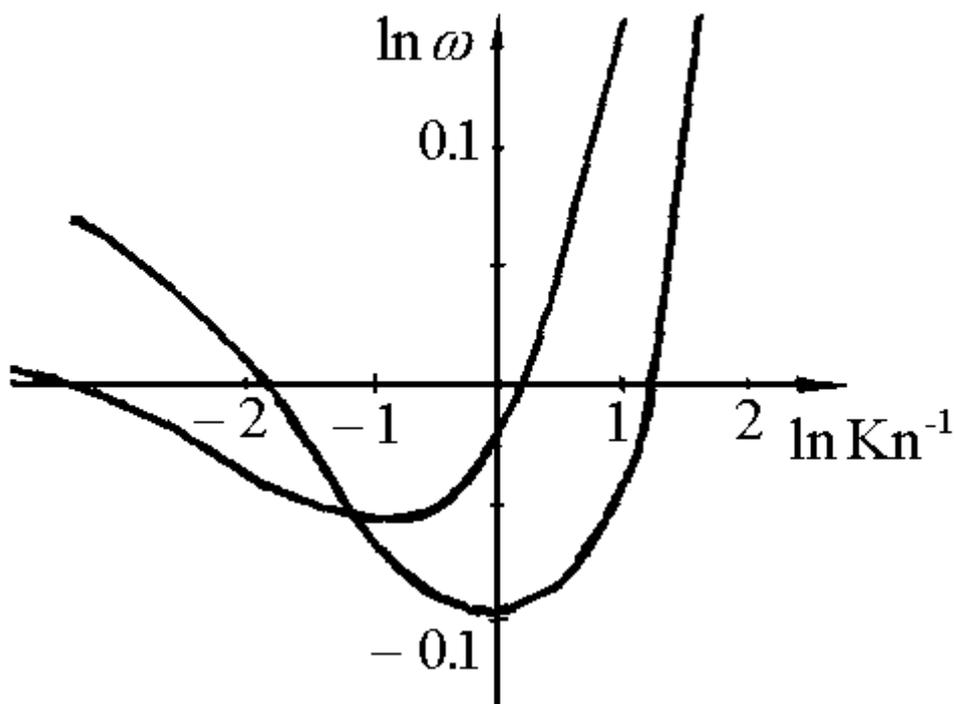


Рис.3.37.

Углубление минимума кривой $\omega(\text{Kn})$ при переходе от однокомпонентных газов к их смесям связано с тем, что атомы легкого газа, составляющего основу расхода при $\text{Kn} \rightarrow \infty$, при повышении давления будут сталкиваться с атомами второго компонента. Рассеяние легких атомов на тяжелых характеризуется повышенной ролью обратного рассеяния, что дополнительно увеличивает сопротивление канала в промежуточном режиме.

Для анализа зависимости коэффициента L_{DD} (описывающего взаимное смешение компонентов) от числа Кнудсена, также удобно перейти к приведенному коэффициенту в соответствии с формулой:

$$L_{DD}^{\text{пр}} = \frac{L_{DD}}{L_{DD}(\text{Kn}^{-1} = 0, c_1, \varepsilon_{1,2} = 1)}. \quad (3.366)$$

В свободномолекулярном режиме приведенный коэффициент будет постоянной величиной порядка единицы (при $(1 - \varepsilon_k) \ll 1$), а в вязком на основе (3.350, 3.353) получим:

$$L_{DD}^{\text{пр}} = \frac{D_{12}}{\frac{2}{3} R (c_2 v_{t1} + c_1 v_{t2})}. \quad (3.367)$$

В случае близких характеристик компонентов, используя выражение (3.293) для коэффициента самодиффузии, будем иметь:

$$L_{DD}^{\text{пр}} = \frac{\frac{3\pi}{16} \lambda v_t}{\frac{2}{3} R v_t} = \frac{9\pi}{32} \frac{\lambda}{R} = \frac{9\pi}{32} \text{Kn}. \quad (3.368)$$

Так как Kn может меняться на много порядков величины, удобно логарифмировать (3.368):

$$\ln L_{DD}^{\text{пр}} = \ln \frac{9\pi}{32} - \ln \text{Kn}^{-1}$$

На рис.3.38 изображена логарифмическая зависимость $L_{DD}^{\text{пр}}(\text{Kn})$.

Переход кривой $\ln L_{DD}(\ln \text{Kn}^{-1})$ от горизонтальной асимптоты при $\text{Kn} \rightarrow 0$ связан со сменой режима диффузии. В свободномолекулярном режиме в качестве длины свободного пробега в канале выступает диаметр канала, а при повышении давления эту роль начинает играть длина свободного пробега в газе, обусловленная столкновениями газовых частиц друг с другом.

КОЭФФИЦИЕНТ САМОДИФУЗИИ КАК ФУНКЦИЯ ЧИСЛА КН

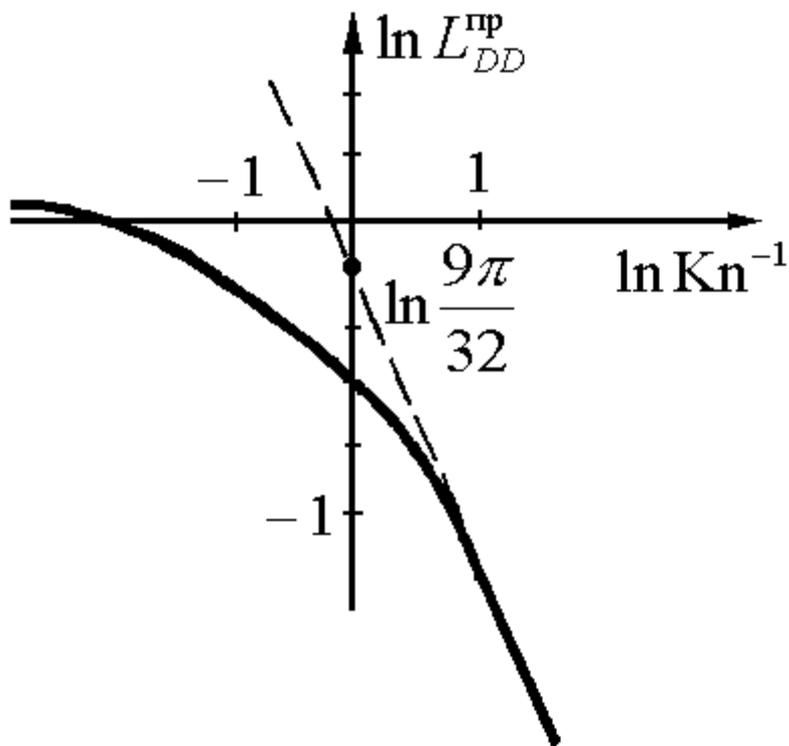


Рис.3.38.

3.5.6. Кинетические коэффициенты неизотермического переноса однокомпонентного газа в длинном канале.

Рассмотрение неизотермического поведения газа, особенно, описание перекрестных явлений требует, как правило, более подробных и более сложных теоретических моделей, чем в изотермическом случае. С особой чувствительностью коэффициент термодиффузии к деталям потенциальной функции взаимодействия молекул мы уже столкнулись. Для адекватного описания неизотермического переноса газа в каналах также требуются более сложные модели столкновительных процессов. Это касается как столкновений атомов газа друг с другом, так и их столкновений с поверхностью. В частности, являются недостаточными зеркально-диффузная модель отражения молекул поверхностью и модель БГК уравнения Больцмана. Для описания взаимодействия атомов с поверхностью необходимо применять ядра рассеяния с частичной релаксацией «памяти» об импульсе до столкновения. Такие ядра рассеяния в качестве параметров могут использовать коэффициенты аккомодации тангенциального импульса (3.131).

При более точной аппроксимации интеграла столкновений Больцмана приход молекул предполагают не локально-максвелловским, как в БГК-модели, а

представляют в виде разложения в ряд по скоростям возле локального максвеллиана. Здесь мы не будем подробно рассматривать эти усложнения исходных уравнений и в граничных условиях к ним, но обсудим результаты вычислений.

В соответствии с макролокальной неравновесной термодинамикой неизотермическое движение однокомпонентного газа в цилиндрическом канале радиусом R описывается следующей системой феноменологических соотношений:

$$I_q = \pi R^2 \overline{j_q(r)} = -L_{qq} \frac{1}{kT^2} \frac{dT}{dz} - L_{qp} \frac{1}{kT} \frac{dp}{dz}, \quad (3.369)$$

$$I_p = \pi R^2 \overline{u(r)} = -L_{pq} \frac{1}{kT^2} \frac{dT}{dz} - L_{pp} \frac{1}{kT} \frac{dp}{dz}. \quad (3.370)$$

Для свободномолекулярного предела ($\text{Kn} \rightarrow \infty$) кинетические коэффициенты, описывающие потоки тепла под действием градиента температуры (L_{qq}), а также потоки частиц под действием градиента температуры (L_{pq}) и градиента давления L_{pp} будут иметь следующий вид:

$$L_{qq} = \frac{3}{2} p k T \pi R^3 \nu_t \left(1 + \frac{\pi}{4} \frac{(1 - \alpha_t)^3}{1 - (1 - \alpha_t)^3} \right), \quad (3.371)$$

$$L_{pq} = L_{qp} = -\frac{1}{3} k T \pi R^3 \nu_t, \quad (3.372)$$

$$L_{pp} = \frac{2}{3} \frac{kT}{p} \pi R^3 \nu_t \left(1 + \frac{3\pi}{8} \frac{1 - \alpha_t}{\alpha_t} \right). \quad (3.373)$$

Для полностью диффузного отражения выражения в скобках обращаются в единицу и соотношения (3.371 - 3.373) будут совпадать с выражениями для этих коэффициентов, полученными ранее (3.48 - 3.50), с поправочным множителем L , связанным с различием термодинамических сил в макролокальной и нелокальной неравновесной термодинамике, соответственно:

$$X_p^{\text{мл}} = -\frac{1}{kT} \frac{dp}{dz} \quad \text{и} \quad X_p = -\frac{1}{kT} \Delta p.$$

Таким образом, строгий расчет подтверждает, что выражения для кинетических коэффициентов (3.371 - 3.373) при $\alpha_t = 1$ можно получить из соответствующих выражений для отверстия путем их умножения на вероятность прохождения длинного канала $W = \frac{8R}{3L}$.

В случае произвольных значений коэффициента аккомодации вероятность прохождения будет зависеть от как от α_t , так и от вида термодинамических сил и потоков. Следует отметить, что перекрестные потоки теплового крипа (L_{pq}) и механокалорического потока тепла (L_{qp}) не зависят от коэффициента аккомодации α_t .

Если в системе двух колб, соединенных капилляром, поддерживать колбы при разных температурах, то газ в колбах перераспределится так, чтобы поток I_p обращался в нуль. На основе (3.370), (3.372), (3.373) легко получить выражение для градиента давления, устанавливающегося в капилляре в этом случае:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dz} = \frac{1}{2} \frac{1}{\left(1 + \frac{3\pi}{8} \frac{1 - \alpha_t}{\alpha_t}\right)} \frac{1}{T} \frac{dT}{dz} = \gamma \frac{1}{T} \frac{dT}{dz}. \quad (3.374)$$

Интегрируя (3.374), нетрудно получить:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \gamma \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^\gamma. \quad (3.375)$$

В соответствии с (3.375) величина γ носит название показателя термомолекулярной разности давлений (т.р.д.). Как видно из формулы (3.374), показатель т.р.д. γ зависит от коэффициента аккомодации тангенциального импульса α_t . Это подтверждается опытными данными, в которых для гелия на стекле получено $\gamma = 0.40 \div 0.45$. При использовании зеркально-диффузной модели отражения молекул поверхностью все кинетические коэффициенты зависят от доли диффузного отражения через множитель $\frac{2 - \varepsilon}{\varepsilon}$, и показатель т.р.д. γ , определяемый отношением кинетических коэффициентов, равен 0.5 при любом ε . Это подчеркивает недостаточность зеркально-диффузной модели при описании неизотермических явлений и необходимость учета частичной (неполной) релаксации газа при взаимодействии со поверхностью.

Потоки частиц и тепла в свободномолекулярном режиме течения газа в капилляре при полностью диффужном отражении молекул поверхностью имеют ясный физический смысл, помогающий на память воспроизводить запись выражений всех кинетических коэффициентов.

Действительно, используя (3.370), (3.373), нетрудно получить следующее выражение для числа частиц, ежесекундно проходящих через сечение канала под действием ∇p ,

$$nL_{pp} X_p = nL_{pp} = -\frac{2}{3} \frac{kT}{p} \pi R^3 \nu_t \frac{1}{kT} \frac{dp}{dz} = -\left(-\frac{1}{4} \Delta n \nu_t\right) (\pi R^2) \left(\frac{8}{3} \frac{R}{L}\right). \quad (3.376)$$

Первые два множителя в скобках есть результирующее числопересечений молекулами торцов капилляра, третий множитель даетвероятность того, что молекула, упавшая на торец, выйдет изпротивоположного конца канала. Изотермический поток тепла, сопровождающий поток числа частиц nI_{pp} в соответствии с(3.369, 3.372) равен:

$$\begin{aligned} I_{qp} &= L_{qp} X_p = -\frac{1}{3} kT \pi R^3 \nu_t \frac{1}{kT} \frac{dp}{dz} = \\ &= \left(\frac{1}{4} \Delta n \nu_t\right) (\pi R^2) \left(\frac{8}{3} \frac{R}{L}\right) \frac{kT}{2} = nI_{pp} \frac{kT}{2}. \end{aligned} \quad (3.377)$$

Каждая частица в таком изотермическом потоке теплапереносит энергию, приходящуюся на одну степень свободы.

Поток тепла, обусловленный градиентом температуры, можнопредставить в виде:

$$I_{qq} = L_{qq} X_q = -\frac{3}{2} p kT \pi R^3 \nu_t \frac{1}{kT^2} \frac{dT}{dz} = I_{pp} n \frac{9}{4} kT \frac{\frac{1}{T} \frac{dT}{dz}}{\frac{1}{p} \frac{dp}{dz}}. \quad (3.378)$$

То есть поток тепла, обусловленный относительным

градиентом температуры $\frac{1}{T} \frac{dT}{dz}$, равен произведению потока числа частиц,

вызываемым таким же по величине относительным градиентом давления, на

энергию $\frac{9}{4} kT$, переносимую в среднем каждой частицей. Следует отметить,

что эта энергия $\left(\frac{9}{4} kT\right)$ хорошо коррелирует с энергией $2kT$, переносимой в

среднем одной частицей через плоскость для равновесного газа.

В пределе вязкого течения выражения для кинетических коэффициентов имеют вид ряда по числам Кнудсена:

$$L_{pp} = \frac{\pi R^4}{8\eta} kT(1 + 4\sigma_\eta \text{Kn}), \quad (3.379)$$

$$L_{pq} = L_{qp} = -\pi R^2 \frac{\eta}{\rho} \sigma_T kT(1 + \sigma_{1T} \text{Kn}), \quad (3.380)$$

$$L_{qq} = \pi R^2 \kappa kT^2(1 + \sigma_q \text{Kn}). \quad (3.381)$$

Здесь σ_η , σ_T , σ_{1T} , σ_q - коэффициенты вязкого скольжения, теплового крипа, скольжения теплового крипа и скольжения теплового потока.

Коэффициенты вязкого скольжения и теплового крипа сравнительно просто зависят от коэффициента аккомодации тангенциального импульса (3.131):

$$\sigma_\eta = 2 \left[\frac{1 - \alpha_t}{\alpha_t} + \frac{\alpha_t}{4} + \frac{1}{\pi} \right], \quad (3.382)$$

$$\sigma_T = \frac{9}{8}. \quad (3.383)$$

Для полностью диффузного отражения $\sigma_\eta = 1.14$, $\sigma_T = 9/8$. Коэффициенты σ_{1T} , σ_q являются также безразмерными числами порядка единицы (по крайней мере, при $\alpha_t \sim 1$). В пределе нулевых чисел Кнудсена, пренебрегая явлениями скольжения, на основе (3.379 - 381) и (3.369 - 370) легко получить выражения для потоков:

$$I_{pp} = -L_{pp} \frac{1}{kT} \frac{dp}{dz} = -\frac{\pi R^4}{8\eta} \frac{dp}{dz}, \quad (3.384)$$

$$I_{pq} = -L_{pq} \frac{1}{kT^2} \frac{dT}{dz} = \pi R^2 \frac{\eta}{\rho} \sigma_T \frac{1}{T} \frac{dT}{dz} = \frac{\pi R^2}{2} \lambda \nu_t \sigma_T \frac{1}{T} \frac{dT}{dz}, \quad (3.385)$$

$$I_{qp} = -L_{qp} \frac{1}{kT} \frac{dp}{dz} = \pi R^2 \frac{\eta}{\rho} \sigma_T \frac{dp}{dz} = \frac{\pi R^2}{2} \lambda \nu_t \sigma_T \frac{dp}{dz}, \quad (3.386)$$

$$I_{qq} = -L_{qq} \frac{1}{kT^2} \frac{dT}{dz} = -\pi R^2 \kappa \frac{dT}{dz}. \quad (3.387)$$

Из выражений (3.384), (3.387) видно, что на основе модельных уравнений получены результаты, совпадающие с результатами для этих потоков, получаемыми на основе локальной термодинамики необратимых процессов, и с кинетическими коэффициентами η и κ , вычисляемыми методом Чепмена-Энскога. Это подтверждает правомочность использования предположения

олокальном равновесии при описании теплопроводности и вязких явлений в пределе малых чисел Кнудсена.

Перекрестные потоки теплового крипа (3.385) и механокалорического потока тепла (3.386) при локальном подходе могут быть предсказаны. Эти потоки появляются только в результате прямого учета в постановке задачи взаимодействия газ-поверхность. Именно поэтому коэффициент теплового крипа σ_T оказывается зависящим от деталей взаимодействия молекул с поверхностью. Тепловой крип иногда называют термической самодиффузией, подчеркивая тем самым, что поток I_{pq} пропорционален λv_i , то есть коэффициенту самодиффузии D_{11} . Происхождение этого явления и свойство молекул в объеме канала вдали от стенки «помнить» о деталях взаимодействия с поверхностью при исчезающе малых числах Кн аналогично эффекту диффузионного скольжения. Каждая молекула в центре канала приходит в равновесие с окружающими ее молекулами, забывая о своей индивидуальной предыстории, но общая скорость сноса всего объема газа при наличии ∇T будет зависеть от специфического трения газа в слое Кнудсена (толщиной $\sim \lambda$) возле поверхности.

В феноменологических соотношениях (3.369, 3.370) потоки числа частиц и тепла, обусловленные разными термодинамическими силами, записываются в виде суммы. Однако при практических расчетах необходимо знать условия, при которых отдельные слагаемые в этой сумме могут оказаться пренебрежимо малыми. Чтобы показать это, найдем отношение потоков:

$$\frac{I_{pp}}{I_{pq}} = \frac{\pi R^4 \frac{1}{p} \frac{dp}{dz} nkT}{8\eta \frac{\pi R^2}{2} \lambda v_i \sigma_T \frac{1}{T} \frac{dT}{dz}} = \frac{R^2 nkT \frac{1}{p} \frac{dp}{dz}}{4 \frac{1}{2} nm v_i \lambda v_i \lambda \sigma_T \frac{1}{T} \frac{dT}{dz}} = \frac{\pi}{16} \text{Kn}^{-2} \frac{1}{\sigma_T} \frac{\frac{1}{p} \frac{dp}{dz}}{\frac{1}{T} \frac{dT}{dz}}, \quad (3.388)$$

$$\frac{I_{qq}}{I_{qp}} = \frac{\pi R^2 \kappa \frac{dT}{dz} \frac{T}{T}}{\pi R^2 \frac{\eta}{\rho} \sigma_T \frac{dp}{dz} \frac{p}{p}} = \frac{\frac{5}{2} \frac{3}{2} \frac{k}{m} nmT \frac{1}{T} \frac{dT}{dz}}{\sigma_T p \frac{1}{p} \frac{dp}{dz}} = \frac{15}{4 \sigma_T} \frac{\frac{1}{T} \frac{dT}{dz}}{\frac{1}{p} \frac{dp}{dz}}. \quad (3.389)$$

Здесь использовано значение фактора Эйкена $f = 5/2 = \kappa/(c_v \eta)$.

В соответствии с отношением (3.389) при одинаковых относительных градиентах давления и температуры прямой и перекрестный потоки тепла имеют одинаковый порядок величины, что связано с диффузионным характером обоих потоков.

В отличие от (3.389) отношение (3.388) обратнопропорционально квадрату числа Кнудсена и стремится к бесконечности при $Kn \rightarrow 0$. Это связано с разным характером потоков Пуазейля (I_{pp}) и теплового крипа (I_{pq}). Поток Пуазейля при $Kn \rightarrow 0$ является кооперативным явлением: под действием разности давлений молекулы увлекают друг друга и движутся коллективами, в которых устанавливается квазиравновесие в элементах объема газа. Тепловой крип, напротив, имеет чисто диффузионный характер. Но на основе (3.388) нельзя делать вывод о пренебрежимости явлением теплового крипа во всех ситуациях при $Kn \rightarrow 0$, так как при отсутствии специально создаваемых достаточно больших градиентов давления тепловой крип будет единственным потоком.

Для того, чтобы обсудить зависимость кинетических коэффициентов неизотермического движения газов в каналах от числа Кнудсена, введем приведенные кинетические коэффициенты:

$$L_{qq}^{np} = \frac{L_{qq}(Kn)}{L_{qq}(Kn^{-1} = 0, \alpha_t = 1)}; \quad L_{pq}^{np} = \frac{L_{pq}(Kn)}{L_{pq}(Kn^{-1} = 0, \alpha_t = 1)}. \quad (3.390)$$

Свободномолекулярный предел приведенных коэффициентов (3.390) легко получить на основе (3.371, 3.372):

$$L_{qq}^{np} = 1 + \frac{\pi}{4} \frac{(1 - \alpha_t)^3}{1 - (1 - \alpha_t)^3}; \quad L_{pq}^{np} = 1, \quad (3.391)$$

а вязкий предел коэффициентов (3.390) можно записать на основе (3.380, 3.381):

$$L_{qq}^{np} = \frac{\pi R^2 \kappa k T^2}{\frac{3}{2} p k T \pi R^3 \nu_t} = \frac{2}{3} \frac{5}{4} \frac{\pi m \nu_t \lambda \frac{3}{2} \frac{k}{m} T}{p R \nu_t} = \frac{5}{4} \frac{\lambda}{R} = \frac{5}{4} Kn, \quad (3.392)$$

$$L_{pq}^{np} = \frac{\pi R^2 \frac{\eta}{\rho} \sigma_T k T}{\frac{1}{3} \pi R^3 k T \nu_t} = \frac{3}{2} \frac{\nu_t \lambda \sigma_T}{R \nu_t} = \frac{3}{2} \sigma_T Kn. \quad (3.393)$$

Сравнивая (3.391 - 3.393) со значениями приведенного коэффициента изотермического движения бинарной смеси L_{DD} (3.368), нетрудно понять, что характер зависимости от числа Кнудсена будет одинаковым для всех этих приведенных коэффициентов. Пример такой зависимости приведен на

рис.3.37. Следует заметить, что опытные и теоретические значения $L^{np}(Kn)$ для этой группы коэффициентов хорошо подчиняются очень простой полуэмпирической формуле:

$$\frac{1}{L^{np}(Kn)} = \frac{1}{L^{np}(Kn^{-1} = 0)} + \frac{1}{L^{np}(Kn = 0)}. \quad (3.394)$$

Физический смысл соотношения (3.394) состоит в том, что диффузионное (тепловое) сопротивление, которое обратно пропорционально кинетическому коэффициенту проводимости, при произвольных числах Кнудсена будет складываться из сопротивления, вызываемого столкновениями атомов со стенками, и сопротивления, обусловленного столкновениями атомов друг с другом.

Таким образом, для длинных каналов ($L \gg R$) удастся выделить их элементы длины с размером l ($R \gg l \gg L$), в которых газ находится в квазиравновесии с поверхностью. В этом случае на основе рассмотренного баланса энтропии и законов сохранения числа частиц и энергии в элементе канала были найдены феноменологические соотношения для потоков частиц и тепла, справедливые для произвольного разрежения газа (произвольных чисел Кнудсена). Полученные таким образом соотношения по сравнению с эффектами переноса локальной неравновесной термодинамики содержат дополнительные перекрестные потоки тепла и частиц: тепловой крип, диффузионное скольжение, бародиффузию в канале и механокалорический поток тепла. Дополнительные потоки не только при промежуточных и больших числах Кнудсена, но и в пределе $Kn \rightarrow 0$ в существенной мере зависят от взаимодействия молекул с поверхностью.

Все кинетические коэффициенты, характеризующие перенос газа в каналах при наличии квазиравновесия в его элементе длины, определяются статистическими характеристиками газа в этом элементе и параметрами столкновений, которые в нем происходят. Эти коэффициенты не зависят от длины канала, так как последняя не входит в постановку задачи теплообмена в элементе длины канала.

Описанная макролокальная методика позволяет давать предсказания о потоках тепла и массы при произвольных перепадах температуры, давления и концентрации на концах длинного канала.

3.6. Теплообмен разреженных газов через каналы с произвольным отношением длины к радиусу.

В двух предыдущих разделах 3.4. и 3.5. были рассмотрены неравновесные ситуации, в которых можно было всю систему разбить на квазиравновесные

малые части, характеризующиеся определенной температурой и плотностью частиц. Главное условие применения вышеупомянутых локального и макролокального подходов связано с возможностью пренебрежения частотой пересечений молекулами границ квазиравновесной части системы по сравнению с частотой столкновений частиц друг с другом внутри нее.

В этом случае средняя кинетическая энергия хаотического движения молекул (температура) устанавливается, в основном, за счет внутренних столкновений, а не за счет энергии молекул, приходящих в данный элемент объема через его границы. Упомянутое выше условие будет обеспечено, если размер элемента объема l будет больше длины свободного пробега молекул в данной системе λ , обусловленной не только столкновениями частиц друг с другом, но и с поверхностью ограничивающего твердого тела. Условие $l \gg \lambda$ выполняется далеко не всегда, и, в частности, не выполняется в каналах, в которых длина сравнима с радиусом, а число $Kn \ll 1$.

В условиях отсутствия локального и макролокального равновесия для вычисления кинетических коэффициентов или при расчете интенсивности массообмена необходимо решать уравнение Больцмана (или его модель) без упрощающих предположений о независимости функций возмущения от координат (координаты z). Однако и в этом случае кинетические коэффициенты характеризуют ситуацию слабого отклонения от равновесия и для их расчета будем считать, что газ в каждой точке системы имеет температуру и давление, близкие к средним значениям для всей рассматриваемой системы. Для определенности будем интересоваться скоростью обмена частицами и теплом через мембрану с каналом произвольной длины $L \sim R$ (см. рис.3.39).

КОРОТКИЙ КАНАЛ

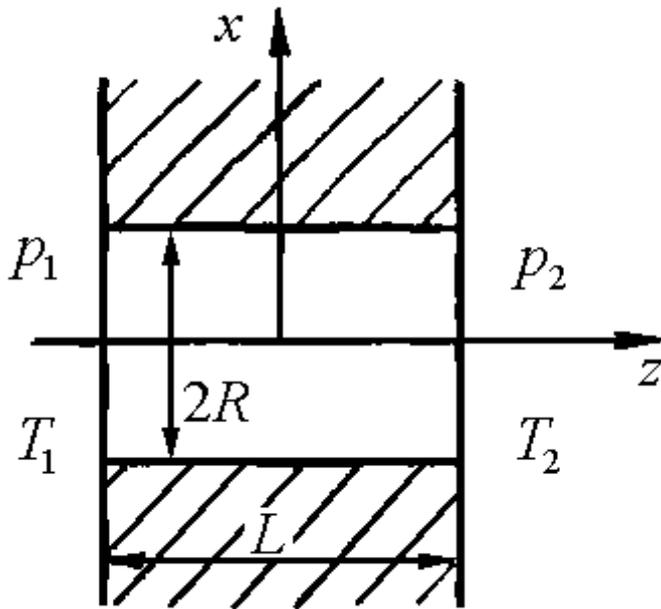


Рис.3.39.

Будем считать, что по обе стороны плоскопараллельной перегородки с круглым каналом находится однокомпонентный газ поддерживаемыми вдали от него (канала) различными температурой и давлением, причем $\frac{\Delta p}{p}, \frac{\Delta T}{T} \ll 1$.

Чтобы решать уравнение Больцмана для такой системы, в постановке задачи не хватает задания температуры твердого тела, ограничивающего газ. Температура поверхности T_w может быть функцией координат, а скорость переноса должна быть, вообще говоря, функционалом $T_w(\mathbf{r})$. Для того, чтобы понять роль задания $T_w(\mathbf{r})$, представим себе, что $\Delta p = \Delta T = 0$. Однако, если при этом $T_w(\mathbf{r})$ не будет во всех точках поверхности равна температуре T вдали от мембраны, то газ окажется в неравновесном состоянии. Таким образом, вписанной нелокальной задаче наряду с термодинамическими силами, пропорциональными Δp и ΔT , возникает новый тип термодинамической силы, пропорциональной $(T_w(\mathbf{r}) - \bar{T})$ (здесь $\bar{T} = T_2 + T_1$). Эта сила является распределенной по поверхности твердого тела мембраны. В частности, в асимметричных мембранах эта сила может быть причиной потока числа частиц через мембрану при $\Delta p = \Delta T = 0$.

Рассмотрим математическую постановку данной проблемы. Нам необходимо найти функцию распределения и ее моменты, если поддерживаются неравные T_1 и T_2 , p_1 и p_2 , а температура стенки $T_w(\mathbf{r})$ отличается от средней температуры

газа. Будем полагать, что искомая функция распределения подчиняется модельному уравнению Больцмана:

$$\mathbf{v} \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v})}{\partial \mathbf{r}} = \nu(f - f_0), \quad (3.395)$$

Здесь

$$f_0 = n(\mathbf{r}) \left(\frac{m}{2\pi kT(\mathbf{r})} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(\mathbf{v}-\mathbf{u}(\mathbf{r}))^2}{2kT(\mathbf{r})}}$$

- локальная функция Максвелла.

В отличие от ранее рассмотренных локальной и макрлокальной постановок задачи, здесь $n(\mathbf{r})$, $T(\mathbf{r})$, $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ не являются заданными функциями координат. Эти функции необходимо находить в процессе решения задачи. Так как считаем, что

$$\frac{\Delta p}{p}, \frac{\Delta T}{T}, \frac{T_w(\mathbf{r}) - \bar{T}}{T} \ll 1,$$

то искомую функцию распределения можно искать в виде разложения возле ее равновесного значения в левой колбе вдали от мембраны:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = f_{001}(1 + h(\mathbf{r}, \mathbf{v})), \quad (3.396)$$

где абсолютный максвеллиан

$$f_{001} = n \left(\frac{m}{2\pi kT_1} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT_1}}.$$

Заметим, что функция возмущения в нелокальной задаче зависит от всех трех координат (x, y, z) . В правой колбе вдали от мембраны функция распределения тоже максвелловская, но с другими значениями плотности n_2 и температуры T_2 :

$$f_{002} = n_2 \left(\frac{m}{2\pi kT_2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT_2}} = f_{001} \left[1 + \frac{\Delta n}{n} + \left(\frac{mv^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) \frac{\Delta T}{T} \right], \quad (3.397)$$

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{n_2 - n_1}{n_1}, \quad \frac{\Delta T}{T} = \frac{T_2 - T_1}{T_1}.$$

Для того, чтобы корректно обойти трудности постановки граничных условий на бесконечности, мысленно начертим полусферические поверхности с центрами на торцах канала и с радиусом, много большим радиуса канала, и граничные условия будем задавать на этой воображаемой сферической поверхности. Будем считать, что эта поверхность поглощает все попадающие на нее молекулы, а излучает их с функциями распределения (независящими от функций распределения падающих частиц) f_{001} и f_{002} слева и справа от мембраны, соответственно.

В дальнейшем при численной реализации решения радиус сферы увеличивают до тех пор, пока не получают устойчивого поля течения.

Граничные условия на твердой поверхности задают в соответствии с условием непротекания с учетом диффузного характера отражения:

$$\int_{v'_n < 0} |v'_n| f_w(\mathbf{r}, \mathbf{v}') d\mathbf{v}' = \int_{v_n > 0} |v_n| f_{0w}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{v}. \quad (3.398)$$

В левой части (3.398) имеем дело с функцией распределения падающих на стенку молекул $f_w(\mathbf{r}, \mathbf{v}')$, которая в соответствии с (3.286) может быть записана в виде:

$$f_w(\mathbf{r}, \mathbf{v}') = f_{001}(1 + h_w(\mathbf{r}, \mathbf{v}')). \quad (3.399)$$

В правой части (3.398) записана локально максвелловская функция распределения отражаемых от стенки молекул, и, по аналогии с (3.397), функцию $f_{0w}(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ для $v_n > 0$ можно представить в виде:

$$f_{0w} = f_{001} \left[1 + \frac{\Delta n_w}{n} + \left(\frac{mv^2}{2kT_w} - \frac{3}{2} \right) \frac{\Delta T_w}{T} \right]. \quad (3.400)$$

где $\Delta n_w = n_w - n_1$, $\Delta T = T_w - T_1$.

Подставляя (3.399) и (3.400) в уравнение (3.398), получим:

$$\int_{v'_n < 0} |v'_n| f_{001} h_w(\mathbf{r}, \mathbf{v}') d\mathbf{v}' = \frac{1}{4} n_1 v_t \left[\frac{\Delta n_w}{n} + \frac{1}{2} \frac{\Delta T_w}{T} \right],$$

откуда следует, что искомая относительная разность плотностей для отражаемых от поверхности молекул может быть представлена в следующем виде:

$$\frac{\Delta n_w}{n} = \frac{4}{n_1 v_t} \int_{v'_i < 0} |v'_n| f_{001} h_w(\mathbf{r}, \mathbf{v}') d\mathbf{v}' - \frac{1}{2} \frac{\Delta T_w}{T} \quad (3.401)$$

Таким образом, в соответствии с (3.400) и (3.399), граничное значение h_w для скорости, направленной от поверхности ($v_n > 0$), будет определяться выражением:

$$h_w(\mathbf{r}, \mathbf{v})_{v_n > 0} = \frac{\Delta n_w}{n} + \left(\frac{m v^2}{2kT_w} - \frac{3}{2} \right) \frac{\Delta T_w}{T}, \quad (3.402)$$

которое при использовании (3.401) преобразуется к виду:

$$h_w(\mathbf{r}, \mathbf{v})_{v_n > 0} = \frac{4}{n_1 v_t} \int_{v'_i < 0} |v'_n| f_{001} h_w(\mathbf{r}, \mathbf{v}') d\mathbf{v}' + \left(\frac{m v^2}{2kT_w} - 2 \right) \frac{\Delta T_w}{T}. \quad (3.403)$$

На воображаемой полусфере слева от мембраны $h_w = 0$, а направо

$$h_w = \frac{\Delta n}{n} + \left(\frac{m v^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) \frac{\Delta T}{T}, \quad \Delta n = n_2 - n_1, \quad \Delta T = T_2 - T_1. \quad (3.404)$$

Малость отклонений от равновесия позволяет перейти от уравнения (3.395) к уравнению для функции возмущения. Учитывая, что локальномаксвелловская функция может быть разложена в ряд возле абсолютного максвеллиана f_{001} :

$$f_0 = f_{001} \left[1 + \frac{\Delta n(\mathbf{r})}{n} + \left(\frac{m v^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) \frac{\Delta T(\mathbf{r})}{T} + \frac{m}{kT} \mathbf{v} \mathbf{u}(\mathbf{r}) \right], \quad (3.405)$$

и, подставляя (3.405) и искомую функцию в виде (3.396) в уравнение (3.395),

получим:

$$\mathbf{v} \frac{\partial h}{\partial \mathbf{r}} = \mathbf{v} \left[\frac{\Delta n(\mathbf{r})}{n} + \left(\frac{m v^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) \frac{\Delta T(\mathbf{r})}{T} + \frac{m}{kT} \mathbf{v} \mathbf{u}(\mathbf{r}) - h(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \right]. \quad (3.406)$$

Если перейти к вспомогательной системе координат физического пространства, у которой ось s совпадает с вектором \mathbf{v} , то будем вместо (3.406) иметь обыкновенное дифференциальное уравнение, допускающее интегрирование вдоль траектории (вдоль оси s). Такое интегрирование мы уже проводили, только теперь вектор \mathbf{v} и совпадающая с ним ось s не лежат в плоскости сечения канала. Таким образом, задавшись точкой наблюдения (внутри канала или вне его) и скоростью \mathbf{v} , мы можем прочертить траекторию движения молекулы, которая в определенном месте пересечет границу поля течения. Проинтегрируем уравнение (3.406)

вдоль траектории от точки старта молекулы на границах области $s = 0$ до точки наблюдения $s = s(x, y, z)$:

$$h(s) = \frac{v}{v} \int_0^s \left[\frac{\Delta n(\mathbf{r})}{n} + \left(\frac{mv^2}{2kT} - \frac{3}{2} \right) \frac{\Delta T(\mathbf{r})}{T} + \frac{m}{kT} \mathbf{v} \mathbf{u}(\mathbf{r}) \right] e^{-\frac{v(s-s')}{v}} ds' + h_w e^{-\frac{vs}{v}} \quad (3.407)$$

Заметим, что $\Delta n(\mathbf{r}) = \int f_{001} h(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{v}$;

$$\frac{3nk\Delta T(\mathbf{r})}{2} = \int \frac{m(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2}{2} f_{001} h(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{v}; \quad \mathbf{u} = \frac{1}{n} \int f_{001} h(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \mathbf{v} d\mathbf{v}.$$

Если вместо h_w подставить либо нуль, либо (3.403), либо (3.404) в зависимости от месторасположения точки пересечения траектории частицы с границей поля течения, то очевидно, что уравнение (3.407) будет представлять собой интегральное уравнение с нулевым решением при условии $\Delta n = \Delta T = \Delta T_w = 0$. Функция возмущения будет отлична от нуля, если хотя бы одна из этих разностей, играющих роль термодинамических сил, не будет равна нулю.

Если уравнение (3.407) умножить последовательно на 1 , $\frac{m(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2}{2}$, \mathbf{v} , $(\mathbf{v} - \mathbf{u}) \frac{m(\mathbf{v} - \mathbf{u})^2}{2}$, и затем проинтегрировать по всем скоростям, то получается система интегральных уравнений для $\Delta n(\mathbf{r})$, $\Delta T(\mathbf{r})$, $\mathbf{u}(\mathbf{r})$, $\mathbf{j}_q(\mathbf{r})$ (где \mathbf{j}_q - плотность потока тепла). Свободные члены этих уравнений пропорциональны $(n_2 - n_1)$, $(T_2 - T_1)$, $(T_w(\mathbf{r}) - T_1)$, поэтому все искомые поля $\Delta n(\mathbf{r})$, $\Delta T(\mathbf{r})$, $\mathbf{u}(\mathbf{r})$, $\mathbf{j}_q(\mathbf{r})$ будут пропорциональны этим разностям. Следует подчеркнуть, что уравнения для $\Delta n(\mathbf{r})$, $\Delta T(\mathbf{r})$ показывают, что температура в точке с радиус-вектором \mathbf{r} , вообще говоря, определяются интегралами по всей области от $\Delta n(\mathbf{r})$ и от $\Delta T(\mathbf{r})$, соответственно. В этом и заключается суть нелокальных неравновесных явлений, характеризующихся тем, что температура в заданном элементе объема определяется столкновениями, происходящими в других частях системы, и энергией, которую молекулы приносят оттуда в данную точку. Но по мере повышения давления и уменьшения длины свободного пробега зона взаимного влияния в соответствии с малостью подынтегральной экспоненты в уравнении (3.407) становится все более малой. Когда эффективные размеры такой зоны становятся много меньше размеров системы, возникают условия перехода к локальному описанию явлений.

Дальнейшие вычисления по описываемой методике требуют конкретизации геометрии системы с тем, чтобы находить явный вид длины траектории s как функции точки наблюдения и вектора скорости. В целом, при достаточно сложных формах границ газовой системы процедура решения становится очень громоздкой и в наше время она осуществлена только для двумерной геометрии плоской бесконечной щели с произвольным отношением ее длины вдоль потока к величине зазора. Система интегральных уравнений для моментов функции распределения решалась численно путем перехода к системе алгебраических уравнений для значений моментов в отдельных малых частях системы.

В нелокальных задачах, подобных описанной выше, теряется очевидность выбор термодинамических сил и соответствующих им потоков, особенно в случае распределенных сил типа $(T_w(\mathbf{r}) - T)$. Конечно, при решении задач на кинетическом уровне описания можно не интересоваться соответствием термодинамических сил и потоков, а для любых типов нарушения равновесия находить функцию возмущения $h(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ и с ее помощью находить любой интересующий нас поток. Однако, если соответствующее сопряжение между интересующими нас потоками и силами найдено, то это позволяет определить, какие именно кинетические коэффициенты являются перекрестными друг к другу и поэтому должны быть равными. Такое равенство кинетических коэффициентов позволяет иметь в численных и аналитических расчетах хороший метод контроля корректности и точности вычислений. В опыте соответствие двух кинетических коэффициентов дает возможность выбирать для исследования один из них, более удобный для изучения с экспериментальной точки зрения.

Общая процедура нахождения структуры термодинамических сил и потоков и их соответствия друг другу состоит в определении выражения для производства энтропии Σ в рассматриваемой системе. Производство энтропии выражается в виде суммы (или интеграла) от произведения термодинамических сил и потоков. Выбрав в рамках данного выражения для Σ интересующий нас поток (например, поток тепла или частиц на произвольный элемент поверхности нашей системы), мы можем найти термодинамическую силу, соответствующую данному потоку, как множитель, дополняющий выбранный поток до вклада в производство энтропии. Следует иметь в виду, что при переходе к нелокальным задачам резко возрастает число возможных термодинамических сил и потоков. Изучение этого многообразия явлений - дело следующих поколений исследователей.

3.7. Современное состояние и перспективы развития некоторых проблем физики разреженных газов.

3.7.1. Одноатомные газы и их смеси.

Для лучшего понимания тенденций развития теоретических исследований закономерностей эволюции неравновесных одноатомных газов, снова обратимся к примеру, который часто использовался в начале книги. Пусть в вакуумный объем через быстродействующий клапан впрыскивается порция газа. Какими методами для описания такой ситуации может предложить современный специалист? Для достаточно плотных газов можно использовать гидродинамические уравнения с кинетическими коэффициентами, вычисляемыми с помощью уравнения Больцмана. Однако, если плотность газа невелика (причем она в любом случае мала на фронте распространения), то локальные методы неприменимы. Строго говоря, требуется решение нестационарного (с явной зависимостью функции распределения от времени) уравнения Больцмана с заданием граничных условий для искомой функции $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ на всех поверхностях. В литературе есть пример такого нелокального решения стационарного уравнения Больцмана для простейшей геометрии плоской бесконечной щели для однокомпонентного газа при условии слабых отклонений от равновесия. Диссертация на эту тему была защищена Шариповым Ф.М. в 1987 году.

Названные ограничения дают возможные направления для дальнейших исследований. Потребность в изучении такого рода кинетических свойств газа связана с необходимостью развития **техники импульсных молекулярных пучков**, применяющихся в термоядерном синтезе, пучковом оружии, при молекулярно-лучевом нанесении покрытий в электронике и так далее. Следует отметить, что названные приложения характеризуются существенно нестационарной ситуацией, большими отклонениями от равновесия, нередко требуются смеси газов.

Подчеркнем, что на пути развития методов описания эволюции газового состояния во времени в литературе практически не используются **возможности макролокального подхода**, изложенного в настоящей книге. Например, не решена задача о распространении газа в длинной трубе при импульсном открытии канала на ее торце в произвольном режиме течения.

Дальнейшее развитие теоретических исследований проблем переноса газов нуждается в постановке соответствующих экспериментов. При этом в области эксперимента идет развитие в сторону все большей детализации измерения

состояния газа, вплоть до **прямых измерений функций распределения** по скоростям молекул.

Другим крупным направлением исследований в области физики разреженных газов является **изучение взаимодействия газ-твердое тело**. Если законы рассеяния газовых атомов друг на друга достаточно подробно исследованы и, в основном, понята их роль в эволюции газового состояния, то функции рассеяния атомов на поверхности твердых тел изучены недостаточно, а новые данные о функциях рассеяния газовых молекул конденсированными телами применяются для описания поведения разреженных газов с значительной задержкой во времени. Абсолютное большинство работ по динамике разреженных газов применяют в качестве граничных условий зеркально-диффузную модель Максвелла. Однако в 1983 г. теоретически и экспериментально установлено, что даже в случае перехода газового атома на поверхности твердого тела в связанное состояние и полную термализацию (приход в тепловое равновесие с атомами решетки) частицы газа десорбируются с функцией распределения, отличной от максвелловской. В частности, зарегистрирована температура десорбционного потока на 20% ниже температуры стенки. С одной стороны, это явление еще «ждет» своего теоретика и требуются дальнейшие эксперименты по его изучению на разных материалах и в разных условиях, а, с другой стороны, весь комплекс задач по динамике разреженных газов, включая расчет кинетических коэффициентов движения газов в каналах, необходимо пересмотреть с точки зрения новых граничных условий, учитывающих новые данные по функциям рассеяния и не максвелловскую десорбцию.

В последнее время (середина 80-х) предсказаны новые явления переноса газов в каналах, обусловленные взаимодействием подсистем газа, адсорбата и фононов твердого тела и носящих название **эффектов увлечения**. В этом направлении в теории сделаны только первые шаги, которые требуют дальнейшего развития, а в эксперименте в этой области исследований - совершенно чистое поле деятельности. В перспективе этих работ - создание новых способов управления газовыми потоками и потоками компонентов смесей (разделение).

3.7.2. Многоатомные газы.

Молекулы многоатомных газов являются более сложными образованиями, чем атомы, и поэтому их состояние характеризуется большим числом параметров. Кроме скорости частиц как целого, состояние молекул будет зависеть от уровней энергии вращения молекулы и колебаний атомов в ней.

Рассеяние частиц друг на друге и столкновение их со поверхностью могут изменять внутреннее состояние молекул, законы рассеяния усложняются за счет потери сферической симметрии парного потенциала. В результате кинетические коэффициенты будут содержать дополнительные вклады, обусловленные сложной структурой молекул, их несферичностью, наличием колебательных и вращательных степеней свободы.

Газ вращающихся молекул имеет дополнительные характеристики - суммарный момент количества движения и связанный с ним суммарный магнитный момент. В равновесии, очевидно, распределение по направлениям векторов момента количества движения молекул изотропно и суммарный момент обращается в нуль. Но если в газе возбуждена неравновесность и появляется физически выделенное направление, то распределение по векторам моментов теряет изотропность. Подобные явления носят название **поляризационных эффектов**.

Эти эффекты очень разнообразны. Очевидно, что любой тип неравновесности будет характеризоваться своей, присущей только ему, поляризацией. Самый прямой способ исследования таких явлений - измерение функций распределения по моментам количества движения. Но это трудно осуществимо, и поэтому находят и измеряют какое-либо свойство, чувствительное к отклонениям функции распределения по моментам от равновесной.

В частности, было обнаружено **двойное лучепреломление** в газе двухатомных молекул, находящемся в состоянии вязкого течения. Это явление заключается в том, что монохроматический луч света распадается на два линейно поляризованных луча с различными показателями преломления. Это связано с оптической анизотропией линейных молекул, т.е. разным взаимодействием молекул с квантами света в зависимости от ориентации молекулы по отношению к скорости распространения света.

Другой способ заметить неравновесность распределения по моментам количества движения - **наблюдение неравновесных свойств в магнитных полях**. В опытах регистрируют изменение кинетических коэффициентов, обусловленное включением магнитного поля. Это изменение носит название **эффекта Зенфлбена-Беенаккера**. В настоящее время этот эффект изучен, в основном, только для кинетических коэффициентов локальной термодинамики, теплопроводности и вязкости. Только в последнее время появились сообщения о наблюдении изменений потоков Пуазейля и потоков тепла в свободномолекулярном режиме, которые были обусловлены включением магнитного поля. Но остается очень широкое

поле научной деятельности - изучение этих эффектов для остальных диагональных и перекрестных коэффициентов макролокальной и нелокальной неравновесной термодинамики.

Следует заметить, что столкновения молекул с поверхностью являются не менее чувствительными по отношению к распределению молекул по внутренним степеням свободы, чем их рассеяние друг на друге. Поэтому и исследование влияния магнитного поля на кинетические коэффициенты, в существенной степени зависящие от характера столкновений с твердым телом, является перспективным. Это подтверждают эксперименты по прямому измерению функций распределения по внутренним степеням свободы молекул, десорбирующихся с поверхностей после полной термализации. В таких опытах, в частности, обнаружена поляризация потока десорбции линейных двухатомных молекул, связанная с некоторой стесненностью их вращения в адсорбированном состоянии.

Одна из последних новинок в исследовании многоатомных газов - это **явление светоиндуцированного дрейфа**. Суть эффекта состоит в возникновении течения многоатомного газа под действием лазерного луча, частота излучения которого является резонансной по отношению к возбуждению колебательных степеней свободы газовых молекул. Это течение не является результатом давления света, которое оказывается в данном случае пренебрежительно малым. Для того, чтобы вызвать конвекцию, частота излучения подбирается несколько смещенной относительно резонансной для неподвижной молекулы. В результате этого смещения частота оказывается резонансной из-за эффекта Доплера для молекул,двигающихся, например, в сторону распространения света. Поэтому энергетически возбужденными оказываются молекулы, преимущественно летящие в одну сторону. Такие молекулы имеют большие сечения взаимодействия и вызывают за счет этого некоторое результирующее воздействие на газ. Светоиндуцированный дрейф также можно наблюдать и в капиллярах в свободномолекулярном режиме. В таких опытах можно почерпнуть много полезной информации о взаимодействии с поверхностью твердых тел возбужденных газовых молекул.

Новая информация о неравновесном поведении газов дает новые способы управления технологическими процессами и позволяет глубже понять общие закономерности кинетических явлений, присущие всем агрегатным состояниям веществ.

Таким образом, физика разреженных газов - активно развивающаяся отрасль физики, таящая в себе много новых эффектов и будущих открытий.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- a - коэффициент температуропроводности
 a - диффузионная длина скачка
 c_k - молярная относительная концентрация k -компонента смеси
 c_{ki} - концентрация k -компонента с i -стороны мембраны
 c_V - теплоемкость единицы объема при постоянном объеме
 c_V^m - теплоемкость единицы массы при постоянном объеме
 d, d_k - диаметр молекул-твердых сфер (k -сорта)
 D - плотность фазовых точек
 D - коэффициент диффузии
 D_k - истинный коэффициент диффузии k -компонента смеси
 D_T - коэффициент термодиффузии
 D_{12} - коэффициент взаимной диффузии бинарной смеси
 e, e_k - плотность энергии (k -компонента смеси)
 E - суммарная кинетическая энергия системы частиц
 E_1 - кинетическая энергия одной частицы
 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), f_k(\mathbf{r}, \mathbf{v}_k, t)$ - одночастичная функция распределения (k -компонента смеси)
 $f_0(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ - локальномаксвелловская функция распределения
 $f_{00}(\mathbf{v})$ - абсолютная максвелловская функция распределения
 f - фактор Эйкена
 f_N - N -частичная функция распределения
 F - свободная энергия
 \mathbf{F}_a - сила, действующая на a -частицу
 G - потенциал Гиббса
 G - числовой расход молекул газа через мембрану (канал)
 $G(E_1)$ - плотность состояний
 h - плотность энтальпии
 $h(\mathbf{v}, \mathbf{r})$ - функция возмущения нелокальной задачи
 $h, \hbar = h/2\pi$ - постоянная Планка
 h_k - парциальная энтальпия на одну частицу k -компонента смеси
 $h_k(\mathbf{v}_k, x, y)$ - функция возмущения k -компонента в методе Черчиньяни
 H - гамильтониан
 H - энтальпия
 J_e - поток энергии через мембрану (канал)
 J_s - поток энтропии через мембрану (канал)
 J_u - неконвективный поток внутренней энергии

$J_Q;^n, J_Q;^n$ - поток тепла через левую и правую части боковой поверхности мембраны
 $J_{q\parallel}, J_{q\perp}$ - продольная и поперечная составляющие потока тепла в мембране
 J_Q - поток тепла через боковую поверхность мембраны
 J_D - объемный диффузионный поток через мембрану
 J_p - среднечисловой объемный поток через мембрану
 J_q - поток тепла через мембрану
 J_k - поток частиц k -компонента через мембрану
 J, J_{kl}, I, I_{kl} - интеграл столкновений частиц (k -сорта с частицами l -сорта)
 \mathbf{J}_q - плотность потока тепла
 \mathbf{J}_e - плотность потока кинетической энергии
 \mathbf{J}_k - плотность потока диффузии k -компонента
 $\mathbf{J}_{s,полн}, \mathbf{J}_s$ - вектор плотности потока энтропии с учетом ее конвективного переноса и без него, соответственно
 \mathbf{J}_{qn} - проекция плотности потока тепла на нормаль к поверхности
 $\mathbf{J}_q;^l$ - плотность потока тепла без вклада за счет диффузии
 k_1, k_2, k_3 - квантовые числа
 k - постоянная Больцмана
 k_T - термодиффузионное отношение (фактор)
 K_n - число Кнудсена
 L - длина канала
 L_c - координата центрального сечения канала
 $L_{qq};^{ml}, \dots$ - кинетические коэффициенты макролокальной неравновесной термодинамики
 L_{qq}, \dots - кинетические коэффициенты
 $L_{qq};^l, \dots$ - кинетические коэффициенты локальной неравновесной термодинамики
 m - масса частицы
 n, n_k - плотность числа частиц (k -компонента)
 n_{kl} - плотность числа частиц k -компонента в l -резервуаре
 $n_j;^-$ - среднее число частиц на одно состояние, принадлежащее j -интервалу энергии
 N - число частиц в системе
 N_{kl} - плотность столкновений молекул k -компонента с молекулами l -компонента
 N_W - плотность столкновений молекул с поверхностью
 p, p_k - давление (парциальное давление k -компонента)
 $p(n, m)$ - вероятность частице находиться в узле m в момент n
 \vec{P} - тензор давлений

p_i - обобщенный импульс i -частицы
 p_i - давление с i -стороны мембраны
 q_i - обобщенная координата i -частицы
 \mathbf{r} - радиус-вектор положения точки в пространстве
 r - радиальная координата
 R - радиус канала
 R_0 - радиус колбы
 $R_{\text{я}}$ - радиус ячейки мембраны
 s - плотность энтропии
 S - энтропия системы
 Sc - число Шмидта
 t - время
 t_m - время достижения максимальной разности температур
 T_i - температура с i -стороны мембраны
 T - температура
 T_W - температура поверхности
 u - плотность внутренней энергии
 \mathbf{u}, \mathbf{u}_k - средняя скорость газовых частиц (k -компонента)
 \mathbf{u}_{kl} - средняя скорость молекул k -компонента после столкновения с молекулами l -компонента
 U - внутренняя энергия системы
 \vec{U} - единичный тензор
 $U(r_{ab})$ - потенциальная энергия взаимодействия двух частиц
 \mathbf{u}, \mathbf{u}_k - скорость молекулы (k -компонента)
 \mathbf{u}_0 - среднemasсовая скорость смеси
 u_t - средняя тепловая скорость молекулы
 V - объем
 V_m - собственный объем молекул системы
 \mathbf{w} - среднечисловая скорость смеси
 $W_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N}$ - вероятность застать систему N частиц в состоянии с набором волновых векторов $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N$
 W - вероятность прохождения канала
 X_n - термодинамическая сила
 Z - статистический интеграл
 α - коэффициент аккомодации газовых молекул на поверхности
 α_k - логарифм средней доли занятых состояний k -компонента
 α_p - постоянная бародиффузии
 α^l, α^r - коэффициент аккомодации в левой и правой частях канала
 Γ - число возможных микросостояний системы частиц

$\Gamma_1(T)$ - число состояний одной частицы для распределения по энергии, соответствующего температуре T
 Γ_j - число возможных микросостояний j -подсистемы частиц
 $\delta(x)$ - дельта-функция Дирака
 δ_{ij} - символ Кронекера
 η - коэффициент вязкости
 ϑ - угловая координата
 χ - коэффициент теплопроводности
 λ - длина свободного пробега газовых молекул в системе
 λ_{kl} - длина свободного пробега молекул k -компонента по отношению к столкновениям с молекулами l -компонента
 $\lambda_{кв}$ - длина волны Де-Бройля
 μ, μ_k - химический потенциал молекул (k -компонента)
 ν_{kl} - вероятность для молекулы k -компонента столкнуться за единицу времени с молекулами l -компонента
 ν, ν_k - вероятность для молекулы (k -компонента) столкнуться за единицу времени с молекулами всех сортов
 ξ - коэффициент объемной вязкости
 Π - $1/3$ следа тензора вязких напряжений
 $\overset{0}{\Pi}$ - бездивергентный тензор вязких напряжений
 $\vec{\Pi}$ - тензор вязких напряжений
 ρ, ρ_k - массовая плотность (k -компонента)
 σ - плотность производства энтропии
 σ_η - коэффициент вязкого скольжения
 σ, σ_{kl} - сечение столкновений молекул (k - и l -компонентов)
 Σ - производство энтропии в системе
 Σ_y - производство энтропии на единицу длины ячейки
 $\tau_{вз}$ - время столкновения молекул
 τ_{p1} - время релаксации давления в газе Эйлера
 τ_{p2} - время релаксации давления в вязком газе
 τ_c - время релаксации концентрации
 τ_T - время релаксации температуры
 τ_l - время релаксации в локальном элементе объема
 τ_m - время релаксации в мембране
 τ_k - время релаксации в системе колб
 φ - угловая координата
 $\varphi_k(\mathbf{v}_k)$ - функция возмущения k -компонента метода Чепмена-Энскога
 $\psi(\mathbf{v})$ - молекулярный признак
 $\psi(\mathbf{r})$ - волновая функция

ω_1, ω_2 - обратные времена релаксации в системе двух колб

Ω - площадь поверхности

$\Omega_{я}$ - площадь сечения ячейки

* - знак умножения

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М., 1964.
2. Резибуа П., Де Леннер М. Классическая кинетическая теория жидкостей и газов. М., 1980.
3. Либов Р. Введение в теорию кинетических уравнений. М., 1974.
4. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М., 1964.
5. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М., 1979.
6. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М., 1960.
7. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М., 1976.
8. Коган М.Н. Динамика разреженного газа. М., 1967.
9. Черчиньяни К. Теория и приложения уравнения Больцмана. М., 1978.
10. Газодинамика неравновесных систем «разреженный газ – ядерная мембрана», Дисс. на соискание степени д.ф.-м.н., Одесский национальный политехнический университет, Одесса, 2002.
11. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., 1961.
12. Черняк В.Г., Суетин П.Е. Введение в кинетическую теорию разреженного газа. Свердловск, 1989.
13. Селезнев В.Д. Движение разреженных газов и их смесей в каналах мембран. Роль взаимодействия газ-твердое тело. Дисс. на соискание степени д.ф.-м.н., УПИ, Свердловск, 1989.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГЛАВА 1. ГАЗООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

- 1.1. Основные направления применения газовых технологий
- 1.2. Газы как объект научных исследований
- 1.3. Общая характеристика газовых частиц
- 1.4. Классификация газов по степени разрежения и режимам переноса

ГЛАВА 2. НЕРАВНОВЕСНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ГАЗОВ

- 2.1. Молекулярная динамика. Идея статистического описания
- 2.2. Основные понятия и определения статистической физики
 - 2.2.1. Степень свободы
 - 2.2.2. Фазовое пространство. Фазовая точка системы. Фазовая траектория.
 - 2.2.3. Неустойчивость фазовых траекторий
 - 2.2.4. Принципиальная ограниченность точности задания начальных условий
 - 2.2.5. Вероятностное задание начальных условий и вероятностное описание эволюции газового состояния
 - 2.2.6. Статистический ансамбль
 - 2.2.7. Уравнение Лиувилля N -частичной системы
 - 2.2.8. Уравнение Лиувилля для независимых подсистем
 - 2.2.9. Одночастичное уравнение Лиувилля
 - 2.2.10. Равновесная функция распределения
- 2.3. Неравновесный процесс как эволюция систем к наиболее вероятному макросостоянию
 - 2.3.1. Квантовомеханические энергетические уровни частицы в потенциальном ящике
 - 2.3.2. Энергетическая плотность числа состояний одной частицы в потенциальном ящике
 - 2.3.3. Постановка задачи для системы N частиц в потенциальном ящике
 - 2.3.4. Определение вероятности фиксированного состояния N -частичной системы при заданном распределении частиц по энергии

- 2.3.5. Эволюция систем многих частиц к максимальному возможному числу микросостояний
- 2.3.6. Число возможных микросостояний системы при заданном распределении частиц по энергии
- 2.3.7. Число возможных микросостояний системы для макросостояния, задаваемого одночастичной функцией распределения
- 2.3.8. Определение распределения частиц по энергии, максимизирующего число возможных состояний при заданной суммарной энергии
- 2.3.9. Число возможных состояний и энтропия равновесной системы
- 2.3.10. Условия равновесия подсистем, обменивающихся частицами, импульсом и энергией
- 2.3.11 Работа изменения объема газа и термодинамические потенциалы разреженного газа
- 2.4. Локальная неравновесная термодинамика газов
 - 2.4.1. Типы неравновесности в газах и времена их релаксации
 - 2.4.2. Иерархия времен релаксации
 - 2.4.3. Основная тенденция эволюции неравновесных систем.
 - 2.4.4. Уравнение баланса энтропии
 - 2.4.5. Скорость изменения энтропии вдоль траектория движения элемента газа
 - 2.4.6. Закон сохранения числа частиц
 - 2.4.7. Закон сохранения импульса
 - 2.4.8. Закон сохранения энергии
 - 2.4.9. Плотность потока и производство энтропии
 - 2.4.10. Сдвиговая и объемная вязкость
 - 2.4.11. Феноменологические уравнения для потоков
 - 2.4.12. Условия, накладываемые на кинетические коэффициенты требованием неотрицательности производства энтропии
 - 2.4.13. Соотношения взаимности Онзагера
 - 2.4.14. Система уравнений переноса частиц, импульса и энергии в локальной неравновесной термодинамике
 - 2.4.15. Основные достоинства и недостатки локальной неравновесной термодинамики

- 2.5. Неравновесная термодинамика переноса газов в многофазных системах
 - 2.5.1. Общая характеристика нелокальных методов
 - 2.5.2. Постановка задачи переноса бинарной газовой смеси в пористой мембране
 - 2.5.3. Уравнение баланса энтропии в объеме, включающем мембрану
 - 2.5.4. Производство энтропии в мембранах с проницаемыми для тепла боковыми стенками
 - 2.5.5. Термодинамические силы, вызывающие перенос газа в мембране
 - 2.5.6. Термодинамические потоки числа частиц и тепла
 - 2.5.7. Феноменологические выражения для потоков тепла и числа частиц
 - 2.5.8. Эффекты переноса тепла при линейном распределении температуры в перегородке
 - 2.5.9. Эффекты теплообмена газа с перегородкой
 - 2.5.10. Эффекты среднеобъемного потока смеси через мембрану
 - 2.5.10.1. Тепловой крип
 - 2.5.10.2. Эффект Хобсона
 - 2.5.10.3. Течение Пуазейля
 - 2.5.10.4. Диффузионное скольжение
 - 2.5.11. Эффекты диффузионного потока
 - 2.5.11.1. Термическая диффузия
 - 2.5.11.2. Бародиффузия
 - 2.5.11.3. Взаимная диффузия
 - 2.5.12. Производство энтропии и неравновесные процессы в замкнутой системе двух резервуаров, разделенных мембраной
 - 2.5.12.1. Постановка задачи
 - 2.5.12.2. Скорость изменения производства энтропии в замкнутой системе
 - 2.5.12.3. Времена релаксации термодинамических сил в замкнутой системе
 - 2.5.13. Неравновесные процессы в частично замкнутой системе

- 2.5.14. Общая характеристика, достоинства и недостатки нелокальной неравновесной термодинамики макрообъектов
- 2.6. Макролокальная неравновесная термодинамика движения газов в мембранах с длинными каналами
 - 2.6.1. Постановка задачи переноса газов в мембранах с длинными каналами
 - 2.6.2. Уравнение баланса энтропии в элементе ячейки мембраны
 - 2.6.3. Производство энтропии в единице длины ячейки
 - 2.6.4. Феноменологические соотношения для потоков
- 2.7. О неравновесной термодинамике внешнего обтекания тел
- 2.8. Выводы по квазиравновесным методам описания переноса газов

ГЛАВА 3. СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА КИНЕТИЧЕСКИХ

КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕРЕНОСА ГАЗА

- 3.1. Элементарные кинетические теории
 - 3.1.1. Введение
 - 3.1.2. Коэффициенты диффузии случайного блуждания частиц
 - 3.1.3. Свойства максвелловского распределения
 - 3.1.4. Плотность столкновений молекул друг с другом в равновесном однокомпонентном газе
 - 3.1.5. Плотность столкновений молекул равновесного газа с плоской поверхностью
 - 3.1.6. Перенос газов через отверстие в свободномолекулярном режиме
 - 3.1.7. Перенос газов в свободномолекулярном режиме в длинном канале
 - 3.1.8. Кнудсеновское движение газов в каналах произвольной длины
 - 3.1.9. Недостатки элементарных методов определения кинетических коэффициентов в кнудсеновском режиме
 - 3.1.10. Кинетические коэффициенты локальной неравновесной термодинамики
 - 3.1.10.1. Вязкость
 - 3.1.10.2. Теплопроводность
 - 3.1.10.3. Диффузия.

- 3.1.11. Общие особенности элементарных кинетических теорий
- 3.2. Основные понятия строгой кинетической теории
 - 3.2.1. Неравновесная функция распределения и ее моменты
 - 3.2.1.1. Общее понятие о функции распределения
 - 3.2.1.2. Первые моменты функции распределения
 - 3.2.1.3. Характеристики смеси газов
 - 3.2.2. Функция рассеяния парного столкновения газовых молекул
 - 3.2.2.1. Понятие функции рассеяния
 - 3.2.2.2. Принцип детального баланса
 - 3.2.2.3. Сохранение импульса и энергии при парном столкновении частиц
 - 3.2.2.4. Углы поворота относительной скорости
 - 3.2.2.5. Вывод выражения для функции рассеяния парного столкновения
 - 3.2.3. Функция рассеяния газовых молекул на поверхности твердых тел
 - 3.2.3.1. Физические механизмы рассеяния газа на твердом теле
 - 3.2.3.2. Понятие функции (ядра) рассеяния атомов газа на поверхности твердых тел
 - 3.2.3.3. Основные свойства ядер рассеяния
 - 3.2.3.4. Модели ядер рассеяния
- 3.3. Кинетическое уравнение Больцмана
 - 3.3.1. Трудности решения одночастичного уравнения Лиувилля. Переход к статистическому описанию
 - 3.3.2. Вывод уравнения Больцмана
 - 3.3.3. Условия применимости уравнения Больцмана
 - 3.3.4. Число микросостояний N -частичной газовой системы и его стремление к максимальному значению для функций распределения, удовлетворяющих уравнению Больцмана
 - 3.3.4.1. Абсолютный максвеллиан как решение уравнения Больцмана
 - 3.3.4.2. Замечательное свойство моментов интеграла столкновения
 - 3.3.4.3. Теорема о неотрицательности производства энтропии за счет столкновений газ-газ
 - 3.3.4.4. Теорема о неотрицательности производства энтропии за счет столкновений газ-поверхность

- 3.3.5. Анализ уравнения Больцмана методами теории размерностей и подобия
 - 3.3.5.1. Вывод безразмерного уравнения Больцмана
 - 3.3.5.2. Большие отклонения от равновесия
 - 3.3.5.3. Малые отклонения от равновесия
 - 3.3.5.4. Условия, при которых в уравнении Больцмана возникает малый параметр
- 3.4. Кинетические коэффициенты локальной неравновесной термодинамики (расчет методом Чепмена-Энскога)
 - 3.4.1. Общая характеристика метода
 - 3.4.2. Уравнения переноса произвольного молекулярного признака
 - 3.4.3. Уравнение сохранения числа молекул и массы газа
 - 3.4.4. Закон сохранения импульса
 - 3.4.5. Закон сохранения энергии
 - 3.4.6. Уравнения Эйлера
 - 3.4.7. Вывод интегральных уравнений для функции
 - 3.4.8. Функция возмущения
 - 3.4.9. Макроскопические потоки и коэффициенты переноса
 - 3.4.9.1. Диффузионный поток
 - 3.4.9.2. Тепловой поток
 - 3.4.10. Соотношения Онзагера для перекрестных коэффициентов
 - 3.4.11. Коэффициент теплопроводности однокомпонентного газа
 - 3.4.12. Формулы для кинетических коэффициентов локальной неравновесной термодинамики в первом приближении метода Чепмена-Энскога
 - 3.4.12.1. Коэффициент вязкости однокомпонентного газа
 - 3.4.12.2. Коэффициент взаимной диффузии
 - 3.4.12.3. Коэффициент вязкости бинарной смеси газов
 - 3.4.12.4. Коэффициент термодиффузии
 - 3.4.13. О методах измерения кинетических коэффициентов локальной неравновесной термодинамики
 - 3.4.13.1. Коэффициент теплопроводности
 - 3.4.13.2. Коэффициент вязкости
 - 3.4.13.3. Коэффициент взаимной диффузии
 - 3.4.13.4. Термодиффузионный фактор

- 3.5. Кинетические коэффициенты переноса газов произвольной разреженности в длинных каналах
 - 3.5.1. Квазиравновесие в элементе длины канала
 - 3.5.2. Постановка задачи о переносе бинарной смеси газов в длинных каналах (метод Черчиньяни)
 - 3.5.3. Модельные уравнения Больцмана для бинарной смеси газов
 - 3.5.4. Интегрально-моментный метод решения модельных уравнений
 - 3.5.5. Кинетические коэффициенты изотермического движения бинарной смеси газов в каналах
 - 3.5.6. Кинетические коэффициенты неизотермического переноса однокомпонентного газа в длинном канале
- 3.6. Тепломассообмен разреженных газов через каналы с произвольным отношением длины к радиусу
- 3.7. Современное состояние и перспективы развития некоторых проблем физики разреженных газов
 - 3.7.1. Одноатомные газы и их смеси
 - 3.7.2. Многоатомные газы

ЛИТЕРАТУРА