

7. Гупало Ю. П., Полянин А. Д. и др. Конвективная диффузия к твердой частице в потоке газа при нелинейной кинетике гетерогенной химической реакции. — ДАН СССР, 1977, т. 237, № 1.
8. Полянин А. Д. О конвективном массотеплообмене реагирующей частицы при малых числах Пекле. — ДАН СССР, 1982, т. 262, № 2.
9. Полянин А. Д. О химической реакции с выделением тепла на поверхности движущейся в газе теплопроводной частицы. — ПМТФ, 1982, № 1.
10. Бенилов М. С., Рогов Б. В., Тирский Г. А. Об полном токе насыщения на электрический зонд в медленно движущейся плазме. — ПМТФ, 1982, № 3.
11. Полянин А. Д. Асимптотический анализ некоторых нелинейных задач о массо- и теплообмене частиц с потоком при малых числах Пекле. — ДАН СССР, 1982, т. 264, № 6.
12. Хаппель Дж., Бреннер Г. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976.
13. Reed L. D. Low Knudsen number heat transfer from two spheres in contact. — Trans. ASME. J. Heat Transfer, 1975, N 4.

УДК 536.75+536—12.01+533.7

## КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕНОСА И СООТНОШЕНИЯ ВЗАИМНОСТИ ОНЗАГЕРА В КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ПЛОТНЫХ СМЕСЕЙ ГАЗОВ

*В. И. Курочкин, С. Ф. Макаренко, Г. А. Тирский*

(Москва)

В последние годы в литературе проявляется повышенный интерес к получению кинетических уравнений для плотных газов и газовых смесей и их решению в гидродинамическом приближении [1—10]. Наибольший практический успех в этом направлении, приводящий не только к гидродинамическим уравнениям, но и к уравнениям переноса с явными выражениями для кинетических коэффициентов, был достигнут на основе рассмотрения кинетической теории плотных газов для модели твердых сферических молекул, развитой Энскогом [11] с помощью неких интуитивных соображений. Энског получил обобщенное уравнение Больцмана, в котором он формально учитывал только парные столкновения [12]. Однако при учете изменения свободного объема, приходящегося на одну молекулу, и экранировки молекулами друг друга в этой теории фактически учитываются тройные корреляции. В дальнейшем было показано, что  $\chi$ -фактор в уравнении Энскога есть не что иное, как локально-равновесная парная корреляционная функция [1].

Попытки расширить область применимости теории Энскога на более реальные потенциалы взаимодействия были сделаны в [2—7]. В [13] дано развитие метода Энскога на случай многоатомных газов. Сравнение рассчитанных по этой теории коэффициентов вязкости и теплопроводности для кислорода и водорода в широком диапазоне значений температуры и давления вплоть до жидкого состояния дало неплохое совпадение с экспериментом.

Обобщение теории Энскога на случай плотных газовых смесей сделано Торном [12]. Однако, как было показано в [14], результаты Торна не согласуются с выводами термодинамики необратимых процессов, в частности, не совпадают выражения для векторов диффузионных сил  $d_i$ , полученные из кинетической теории и методами термодинамики необратимых процессов. Этот факт послужил причиной пересмотра уравнения Энскога для плотных смесей газов. В [15, 16] было предложено и исследовано модифицированное уравнение Энскога. В [16] оно применялось для смесей газов, для линеаризованной формы уравнения методом проекционных операторов были получены кинетические коэффициенты, которые удовлетворяли соотношениям взаимности Онзагера. Дальнейшее исследование модифицированного уравнения Энскога проведено в [17—19], в частности, для его решения применялся метод Чепмена — Энскога.

Следует отметить, что это уравнение выводится на основании тех же предположений, что и исходное уравнение Энскога. Модификация касается лишь вопроса о локализации функции  $\chi$ , однако решение этого вопроса позволяет добиться соответствия между результатами кинетической теории плотных газов Энскога и термодинамикой необратимых процессов. Естественно, что аналогичная модификация кинетических уравнений и гидродинамических следствий из них может быть проведена и для теорий [2—7].

В данной работе на основе метода Чепмена — Энскога получены выражения для «физических» коэффициентов переноса (коэффициентов диффузии, термодиффузии, теплопроводности) и доказано, что они удовлетворяют соотношениям Онзагера. Кроме того, показано, что для плотных газовых смесей вектор  $d_i$ , который появляется в методе Чепмена — Энскога, уже нельзя отождествить с термодинамическим вектором диффузионных сил, как это имеет место для разреженных газов. Уравнения переноса тепла и массы получены в виде, совпадающем с соответствующими выражениями, выведенными в термодинамике необратимых процессов.

1. Будем рассматривать  $N$ -компонентную теплопроводную смесь газов, находящуюся достаточно близко к состоянию равновесия. Тогда для изотропных смесей приведенный поток тепла  $\mathbf{q} = \mathbf{J}_0$  и диффузионные потоки массы  $\mathbf{J}_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) можно представить в виде линейных функций от термодинамических сил  $\mathbf{X}_i$  в виде [20]

$$(1.1) \quad \mathbf{J}_i = \sum_{j=0}^N \alpha_{ij} \mathbf{X}_j \quad (i = 0, 1, \dots, N),$$

где  $\alpha_{ij}$  — феноменологические коэффициенты.

Если силы и потоки выбраны соответствующим образом, т. е. как величины, входящие в выражение для скорости возникновения удельной энтропии  $s$  за счет диффузии и теплопроводности, то феноменологические коэффициенты  $\alpha_{ij}$  в уравнении (1.1) будут удовлетворять соотношениям взаимности Онзагера [20]

$$(1.2) \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (i, j = 0, 1, \dots, N).$$

Конкретные вычисления с использованием тождества Гиббса и законов сохранения массы компонентов и энергии приводят к выражениям [21]

$$(1.3) \quad \mathbf{J}_0 = \mathbf{q} = -\frac{\alpha_{00}}{T} \nabla T + nkT \sum_{j=1}^N \frac{\alpha_{0j}}{\rho_j} \mathbf{d}_j;$$

$$(1.4) \quad \mathbf{J}_i = -\frac{\alpha_{i0}}{T} \nabla T - nkT \sum_{j=1}^N \frac{\alpha_{ij}}{\rho_j} \mathbf{d}_j \quad (i = 1, \dots, N),$$

где

$$(1.5) \quad \mathbf{q} = \mathbf{J}_q - \sum_{j=1}^N h_j \mathbf{J}_j;$$

$$(1.6) \quad \mathbf{d}_i = \frac{x_i}{kT} (\nabla \mu_i)_{E,T} + \frac{p}{nkT} (nv_i^* - y_i) \nabla \ln p + \frac{y_i}{nkT} \left( \sum_{j=1}^N \rho_j \mathbf{F}_j - \rho \mathbf{F}_i \right).$$

Здесь  $\mathbf{J}_q$  — полный поток тепла;  $h_j$ ,  $\mu_j$  — соответственно удельная энтальпия и химический потенциал на одну частицу  $j$ -го компонента;  $v_j^* = \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial p} \right)_{T, x_i}$  — парциальный молярный объем  $j$ -го компонента;  $m_j$ ,  $n_j$ ,  $x_j = \frac{n_j}{n}$ ,  $y_j = \frac{m_j}{m} x_j$  — масса, числовая плотность, молярная и массовая концентрации  $j$ -го компонента;  $n = \sum_{k=1}^N n_k$ ,  $m = \sum_{k=1}^N x_k m_k$  — числовая плотность и средняя молекулярная масса смеси;  $k$  — постоянная Больцмана;  $\mathbf{F}_j$  — массовая сила, действующая на  $j$ -й компонент.

2. Сравним теперь результаты кинетической теории плотных смесей газов [17–19] с выводами термодинамики необратимых процессов [20, 21], т. е. с уравнениями (1.3), (1.4). Подобная инспекция результатов теории Торна была проделана в [14], и оказалось, что уравнения переноса вообще не могут быть представлены в виде (1.3), (1.4), т. е. теория Торна не является адекватной выводам термодинамики необратимых процессов.

Модифицированное уравнение Больцмана — Энского имеет вид

$$(2.1) \quad \frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{c}_i \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{r}_i} = \sum_{j=1}^N \sigma_{ij}^2 \iint \{ \chi_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i + \sigma_{ij} \mathbf{k}) f_i(\mathbf{r}_i) f_i(\mathbf{r}_i + \sigma_{ij} \mathbf{k}) - \\ - \chi_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i - \sigma_{ij} \mathbf{k}) f_i(\mathbf{r}_i) f_i(\mathbf{r}_i - \sigma_{ij} \mathbf{k}) \} (\mathbf{g}_{ji} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{c}_j \quad (i = 1, \dots, N),$$

$$\text{где} \quad \chi_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = 1 + \sum_{h=1}^N \int n_h(\mathbf{r}_h) f_{ih}(r_{ih}) f_{jh}(r_{jh}) d\mathbf{r}_h.$$

Здесь  $f_{ij}(r_{ij}) = \exp(-\varphi_{ij}(r_{ij})/kT) - 1$  — функция Майера, а  $\varphi_{ij}(r_{ij})$  — потенциал взаимодействия молекул сорта  $i$  и  $j$ . Если центр одной молекулы находится в точке  $\mathbf{r}_i$ , то центр другой молекулы в момент столкновения может находиться только в точке  $\mathbf{r}_i - \sigma_{ij}\mathbf{k}$ , где  $\mathbf{k}$  — единичный вектор, направленный от центра  $j$ -й молекулы к центру  $i$ -й молекулы;  $\mathbf{g}_{ji}$  — вектор относительной скорости сталкивающихся молекул. В уравнении функция  $\chi_{ij}$  зависит как от  $\mathbf{r}_i$ , так и от  $\mathbf{r}_j$ , и вопрос о выборе точки для оценки этой функции отпадает сам собой.

Так как нас интересуют лишь потоки тепла и массы, в дальнейшем будем предполагать, что массовых сил и градиентов скоростей в системе нет.

Получение коэффициентов переноса на основе уравнений (2.1) описано в [19] (см. также [22] по теории Торна и [23, 24]). В основе решения лежит метод Чепмена — Энскога. В качестве нулевого приближения берется локально-максвелловская функция распределения

$$(2.2) \quad f_i^{(0)} = n_i \left( \frac{m_i}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( - \frac{m_i \mathbf{C}_i^2}{2kT} \right), \quad \mathbf{C}_i = \mathbf{c}_i - \mathbf{v},$$

где  $\mathbf{c}_i$  — скорость молекул  $i$ -го сорта;  $\mathbf{v}$  — среднemasовая скорость смеси в целом.

Тогда в первом порядке для функций  $\varphi_i^{(1)} = f_i^{(1)}/f_i^{(0)}$  получим систему  $N$  линейных неоднородных интегральных уравнений Фредгольма второго рода

$$(2.3) \quad \sum_{j=1}^N \chi_{ij} I_{ij}(\varphi^{(1)}) = -f_i^{(0)} \left[ L_i \left( \mathbf{W}_i^2 - \frac{5}{2} \right) \mathbf{C}_i \cdot \nabla \ln T + \frac{n_i}{n} \mathbf{d}'_i \cdot \mathbf{C}_i \right],$$

$$\text{где} \quad L_i = 1 + \frac{12}{5} \sum_{j=1}^N B_{ij} \chi_{ij} \mu_{ij} \mu_{ji} n_j;$$

$$\mathbf{W}_i = \left( \frac{m_i}{2kT} \right)^{1/2} \cdot \mathbf{C}_i; \quad \mu_{ij} = \frac{m_i}{m_i + m_j}; \quad \chi_{ij} = 1 + \sum_{h=1}^N n_h a_{ij}^h;$$

$$a_{ij}^h = \frac{\pi}{12} [8(\sigma_{ih}^3 + \sigma_{jh}^3) - 6(\sigma_{ih}^2 + \sigma_{jh}^2)\sigma_{ij} - 3(\sigma_{ih}^2 - \sigma_{jh}^2)^2 \sigma_{ij}^{-1} + \sigma_{ij}^3];$$

$$B_{ij} = \frac{2\pi}{3} \sigma_{ij}^3; \quad \sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j);$$

$$I_{ij}(\varphi^{(1)}) = \int f_i^{(0)} f_j^{(0)} (\varphi_i^{(1)} + \varphi_j^{(1)} - \varphi_i^{(1)'} - \varphi_j^{(1)'}) \sigma_{ij}^2 (\mathbf{g}_{ji} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{c}_j;$$

$$(2.4) \quad \mathbf{d}'_i = x_i \nabla \ln(n_i kT) - \frac{y_i}{nkT} \nabla p + x_i \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{B_{ij}}{n_j T} \nabla (n_j^2 \chi_{ij} T) + \right.$$

$$\left. + B_{ij} \chi_{ij} n_j [(\mu_{ij} - \mu_{ji}) \nabla \ln T + \chi_{ij}^{-1} \nabla h_{ij}] \right\};$$

$$h_{ij} = \sum_{h=1}^N n_h (B_{jh} a_{jh}^i - B_{ih} a_{ih}^j) / B_{ij}.$$

Здесь все величины выражены через диаметры молекул  $\sigma_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ).

Уравнение (2.3) отличается от соответствующего уравнения кинетической теории разреженных газов только постоянными коэффициентами  $\chi_{ij}$ ,  $L_i$ . Это позволяет сразу написать общее решение уравнения (2.3):

$$(2.5) \quad \varphi_i^{(1)} = - \frac{1}{n} \left\{ \sum_{j=1}^N \mathbf{D}_i^j \cdot \mathbf{d}'_j + \mathbf{A}_i \cdot \nabla \ln T \right\},$$

где неопределенные коэффициенты  $\mathbf{D}_i^j$ ,  $\mathbf{A}_i$  зависят от  $\mathbf{C}_i$ .

Интегральные уравнения для функций  $\mathbf{D}_i^j$ ,  $\mathbf{A}_i$  получим, подставляя выражения (2.5) в уравнение (2.3) с последующим приравнением ко-

эффицентов при векторах  $\mathbf{d}_i$ ,  $\nabla \ln T$ :

$$(2.6) \quad \sum_{j=1}^N \chi_{ij} I_{ij}(\mathbf{D}^k) = \frac{n^2}{n_i} f_i^{(0)} (\delta_{ik} - y_i) \mathbf{C}_i;$$

$$(2.7) \quad \sum_{j=1}^N \chi_{ij} I_{ij}(\mathbf{A}) = n f_i^{(0)} \left( \mathbf{W}_i^2 - \frac{5}{2} \right) L_i \mathbf{C}_i.$$

Решение уравнений (2.6), (2.7) ищется в виде разложения по полиномам Сонина  $S_n^m(x)$  [24]:

$$(2.8) \quad \mathbf{D}_i^j = \sum_{p=0}^{r-1} d_{i,p}^{j(r)} S_{3/2}^p(\mathbf{W}_i^2) \mathbf{C}_i;$$

$$(2.9) \quad \mathbf{A}_i = - \sum_{p=0}^r a_{i,p}^{(r)} S_{3/2}^p(\mathbf{W}_i^2) \mathbf{C}_i,$$

где  $r$  — порядок приближения в разложении по полиномам Сонина. Процедура, совершенно аналогичная приведенной в [24], позволяет получить для коэффициентов  $d_{i,p}^{j(r)}$ ,  $a_{i,p}^{(r)}$  следующие алгебраические системы уравнений:

$$(2.10) \quad \sum_{j=1}^N \sum_{q=0}^{r-1} \Lambda_{ij}^{pq} d_{j,q}^{l(r)} = \frac{8}{25k} (\delta_{il} - y_i) \delta_{p0}, \quad p = 0, \dots, r-1;$$

$$(2.11) \quad \sum_{i=1}^N y_i d_{i,0}^{l(r)} = 0;$$

$$(2.12) \quad \sum_{j=1}^N \sum_{q=0}^r \Lambda_{ij}^{pq} a_{j,q}^{(r)} = \frac{4}{5k} L_i x_i \delta_{pi}, \quad p = 0, \dots, r;$$

$$(2.13) \quad \sum_{i=1}^N y_i a_{i,0}^{(r)} = 0,$$

где  $\Lambda_{ij}^{pq}$  — аналог известных интегральных скобок из [24] и могут быть получены из них умножением сечений столкновений на  $\chi_{ij}$ . В случае твердых сферических молекул первые приближения для  $\Lambda_{ij}^{pq}$  находятся в виде

$$\Lambda_{ij}^{00} = \sum_{k=1}^N \frac{x_i x_k}{2^{\nu_{ik}}} (\delta_{ij} - \delta_{kj}),$$

$$\Lambda_{ij}^{01} = \Lambda_{ij}^{10} = \sum_{k=1}^N \frac{x_i x_k}{2^{\nu_{ik}}} (\mu_{ik} \delta_{kj} - \mu_{kj} \delta_{ij}),$$

$$\Lambda_{ij}^{11} = \sum_{k=1}^N \frac{x_i x_k}{3^{\nu_{ik}}} [(30\mu_{ik}^2 + 13\mu_{ki}^2 + 16\mu_{ik}\mu_{ki}) \delta_{ij} - 27\mu_{ik}\mu_{ki} \delta_{kj}],$$

где 
$$\lambda_{ij} = \frac{15k(m_i + m_j)}{8m_i m_j} \eta_{ij}; \quad \eta_{ij} = \frac{5}{16} \left[ \frac{2m_i m_j kT}{\pi(m_i + m_j)} \right]^{1/2} \frac{1}{\chi_{ij} \sigma_{ij}^2}.$$

Имеет также смысл выписать уравнение состояния, которое получается в том же самом виде, что и в теории Торна [14, 22]:

$$(2.14) \quad p = \left( n + \sum_{i,j} n_i n_j B_{ij} \chi_{ij} \right) kT$$

или в виде разложений по степеням плотности:

$$(2.15) \quad p = \left( \sum_i n_i + \sum_{i,j} B_{ij} n_i n_j + \sum_{i,j,h} B_{ijk} n_i n_j n_h \right) kT,$$

где 
$$B_{ijk} = \frac{i}{3} (B_{ij} a_{ij}^k + B_{ik} a_{ik}^j + B_{jk} a_{jk}^i).$$

Прежде чем получать уравнения для потока энергии и массы, следует отметить, что эта процедура будет отличаться от приведенной в [19], где, во-первых, допущена ошибка при получении выражения для потока тепла, а, во-вторых, в качестве вектора диффузионных сил по аналогии с кинетической теорией разреженных газов берется вектор  $\mathbf{d}'_i$ , определенный формулой (2.4), который для плотных газов отличается от термодинамического вектора диффузионных сил, имеющего выражение (1.6). Следуя [19], запишем  $\mathbf{d}'_i$  через производные от химического потенциала.

Для этого сначала найдем химический потенциал из уравнения состояния (2.15), пользуясь термодинамическим соотношением

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{T, N_j} = - \left(\frac{\partial p}{\partial N_i}\right)_{V, T, N_j (j \neq i)},$$

где  $V$  — объем газа.

Интегрируя последнее выражение, получим

$$(2.16) \quad \frac{\mu_i}{kT} = \ln n_i + 2 \sum_j B_{ij} n_j + \frac{3}{2} \sum_{j,k} B_{ijk} n_j n_k + \text{const}(T).$$

С учетом (2.16) можем записать выражение для  $\mathbf{d}'_i$  в виде

$$\mathbf{d}'_i = \frac{x_i}{kT} (\nabla \mu_i)_T - \frac{y_i}{nkT} \nabla p + x_i \sum_{j=1}^N (\delta_{ij} + 2\mu_{ij} B_{ij} \chi_{ij} n_j) \nabla \ln T$$

или в переменных  $x_i$ ,  $p$  и  $T$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{d}'_i = & \frac{x_i}{kT} \sum_{j=1, j \neq i}^N \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j}\right)_{T, p, x_k (k \neq i, j)} \nabla x_j + \frac{p}{nkT} (n_i v_i^* - y_i) \nabla \ln p + \\ & + x_i \left[ 1 - \frac{p v_i^*}{kT} + 2 \sum_{j=1}^N \mu_{ij} B_{ij} \chi_{ij} n_j \right] \nabla \ln T. \end{aligned}$$

Теперь легко найти разницу между «кинетическим» вектором диффузионных сил  $\mathbf{d}'_i$  и термодинамическим вектором диффузионных сил  $\mathbf{d}_i$ :

$$(2.17) \quad \mathbf{d}'_i - \mathbf{d}_i = \alpha_i \nabla \ln T,$$

$$\text{где} \quad \alpha_i = x_i \left[ 1 - \frac{p v_i^*}{kT} + 2 \sum_{j=1}^N \mu_{ij} B_{ij} \chi_{ij} n_j \right].$$

Видно, что для разреженной смеси газов  $\alpha_i \equiv 0$ , т. е. векторы  $\mathbf{d}'_i$  и  $\mathbf{d}_i$  совпадают. Кроме того, важно отметить, что  $\sum_i \mathbf{d}'_i = \sum_i \mathbf{d}_i = 0$ .

Прежде чем приступить к выводу уравнений переноса и доказательству соотношений Онзагера, опишем всю процедуру доказательства в целом. Эта процедура аналогична использованной в [23] для разреженной смеси и заключается в следующем: на основе решения кинетического уравнения вычисляются потоки массы и приведенный поток тепла и выражаются через соответствующие им термодинамические силы (в данном случае  $\nabla \ln T$  и  $\mathbf{d}_i$ ). Если при этом коэффициенты, стоящие перед силами, оказываются симметричными, то соотношения Онзагера доказаны.

Теперь можно получить выражение для диффузионного потока массы

$$\mathbf{J}_i = \rho_i \mathbf{V}_i = m_i \int \mathbf{C}_i \varphi_i^{(1)} f_i^{(0)} d\mathbf{c}_i,$$

Если воспользоваться разложениями (2.8), (2.9) и формулой (2.17), то получим

$$(2.18) \quad \mathbf{J}_i = - \rho_i D_{T_i} \nabla \ln T - \rho_i \sum_{j=1}^N D_{ij} \mathbf{d}_j,$$

где коэффициенты диффузии и термодиффузии в  $r$ -м приближении определяются по формулам

$$(2.19) \quad [D_{ij}]_r = [D_{ji}]_r = \frac{1}{2n} d_{i,0}^{j(r)};$$

$$(2.20) \quad [D_{T_i}]_r = -\frac{1}{2n} \left( a_{i,0}^{(r)} - \sum_{h=1}^N \alpha_h d_{i,0}^{h(r)} \right).$$

Из (2.11), (2.13) и выражений (2.19), (2.20) следует, что коэффициенты  $D_{ij}$  и  $D_{T_i}$  удовлетворяют условиям

$$\sum_{i=1}^N y_i D_{ij} = 0, \quad \sum_{i=1}^N y_i D_{T_i} = 0.$$

Таким образом, в  $N$ -компонентной газовой смеси существует  $(1/2)N \times (N-1)$  независимых коэффициентов многокомпонентной диффузии и  $(N-1)$  независимых коэффициентов термодиффузии.

Перейдем к вычислению потока тепла. Имеем

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_q &= \sum_{j=1}^N \int \frac{1}{2} m_j \mathbf{c}_j \mathbf{c}_j f_j^{(1)} d\mathbf{c}_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sigma_{ij} \chi_{ij} \int \frac{1}{2} m_i (\mathbf{c}_i^2 - \mathbf{c}_i^2) \times \\ &\times \left[ f_i^{(0)} f_j^{(1)} + f_i^{(1)} f_j^{(0)} + \frac{1}{2} \sigma_{ij} \left( f_j^{(0)} \nabla f_i^{(0)} - f_i^{(0)} \nabla f_j^{(0)} \right) \right] \mathbf{k} \sigma_{ij}^2 (\mathbf{g}_{ji} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{c}_i d\mathbf{c}_j = \\ &= \sum_{j=1}^N L_j \mathbf{q}_j - \sum_{i,j=1}^N \frac{3k\chi_{ij}}{m_i + m_j} \nabla T + kT \sum_{i,j=1}^N B_{ij} \chi_{ij} n_i n_j (2\mu_{ij} - 6\mu_{ij}\mu_{ji}) \mathbf{V}_i, \end{aligned}$$

$$\text{где } \mathbf{q}_j = \int \frac{1}{2} m_j \mathbf{c}_j \mathbf{c}_j f_j^{(1)} d\mathbf{c}_j; \quad \chi_{ij} = \frac{4}{9} \left( 2\pi kT \frac{m_i m_j}{m_i + m_j} \right)^{1/2} n_j n_i \chi_{ij} \sigma_{ij}^4;$$

$\mathbf{q}_i$  — парциальный поток тепла;  $L_i$  дается формулой, выписанной после уравнения (2.3).

Если снова воспользоваться разложениями (2.8), (2.9), то получим

$$(2.21) \quad \begin{aligned} \mathbf{J}_q &= -\lambda'' \nabla T - nkT \sum_{j=1}^N \left( D_{T_j} - \sum_{h=1}^N \alpha_h D_{jh} \right) \mathbf{d}_j + \\ &+ \frac{5}{2} kT \sum_{j=1}^N L_j n_j \mathbf{V}_j + kT \sum_{i,j=1}^N B_{ij} \chi_{ij} n_i n_j (2\mu_{ij} - 6\mu_{ij}\mu_{ji}) \mathbf{V}_i. \end{aligned}$$

Здесь коэффициент  $\lambda''$  в  $r$ -м приближении имеет вид

$$[\lambda'']_r = \frac{5k}{4} \sum_{j=1}^N x_j L_j a_{j,1}^{(r)} + \sum_{i,j=1}^N \frac{3k\chi_{ij}}{m_i + m_j}.$$

Теперь для приведенного потока тепла  $\mathbf{q}$  можно получить выражение

$$(2.22) \quad \mathbf{q} = \mathbf{J}_q - \sum_{j=1}^N \rho_j h_j \mathbf{V}_j = \mathbf{J}_q - \sum_{j=1}^N n_j \left( \frac{3}{2} kT + p v_j^* \right) \mathbf{V}_j.$$

Подставляя в (2.22) выражение (2.21) для потока тепла и используя соотношения (2.17), (2.18) и выражение для  $L_i$ , получаем

$$(2.23) \quad \begin{aligned} \mathbf{J}_0 = \mathbf{q} &= -\lambda'' \nabla T - nkT \sum_{j=1}^N \left( D_{T_j} - \sum_{i=1}^N \alpha_i D_{ij} \right) (\mathbf{d}_j + \alpha_j \nabla \ln T) - \\ &- nkT \sum_{j=1}^N \alpha_j \left( D_{T_j} \nabla \ln T + \sum_{i=1}^N D_{ij} \mathbf{d}_i \right) = - \left[ \lambda'' + nk \sum_{j=1}^N \alpha_j \left( 2D_{T_j} - \right. \right. \\ &\left. \left. - \sum_{i=1}^N \alpha_i D_{ij} \right) \right] \nabla T - nkT \sum_{i=1}^N D_{T_i} \mathbf{d}_i = -\lambda' \nabla T - nkT \sum_{i=1}^N D_{T_i} \mathbf{d}_i, \end{aligned}$$

где коэффициент  $\lambda'$  в  $r$ -м приближении имеет вид

$$(2.24) \quad [\lambda']_r = [\lambda'']_r + nk \sum_{i=1}^N \alpha_i \left( 2 [D_{T_i}]_r - \sum_{j=1}^N \alpha_j [D_{ij}]_r \right) = \\ = k \sum_{i=1}^N \left[ \frac{5}{4} L_i \bar{x}_i \bar{a}_{i,1}^{(r)} - \alpha_i \left( a_{i,0}^{(r)} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \alpha_j d_{i,0}^{j(r)} \right) \right] + \sum_{i,j=1}^N \frac{3k\kappa_{ij}}{m_i + m_j}.$$

Можно также получить выражение для полного коэффициента теплопроводности. Для этого надо переписать выражение (2.23) через  $\nabla T$  и  $\mathbf{V}_j$ :

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T + nkT \sum_{j=1}^N k_{T_j} \mathbf{V}_j.$$

Здесь термодиффузионные отношения  $k_{T_j}$  определяются из уравнений

$$(2.25) \quad \sum_{j=1}^N D_{ij} k_{T_j} = D_{T_i};$$

$$(2.26) \quad \sum_{i=1}^N k_{T_i} = 0.$$

Сравнивая (2.25) и (2.23), получим для коэффициента теплопроводности в  $r$ -м приближении

$$[\lambda]_r = [\lambda']_r - nk \sum_{i=1}^N [k_{T_i}]_r [D_{T_i}]_r.$$

Теперь можем сравнить выражения (2.18), (2.23) с (1.3), (1.4) и найти связь между коэффициентами  $\alpha_{ij}$  и  $\lambda'$ ,  $D_{T_i}$  и  $D_{ij}$ :

$$\alpha_{00} = \lambda T, \quad \alpha_{i0} = \alpha_{0i} = \rho_i D_{T_i}, \quad \alpha_{ij} = \frac{\rho_i \rho_j}{nkT} D_{ij}.$$

Таким образом, доказано выполнение соотношений Онзагера для физических коэффициентов переноса, получаемых из решения модифицированного уравнения Энского для плотных смесей газов.

Интересно сравнить коэффициенты диффузии, термодиффузии и теплопроводности, определяемые формулами (2.19), (2.20) и (2.24), с коэффициентами переноса, полученными в [16]. Такое исследование было проделано в рамках системы «сил» и «потоков», принятой в данной работе, и показало полное соответствие коэффициентов. Ниже приведены соотношения, связывающие коэффициенты (2.19), (2.20) и (2.24) с коэффициентами  $L_{ll'}$ , определенными формулами (3.24) работы [16]:

$$D_{ll'} = \frac{nkT}{\rho_l \rho_{l'}} L_{ll'}, \quad D_{Tl} = \frac{1}{\rho_l} \left( L_{l0} - \sum_{l'} L_{ll'} \frac{p v_{l'}}{m_{l'}} \right), \\ \lambda' = \frac{1}{T} \left[ L_{00} - \sum_l \frac{p v_l^*}{m_l} \left( 2L_{l0} - \sum_{l'} \frac{p v_{l'}}{m_{l'}} L_{ll'} \right) \right].$$

Следует отметить, что модификация уравнения Энского, по-видимому, влияет на коэффициенты переноса только во втором приближении по плотности, что вполне соответствует выводам [14]. В частности, можно показать, что термодиффузионное отношение  $k_T$  для двухкомпонентной смеси в первом приближении по плотности совпадает с рассчитанным на основе теории Торна (см. [14]).

Поступила 25 II 1983

## ЛИТЕРАТУРА

1. Rice S. A., Kirkwood J. G. et al. Statistical mechanical theory of transport processes. XII. Dense rigid sphere fluids. — J. Chem. Phys., 1959, vol. 31, p. 575.
2. Rice S. A., Allnatt A. R. On the kinetic theory of dense fluids. VI. Singlet distribution function for rigid spheres with an attractive potential. — J. Chem. Phys., 1964, vol. 34, p. 2144.
3. Allnatt A. R., Rice S. A. On the kinetic theory of dense fluids. VII. The doublet distribution function for rigid spheres with an attractive potential. — J. Chem. Phys., 1964, vol. 34, p. 2156.
4. Prigogine I., Nicolis G., Misguich. Local equilibrium approach to transport processes in dense media. — J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, N 12.
5. Wei C. C., Davis H. T. Kinetic theory of dense fluid mixtures. II. Solution to the singlet distribution functions for the Rice — Allnatt model. — J. Chem. Phys., 1966, vol. 45, N 7.
6. Davis H. T. A kinetic theory of dense fluids. — J. Stat. Phys., 1973, vol. 7, N 3.
7. Davis H. T. Kinetic theory of dense fluids and liquids revisited. — Adv. Chem. Phys., 1973, vol. 24, p. 257.
8. Климонтович Ю. Л. Кинетическая теория неидеального газа и неидеальной плазмы. М.: Наука, 1975.
9. Дубровский Г. В., Богданов А. В. К выводу обобщенного кинетического уравнения больцмановского типа. — Вестн. ЛГУ, 1976, № 13.
10. Рудяк В. Я., Яненко П. П. О влиянии эффектов памяти и нелокальности на процессы переноса в газах и жидкостях. Препринт № 4. Новосибирск: ИТПМ СО АН СССР, 1979.
11. Enskog D. Kinetische Theorie der Wärmeleitung, Reibung und Selbstdiffusion in gewissen verdichteten Gasen und Flüssigkeiten. — Kungl. Svenska Vet. — Ak. Handl., 1922, N 4.
12. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М.: ИЛ, 1960.
13. Hanlay H. G. M., McCarty R. D., Cohen E. G. D. Analysis of the coefficients for simple dense fluids: application of the modified Enskog theory. — Physica, 1972, vol. 60, p. 322.
14. Barajas L., Garsia-Colin L. S., Pina E. On the Enskog — Thorne theory for a binary mixtures of dissimilar rigid spheres. — J. Stat. Phys., 1973, vol. 7, N 2.
15. Van Beijeren H., Ernst M. H. The modified Enskog equation. — Physica, 1973, vol. 68, p. 437.
16. Van Beijeren H., Ernst M. H. The modified Enskog equation for mixtures. — Physica, 1973, vol. 70, p. 225.
17. Курочкин В. П. Об уравнениях переноса для смесей плотных газов. — Тр. МФТИ. Сер. Аэрофизика и прикладная математика, 1978.
18. Струминский В. В., Курочкин В. П., Кульбицкий Ю. П. Законы механики дисперсных сред и двухфазных систем в связи с проблемами повышения эффективности технологических процессов. Статистические методы. Препринт № 2. Сектор механики неоднородных сред АН СССР. М., 1979.
19. Курочкин В. П. Кинетическая теория плотных газовых смесей. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук. М.: МФТИ, 1980.
20. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
21. Колесниченко А. В., Тирский Г. А. Соотношения Стефана — Максвелла и поток тепла для неидеальных многокомпонентных сплошных сред. — ЧММСС, 1976, т. 7, № 4.
22. Tham M. K., Gubbins K. E. Kinetic theory of multicomponent dense fluid mixtures of rigid spheres. — J. Chem. Phys., 1971, vol. 55, N 1.
23. Гиришфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961.
24. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976.

УДК 532.526.4

### ТУРБУЛЕНТНАЯ ВЯЗКОСТЬ ДЛЯ РАСЧЕТА НЕСЖИМАЕМОГО ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ НА ШЕРОХОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Г. Ф. Сивых  
(Новосибирск)

Существует два подхода к определению характеристик турбулентного пограничного слоя: интегральные и дифференциальные (конечно-разностные) методы. Первый подход связан с использованием интегральных соотношений, когда уравнения пограничного слоя удовлетворяются только в среднем по его толщине и позволяют рассчитать лишь интегральные характеристики, такие как коэффициент трения, толщина