

11. Тарасов В. Ф., Якушев В. И. Экспериментальные исследования переноса примеси турбулентным вихревым кольцом // ПМТФ.— 1974.— № 1.

г. Обнинск

Поступила 21/IV 1988 г.,
в окончательном варианте — 10/IV 1990 г.

УДК 532.542.2

А. И. Мошинский

ЭФФЕКТИВНАЯ ДИФFUЗИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ В НЕОДНОМЕРНЫХ ПОТОКАХ

Для описания различных процессов теплообмена в природных условиях и технологических устройствах широко используется диффузионная модель дисперсии вещества. Огромная сфера приложений и существенные упрощения в описании процессов по сравнению с полной системой уравнений гидродинамики и теплопереноса служат основными причинами интереса исследователей к проблемам дисперсии. Преимущества теории дисперсии выражаются в известном смысле в осредненном описании процессов, когда некоторые переменные характеристики заменяются постоянными параметрами, и, кроме того, в понижении размерности уравнений задачи.

Диффузионная модель используется на практике давно, но только с основополагающих работ Дж. Тейлора [1, 2] данная схема получила обоснование как (в некотором смысле) предельная и это направление стало избавляться от эмпиризма. Работы [1, 2] послужили мощным толчком к изучению различных аспектов теории дисперсии, можно выделить несколько оригинальных подходов к проблеме [3—8] и обзорное обсуждение [9], распространяющие теорию на более сложные случаи.

В отмеченных работах, как и во многих других, рассматривалось только одно уравнение конвективной диффузии, тогда как на практике не редки задачи, когда смесь содержит несколько компонентов и(или) следует учитывать влияние перекрестных эффектов типа термодиффузии и т. п. при течении смеси в каналах и аналогичных областях. Обобщению теории дисперсии на случай течения многокомпонентной системы в круглой трубе посвящена работа [10], где принималось во внимание также наличие реакции первого порядка на стенке канала. Здесь мы усложним анализ на предмет учета зависимости коэффициентов диффузии от концентрации компонентов и температуры, а также примем во внимание возможность неоднородности течения жидкости в канале. Таким образом, будем исходить в общем случае из нелинейной постановки задачи.

Одним из примеров приложений теории дисперсии многокомпонентных смесей могут служить задачи жидкостной капиллярной хроматографии. В [11, 12] изучалось влияние эффекта термодиффузии на процесс дисперсии вещества, однако в них профиль температуры был определен ранее и независимо от концентрации целевого компонента, т. е. не учитывалось в полной мере влияние изменений градиентов концентрации вещества на перенос тепла, как того требуют уравнения термодинамики необратимых процессов и, в частности, принцип взаимности Онзагера [13, 14]. Таким образом, в [11, 12], по существу, имели дело с одним уравнением для концентрации вещества, т. е. с некоторой модификацией обычной однокомпонентной теории дисперсии [1, 2].

Определенный интерес для приложений представляет случай дисперсии вещества при резком снижении коэффициента эффективной диффузии в отдельных областях течения, где происходит контакт между циркуляционными зонами. Показано, что при подобной ситуации целесообразно переходить к ячеечному описанию процесса, асимптотически обоснованному в определенном интервале времени.

1. Вывод уравнения эффективной диффузии. Рассмотрим движение многокомпонентной смеси в круглой трубе при наложении на основной поток со средней скоростью u циркуляционного течения, характеризуемого компонентами скорости w , v по осям z и r цилиндрической системы координат соответственно. Будем считать распределение вещества осесимметричным: $\partial C/\partial \varphi = 0$, где C — вектор-столбец концентраций веществ, φ — циклическая координата. Это приводит к отсутствию в основной системе уравнений теплопереноса

$$(1.1) \quad r \left\{ \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} + w \frac{\partial C}{\partial z} + v \frac{\partial C}{\partial r} - \frac{\partial}{\partial z} \left[L(C) \frac{\partial C}{\partial z} \right] \right\} = \frac{\partial}{\partial r} \left[L(C) \frac{\partial C}{\partial r} \right]$$

конвективного слагаемого в направлении оси φ . Здесь $L(C)$ — симметричная, положительно определенная квадратная матрица кинетических коэффициентов, как того требуют принципы взаимности Онзагера и возрастания энтропии [13, 14]. В общем случае L зависит от компонент c_i

матрицы C . Одной из компонент матрицы C в случае необходимости можно считать температуру. Вещество в смеси считаем динамически пассивным, т. е. не влияющим на гидродинамические параметры течения, что характерно для гомогенных смесей [15]. Компоненты циркуляционной скорости полагаем известными функциями координат z и r (от φ зависимости нет: $\partial/\partial\varphi = 0$ для любой переменной), т. е. гидродинамические проблемы реализации течения жидкости в трубе будем считать решенными. Подобные течения возникают, например, при наличии мешалок в аппаратах или каких-либо препятствий, струй, каверн и т. д. в канале и представляют определенный интерес в теоретическом, экспериментальном и прикладном отношениях [16—18]. Отметим также, что мы выбрали канал в виде трубы кругового поперечного сечения для сокращения записи некоторых формул и упрощения выкладок. Принципиальная сторона используемого для получения дисперсионных уравнений метода [19, 20] не зависит от формы сечения канала, а результаты получаются аналогичными.

Матричное уравнение (1.1) дополняется начальным

$$(1.2) \quad C|_{t=0} = C_*(z, r), \quad z \in (-\infty, +\infty)$$

и граничным условиями

$$(1.3) \quad L(C)\partial C/\partial r|_{r=a} = 0$$

(a — радиус канала). Редукция матричного уравнения (1.1) к дисперсионному проводится во многом аналогично анализу [19, 20], и фактически отличие многокомпонентного случая от однокомпонентного сводится к аккуратному «сокращению» на квадратную матрицу L и необходимости вместо деления использовать умножение на обратную к L матрицу L^{-1} с той или иной стороны матричного равенства. Например, из условия (1.3), выражающего отсутствие потока вещества на границе канала, следует в силу свойств симметричности и положительной определенности матрицы L , что должно быть $\partial C/\partial r|_{r=a} = 0$. Считаем жидкость, текущую в канале, несжимаемой и границу канала $r = a$ непроницаемой для жидкости. Вышеприведенные аргументы показывают, что усложнения анализа при дисперсии многокомпонентной смеси в канале легко преодолимы и выкладки, аналогичные проведенным в однокомпонентном случае [19, 20], целесообразно опустить.

Ограничиваясь рассмотрением первого приближения, приходим к уравнению

$$(1.4) \quad \frac{\partial G}{\partial t} + u \frac{\partial G}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left\{ [L(G) + L^{-1}(G)E(z)] \frac{\partial G}{\partial z} \right\}.$$

Здесь G — средняя по сечению концентрация (матрица):

$$(1.5) \quad G = \frac{2}{a^2} \int_0^a r C(z, r, t) dr,$$

а $E(z)$ — «конвективная часть» коэффициента дисперсии:

$$(1.6) \quad [E(z) = \frac{2}{a^2} \int_0^a \frac{dr}{r} \left[\int_r^a \xi w(z, \xi) d\xi \right]^2.$$

Уравнение (1.4) применимо при достаточно больших временах, точнее, при $t \geq t_1$, где

$$t_1^{-1} = \frac{2}{L_* a^2} \int_0^a r v^2(0, r) dr,$$

L_* — характерное значение элементов матрицы L . Полученные соотношения (1.4)—(1.6) относятся к установившемуся движению жидкости в ка-

нале. В случае, когда циркуляционное движение нестационарно, функция w , а значит, согласно (1.6), и $E(z)$ зависят от времени.

Точно так же, как в [19, 20], можно получить и начальное условие для уравнения (1.4), используя (1.2) и сращивание двух разложений метода возмущений [21, 22]:

$$G|_{t=0} = G_*(z) = \frac{2}{a} \int_0^a r C_*(z, r) dr.$$

В типичных ситуациях конвективная часть коэффициента дисперсии значительно превосходит молекулярную [3, 19] и, кроме того, изменения $E(z)$ незначительны, поэтому самостоятельный интерес представляет упрощенное уравнение

$$(1.7) \quad \frac{\partial G}{\partial t} + u \frac{\partial G}{\partial z} = E_* \frac{\partial}{\partial z} \left[L^{-1}(G) \frac{\partial G}{\partial z} \right]$$

($E_* = \text{const}$). Но встречаются случаи, когда в отдельных сечениях трубки скорость циркуляционного течения w резко падает. Такое происходит, например, на границах раздела зон с различной завихренностью при обтекании каверн по схеме Лаврентьева [19, 23]. Поскольку подобные эффекты при описании тепломассообменных проблем уравнениями эффективной диффузии изучены слабо, основное внимание в дальнейшем изложении сосредоточим на анализе подобных ситуаций.

При обращении в нуль функции w на жидкой границе раздела зон w имеет первый порядок малости ($\partial w / \partial z \neq 0$ на границе), что приводит к нулю второго порядка для функции E , как это вытекает из (1.6). Все сказанное приводит к необходимости рассматривать погранслоное уравнение вида (подробности в [19, 20])

$$(1.8) \quad \frac{\partial G}{\partial t} + u \frac{\partial G}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \left[L(G) + kz^2 L^{-1}(G) \right] \frac{\partial G}{\partial z} \right\}$$

($k = E''(0)/2$). Подобное упрощение, как и ранее произведенное (1.7), базируется на выполнении соответствующих неравенств [19, 20] для всех компонент матрицы L . Иначе нужно было бы делать специальные оговорки и уточнения для некоторых компонент векторных уравнений (1.7), (1.8).

Главные особенности полученных в этом пункте уравнений дисперсии по сравнению с традиционными — нелинейность уравнений и (даже при $L = \text{const}$, когда уравнения линейны) наличие зависимости коэффициентов дисперсии от продольной координаты. Причем наше внимание привлекают случаи, когда этот коэффициент не просто меняется, а меняется существенно, что приводит к уравнению (1.8). Наиболее прост для анализа и к тому же достаточно распространен случай постоянной матрицы L . Поэтому решение полученных уравнений целесообразно продемонстрировать на примере.

2. Анализ линейной задачи ($L = \text{const}$ (G)). При независимости компонент матрицы L от вектора G системы уравнений (1.4), (1.7), (1.8) можно «расцепить», выполнив линейное преобразование над вектором решения G : $G = RT$, где T — новый искомый вектор решения, а R — квадратная невырожденная матрица, диагонализующая матрицу кинетических коэффициентов:

$$(2.1) \quad D = R^{-1}LR, \quad D_{ij} = \kappa_i \delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, \dots, N$$

(δ_{ij} — символ Кронекера). Существование матрицы R с такими свойствами следует из общих теорем линейной алгебры [24] при условиях, которым удовлетворяет матрица L (симметричность и положительная определенность). Отсюда также вытекает, что $\kappa_i > 0$ при всех i . Действие преобразования (2.1) на все уравнения (1.4), (1.7), (1.8) аналогично, поэтому в дальнейшем будем оперировать только с (1.8), имея в виду задачи, сформулированные выше.

С учетом (2.1) уравнение (1.8) перепишем в форме

$$(2.2) \quad \frac{\partial T_i}{\partial t} + u \frac{\partial T_i}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[(\kappa_i + kz^2\kappa_i^{-1}) \frac{\partial T_i}{\partial z} \right], \quad i = 1, 2, \dots, N.$$

В этом уравнении, как и в (1.8), $z = 0$ выбрали как координату границы раздела двух соседних циркуляционных зон.

В силу одинаковой структуры (2.2) для всех i можно ограничиться исследованием одного уравнения, опустив индекс i там, где это не вызовет недоразумений. Также целесообразно привести (2.2) к «канонической» форме путем выбора безразмерных переменных

$$(2.3) \quad \zeta = zk^{1/2}/\kappa, \quad \tau = tk/\kappa, \quad n = u/2k^{1/2}.$$

Имеем

$$(2.4) \quad \frac{\partial T}{\partial \tau} + 2n \frac{\partial T}{\partial \zeta} = \frac{\partial}{\partial \zeta} \left[(1 + \zeta^2) \frac{\partial T}{\partial \zeta} \right].$$

Критерий n , как следует из (1.6), образован из гидродинамических характеристик процесса — отношения средней скорости переноса u к среднеквадратичной скорости циркуляционного движения на границе раздела

зон, что вытекает из выражения $k = \frac{2}{a^2} \int_0^a rv^2(0, r) dr$, полученного из фор-

мулы (1.6) для функции $E(z)$ после некоторых преобразований с использованием уравнения несжимаемости жидкости. При одинаковых значениях параметров слева и справа от границы зон уравнение (2.4) можно рассматривать в области $\zeta \in (-\infty, +\infty)$. Это обычно и реализуется, поскольку компонента вектора скорости v непрерывна на этой границе, а значит, величина k одна и та же для двух соседних зон при условии, что радиус трубы в месте контакта зон не претерпевает скачка. Хотя в этом случае описание теплообмена в области границы может усложниться, в отдельных примерах также обоснованно [20] считать, что k одна и та же для двух контактирующих каверн. Данное обстоятельство приводит к равенству основного критерия подобия n для двух зон, и, если диффузионные характеристики обеих зон одинаковы (κ — одно и то же), все переменные в (2.3) безразмерны одинаково и могут рассматриваться как непрерывные при переходе через границу $z = 0$ между кавернами.

Интерес представляет задача теплообмена между зонами при начальном условии, которое без ограничения общности записано в терминах матрицы T : $T|_{\tau=0} = f(\zeta)$. Если выполнить преобразование $T = X \exp [n \arctg(\zeta)]$, то для функции X получим вместо (2.4) самосопряженное уравнение

$$(2.5) \quad \frac{\partial X}{\partial \tau} + \frac{n^2}{1 + \zeta^2} X = \frac{\partial}{\partial \zeta} \left[(1 + \zeta^2) \frac{\partial X}{\partial \zeta} \right]$$

при очевидной трансформации начального условия: $X|_{\tau=0} = f(\zeta) \times \exp [-n \arctg(\zeta)]$. Проблема построения решения (2.5) при указанном начальном условии по своей структуре совпадает с методикой поиска разложений произвольных функций в интегралы (ряды) по системе собственных функций соответствующей задачи Штурма — Лиувилля, которая базируется на операционном исчислении и подробно изложена в [25, 26]. Учитывая это, опустим длинные выкладки, использующие свойства функций Лежандра и т. п. [27], и приведем только окончательные результаты для функции T и связанных с задачей нахождения T интегральных преобразований, которые могут быть полезны при рассмотрении других проблем:

$$(2.6) \quad T = 2 \exp \left(n \arctg \zeta - \frac{\tau}{4} \right) \int_0^\infty \frac{r \operatorname{sh}(\pi r) \exp(-\tau^2 r)}{\operatorname{ch}^2(\pi r) + \operatorname{sh}^2(\pi n)} dr \times$$

$$\times \sum_{j=1}^2 \left| \Gamma\left(\rho_j + \frac{ir}{2} - \frac{in}{2}\right) \Gamma\left(\rho_j + \frac{ir}{2} + \frac{in}{2}\right) \right|^2 \Phi_j^n(\xi, r) \int_0^\infty \Phi_j^n(\xi, r) B_j(\xi) d\xi,$$

где

$$B_j(\xi) = \frac{1}{2} [f(\xi) \exp(-n \operatorname{arctg} \xi) + (-1)^j f(-\xi) \exp(n \operatorname{arctg} \xi)];$$

$$\Phi_j^n(x, r) = \frac{\exp\left(-\frac{\pi n}{2}\right) P_{ir-1/2}^{ni}(xi) + (-1)^j P_{ir-1/2}^{ni}(-xi) \exp\left(\frac{\pi n}{2}\right)}{\nu_j 2^{ni+1} \Gamma(\rho_j + ir/2 + in/2) \Gamma(\rho_j + in/2 - ir/2)}; \quad j = 1, 2;$$

$\nu_1 = i$ — мнимая единица; $\nu_2 = 1$; $\rho_1 = 1/4$; $\rho_2 = 3/4$; $P^m(z)$ — функция Лежандра [27]; $\Gamma(z)$ — гамма-функция. Отметим, что функции $\Phi_j^n(x, r)$ вещественны на линии интегрирования. Формулы для искомых интегральных преобразований примут вид

$$(2.7) \quad g(x) = 2 \int_0^\infty \frac{r \operatorname{sh}(\pi r) dr}{\operatorname{ch}^2(\pi r) + \operatorname{sh}^2(\pi n)} \left| \Gamma\left(\frac{1}{4} + \frac{ir}{2} - \frac{in}{2}\right) \right| \times$$

$$\times \Gamma\left(\frac{1}{4} + \frac{ir}{2} + \frac{in}{2}\right) \left| \Phi_1^n(x, r) \right|^2 \int_0^\infty g(\xi) \Phi_1^n(x, r) d\xi;$$

$$(2.8) \quad g(x) = 2 \int_0^\infty \frac{r \operatorname{sh}(\pi r) dr}{\operatorname{ch}^2(\pi r) + \operatorname{sh}^2(\pi n)} \left| \Gamma\left(\frac{1}{4} + \frac{ir}{2} - \frac{in}{2}\right) \right| \times$$

$$\times \Gamma\left(\frac{3}{4} + \frac{ir}{2} + \frac{in}{2}\right) \left| \Phi_2^n(x, r) \right|^2 \int_0^\infty g(\xi) \Phi_2^n(x, r) d\xi.$$

В частном случае $n = 0$ интегральные преобразования (2.7), (2.8) переходят в исследованные в [28], т. е. обобщают их. Доказательство соответствующих теорем разложения для (2.7), (2.8) приведено в [29].

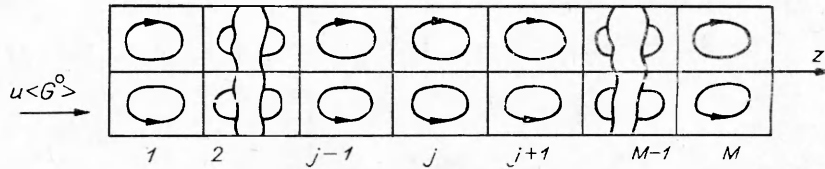
Полученное решение (2.6) для отдельных компонент матрицы T позволяет легко строить общее решение задачи тепломассообмена между циркуляционными кавернами после применения преобразования R . Заметим, что параметры κ_i (2.1) характеризуют скорость приближения решения к стационарному значению для соответствующих компонент матрицы T или, если так можно выразиться, «мод» матрицы G , что следует как из (2.3), так и из (2.6). Если при этом отдельные κ_i ($i = 1, 2, \dots, N$) существенно отличаются друг от друга, то можно упрощать запись решения на определенных временных интервалах, заменив отдельные «моды» (2.6) стационарными решениями отвечающего (для данного номера) уравнения (2.4).

3. Построение ячеечной схемы тепломассообмена между циркуляционными зонами. Построенное в п. 2 решение (2.6) пограничного уравнения (2.4) описывает процесс обмена теплом и массой между соседними циркуляционными зонами вблизи границы раздела при значениях времени порядка t_1 . При больших временах происходит «обеднение» каверн [19, 20] и требуется уточнить рассмотрение проблемы. Самостоятельный интерес представляет исследование динамики во времени среднего по каверне вектора концентрации вещества. Пусть l — длина циркуляционной зоны. Проинтегрировав по z в пределах $(0, l)$ уравнение (1.4), найдем

$$(3.1) \quad l \frac{d\langle G \rangle}{dt} + \left(uG - L \frac{\partial G}{\partial z} \right) \Big|_{z=l} = \left(uG - L \frac{\partial G}{\partial z} \right) \Big|_{z=0},$$

где средний вектор концентрации определяется выражением

$$\langle G \rangle = \frac{1}{l} \int_0^l G dz = \frac{1}{V} \int_V C dV$$



($V = \pi a^2 l$ — объем ячейки). При выводе (3.1) использовали равенство нулю функции $E(z)$ на границах между зонами. Для простоты в дальнейшем будем считать все каверны одинаковыми.

В этом пункте рассмотрим только линейную задачу при постоянной матрице L . Применение линейного преобразования п. 2 ($G = RT$) приводит к уравнению для функции $\langle T \rangle$, вытекающему из (3.1):

$$(3.2) \quad l \frac{d \langle T \rangle}{dt} + \left(uT - D \frac{\partial T}{\partial z} \right) \Big|_{z=l} = \left(uT - D \frac{\partial T}{\partial z} \right) \Big|_{z=0}$$

(D — диагональная матрица (2.1)). Ранее [19, 20] показано, что потоки $uT - D\partial T/\partial z$ при достаточно больших значениях времени $t \gg t_1$ можно выразить через средние величины $\langle T \rangle$ рассматриваемой и соседних ячеек. Точнее, в [19, 20] $u = 0$, однако вся методология построения ячеечных моделей [19, 20] остается без изменения и при $u \neq 0$, так что воспользуемся ею без повторных пояснений. Важным обстоятельством является то, что при $t \gg t_1$ можно использовать стационарные уравнения (2.2), что значительно упрощает выкладки. Присвоив выбранной ячейке индекс j , а соседним $j - 1$ и $j + 1$ (см. рисунок), получаем согласно алгоритму [19, 20] после некоторых выкладок формулу для потока вещества

$$(3.3) \quad uT - D\partial T/\partial z|_{z=0} = u[(1 + \alpha)\langle T^{j-1} \rangle - \alpha\langle T^j \rangle]$$

и аналогичную для границы $z = l$. Здесь

$$(3.4) \quad \alpha = [\exp(2\pi n) - 1]^{-1}.$$

Подставляя (3.3) в (3.2), находим

$$(3.5) \quad \frac{l}{u} \frac{d \langle T^j \rangle}{dt} = (1 + \alpha)\langle T^{j-1} \rangle - (1 + 2\alpha)\langle T^j \rangle + \alpha\langle T^{j+1} \rangle.$$

Значение l одно и то же для всех ячеек n , а значит, согласно (3.4), и α не зависит от номера ячейки (см. п. 1) и компоненты. Поэтому к уравнению (3.5) целесообразно применить обратное преобразование R и перейти к вектору $\langle G \rangle$:

$$(3.6) \quad \frac{l}{u} \frac{d \langle G^j \rangle}{dt} = (1 + \alpha)\langle G^{j-1} \rangle - (1 + 2\alpha)\langle G^j \rangle + \alpha\langle G^{j+1} \rangle.$$

Тот интересный факт, что уравнения (3.6) для отдельных компонент вектора $\langle G \rangle$ оказались независимыми друг от друга, объясняется тем, что (3.6) пригодно при больших по сравнению с t_1 временах ($t \geq t_2 = l/u$, $t_2 \gg t_1$). Для данного интервала времени характерно квазистационарное описание процесса диффузионными уравнениями. При этом компоненты матрицы L влияют только на скорости приближения к равновесию отдельных «мод» матрицы G , но не на более медленные изменения средних концентраций, описываемые (3.5) и (3.6).

Уравнения (3.5), (3.6) относятся к внутренней циркуляционной зоне, когда все каверны образуют цепочку следующих друг за другом ячеек (см. рисунок). Крайние каверны в плане теплообмена находятся в специфических условиях, и требуется некоторая дополнительная информация о процессе на входе и выходе из системы зон. Для первой зоны можно принять поток извне (на входе) равным $u\langle G^0 \rangle$ ($\langle G^0 \rangle$ — заданная известная функция времени), а для последней (M -й) считать, что вещество перетекает в несуществующую ячейку с номером $M + 1$ с прежней концентрацией, что является дискретным аналогом известного [30, 31] условия Данквертса, широко используемого в задачах теплопереноса.

Данные положения позволяют найти из (3.6) уравнения для описания тепломассообмена в крайних ячейках:

(3.7)

$$\frac{l}{u} \frac{d \langle G^1 \rangle}{dt} = \langle G^0 \rangle - (1 + \alpha) \langle G^1 \rangle + \alpha \langle G^2 \rangle, \quad \frac{l}{u} \frac{d \langle G^M \rangle}{dt} = (1 + \alpha) (\langle G^{M-1} \rangle - \langle G^M \rangle).$$

Полученная система уравнений ячеечной модели (3.6), (3.7) в скалярном случае находит широкое применение в химической технологии для анализа тепломассообменных процессов [30, 31], где ее обычно формулируют на основе определенных гипотез о структуре тепломассообмена между ячейками. Нами фактически выведены эти уравнения из более общих принципов, точнее, из системы уравнений конвективной диффузии (1.1). Показано также, что в определенном диапазоне времени подобную систему можно сделать векторной и описывать независимо каждую компоненту вектора концентраций.

Целесообразность перехода к ячеечной модели в нашем примере вызвана специфическим поведением коэффициента дисперсии в общей диффузионной модели (1.4), который резко снижается вблизи границ раздела зон, что делает описание тепломассопереноса единым уравнением типа (1.4) неудобным.

4. Замечания. Следует отметить, что в практических ситуациях форма расположения ячеек со своим циркуляционным движением может быть более сложной, чем показанная на рисунке. Тем не менее предложенная методика вывода уравнений ячеечной модели допускает с определенными доработками применение и для анализа тепломассообмена в других аналогичных ситуациях.

Обратим также внимание на то, что последовательность уравнений (1.1), (1.4) и (3.6) образует своеобразную иерархическую структуру, отвечающую постепенному огрублению детализации описания процессов и соответственно упрощению этого описания. Данное обстоятельство связано с пространственными и временными масштабами явлений и должно учитываться в зависимости от конкретных целей рассматриваемой проблемы.

Полученное выше матричное уравнение эффективной диффузии (1.4), так же как и упрощенные варианты (1.7), (1.8), удовлетворяет требованиям неравновесной термодинамики, наложенным на коэффициенты дисперсии. Эти коэффициенты образуют симметричную, положительно определенную матрицу, что легко вывести из их функциональных выражений через матрицу L , обладающую данными свойствами, и из условия $E(z) \geq 0$, вытекающего из (1.6).

ЛИТЕРАТУРА

1. Taylor G. Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A.— 1953.— V. 219, N 1137.
2. Taylor G. Conditions under which dispersion of solute in a stream of solvent can be used to measure molecular diffusion // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A.— 1954.— V. 225, N 1163.
3. Aris R. On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A.— 1956.— V. 235, N 1200.
4. Икс В. Б. О влиянии конвекции на диффузию // ЖТФ.— 1957.— Т. 27, № 6.
5. Марон В. И. Перемешивание взаимно растворимых жидкостей в турбулентном потоке в трубе // ПМТФ.— 1971.— № 5.
6. Gill W. N., Sankarasubramanian R. Exact analysis of unsteady convective diffusion // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A.— 1970.— V. 316, N 1526.
7. Дильман В. В., Кронберг А. Е. О продольной дисперсии при ламинарном движении жидкости в круглой трубе // Изв. АН СССР. МЖГ.— 1984.— № 1.
8. Smith R. Longitudinal dispersion coefficient for varying channels // J. Fluid Mech.— 1983.— V. 130.— P. 299.
9. Дильман В. В., Кронберг А. Е. Релаксационные явления при продольном перемешивании // ТОХТ.— 1983.— Т. 17, № 5.
10. Johns L. E., Degance A. E. Dispersion approximations to the multicomponent convective diffusion equation for chemically active systems // Chem. Engng. Sci.— 1975.— V. 30, N 9.

11. Золотарев П. П., Колосов Н. В. Термическое проточное фракционирование в канале с несимметричным профилем скоростей // ЖФХ.— 1987.— Т. 61, № 4.
12. Золотарев П. П., Угрозов В. В., Скорняков Э. П. К теории разделения смесей в «коакспальной» колонке, между стенками которой имеется градиент температуры // ЖФХ.— 1988.— Т. 62, № 7.
13. Де Грот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика.— М.: Мир, 1964.
14. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.— М.: Наука, 1976.— Ч. 1.
15. Нигматулин Р. И. Основы механики гетерогенных сред.— М.: Наука, 1978.
16. Пономарев С. Г., Приyman В. Г., Рождественский Б. Л. Статистически-стационарные решения уравнений Навье—Стокса в кольцевом канале. Гидродинамические характеристики и пространственно-временная структура // ЖВММФ.— 1988.— Т. 28, № 9.
17. Богатырев В. Я., Мухин В. А. Экспериментальное исследование течения в мелкой и глубокой кавернах // ПМТФ.— 1984.— № 3.
18. Pearson J. R. A. Wider horizons for fluid mechanics // J. Fluid Mech.— 1981.— V. 106.— P. 229. Рус. пер. Пирсон Дж. Широкие горизонты гидромеханики // Современная гидродинамика. Успехи и проблемы.— М.: Мир, 1984.
19. Мошинский А. И. Эффективная диффузия динамически пассивной примеси в узких траншеях // ПМТФ.— 1987.— № 3.
20. Мошинский А. И. Диффузионная модель при наличии циркуляционных зон в аппаратах // ТОХТ.— 1988.— Т. 22, № 3.
21. Ван-Дайк М. Методы возмущений в механике жидкости.— М.: Мир, 1967.
22. Коул Дж. Методы возмущений в прикладной математике.— М.: Мир, 1972.
23. Лаврентьев М. А., Шабат Б. В. Проблемы гидродинамики и их математические модели.— М.: Наука, 1977.
24. Гельфанд И. М. Лекции по линейной алгебре.— М.: Наука, 1966.
25. Белова Н. А., Уфлянд Я. С. Задача Дирихле для тороидального сегмента // ПММ.— 1967.— Т. 31, вып. 1.
26. Уфлянд Я. С. О некоторых новых интегральных преобразованиях и их приложениях к задачам математической физики // Вопросы математической физики.— Л.: Наука, 1976.
27. Бейтмен Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции.— М.: Наука, 1973.— Т. 1.
28. Лебедев Н. Н., Скальская И. П. Об одном разложении произвольной функции в интеграл по сферическим функциям // ПММ.— 1966.— Т. 30, вып. 2.
29. Мошинский А. И. Некоторые интегральные разложения произвольной функции по функциям Лежандра // Дифференц. уравнения.— 1990.— Т. 26, № 9.
30. Кафаров В. В., Дорохов И. Н. Системный анализ процессов химической технологии. Основы стратегии.— М.: Наука, 1976.
31. Гельберн Н. И., Пebaлк В. Л., Костанян А. Е. Структура потоков и эффективность колонных аппаратов химической промышленности.— М.: Химия, 1977.

г. Ленинград

Поступила 9/1 1989 г.,
в окончательном варианте — 6/IV 1990 г.

УДК 536.423.4

А. Л. Итжин, Е. Г. Колесниченко

ВЛИЯНИЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ ВНУТРЕННИХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ КЛАСТЕРОВ НА КИНЕТИКУ КОНДЕНСАЦИИ

К настоящему моменту накоплен ряд экспериментальных результатов по гомогенной конденсации паров различных веществ, которые не удается объяснить с позиций классической теории (см. обзор [1]). Одним из факторов, не учитываемых в этой теории, является влияние нарушения равновесного распределения кластеров по внутренним степеням свободы вследствие протекания конденсации на кинетику этого процесса. Методика учета этого эффекта предложена в мономолекулярной модели кинетики конденсации [2, 3]. В этих работах мономер считался бесструктурной частицей. Наличие внутренних степеней свободы у мономера может приводить к целому ряду новых режимов конденсации. Данная статья посвящена их краткому обсуждению.

Первый вопрос, возникающий при учете внутренних степеней свободы у мономера, связан со способом определения различных типов внутренней энергии кластеров. Ясно, что даже малые комплексы (тримеры, тетрамеры и т. д.) могут иметь достаточно большое число колебательных мод, которые удобно разбить на две группы. К первой относятся колебания молекул, входящих в состав кластеров, — межмолекулярные колебания, ко второй — колебания атомов, образующих молекулу (мономер), — внутримолекулярные колебания. Межмолекулярные колебания обычно низкоэнергетичны. Так, для ван-дер-ваальсовых комплексов их харак-