

**ПРЕДЕЛЬНЫЕ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СКОРОСТЕЙ  
ЗВУКА В НЕРАВНОВЕСНЫХ ТЕЧЕНИЯХ  
С ПРОИЗВОЛЬНЫМ ЧИСЛОМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

А. Л. Ни, О. С. Рыжов

(Москва)

Показано, что соотношение Гиббса остается инвариантным при линейных преобразованиях, которые применяются для приведения кинетической матрицы реакций к единичной, а матрицы химической устойчивости системы к диагональной. Это позволяет рассматривать новые переменные в качестве термодинамических параметров, задающих состояние релаксирующей смеси. Получены выражения для промежуточных скоростей распространения волн малой амплитуды в предельном случае, когда характеристические числа релаксационной матрицы различаются по порядку величины. Оказывается, что предельные выражения можно представить посредством формул для частично замороженных и частично равновесных скоростей звука в новых термодинамических переменных.

**1. Соотношение Гиббса.** Рассмотрим смесь газов, в которой происходит  $N$  независимых релаксационных процессов. Изменение химического состава смеси характеризуется вектором  $q = (q_1, \dots, q_N)$  полноты реакций. Обозначим через  $t$  время, а через  $q^* = (q_1^*, \dots, q_N^*)$  и  $\omega = (\omega_1, \dots, \omega_N)$  — векторы, задающие скорость и сродство химических реакций. Ясно, что полная производная  $d/dt$  по времени вектора полноты реакций

$$(1.1) \quad dq/dt = q^*$$

Это уравнение вводит в математическое описание движения релаксирующей смеси  $N$  дополнительных функций  $q_1, \dots, q_N$ . Роль сопряженных термодинамических переменных играют компоненты  $\omega_1, \dots, \omega_N$  вектора химического сродства. Замыкание системы уравнений Эйлера достигается при помощи соотношения Гиббса, согласно которому приращение удельной внутренней энергии  $e$  будет [1, 2]

$$(1.2) \quad de = \omega dq - pdV + Tds$$

Здесь  $p$  — давление,  $V$  — удельный объем,  $T$  — температура,  $s$  — удельная энтропия. Первые частные производные

$$(1.3) \quad \omega_i = \left( \frac{\partial e}{\partial q_i} \right)_{q_1, \dots, q_{i-1}, q_{i+1}, \dots, q_N, V, s} = \left( \frac{\partial e}{\partial q_i} \right)_{q_j, V, s}$$

записанные через  $q$ ,  $V$  и  $s$ , представляют собой  $N$  недостающих уравнений состояния вещества.

Рассмотрим распространение волн малой амплитуды в покоящейся смеси, которая находится в состоянии полного термодинамического равновесия. Как известно [1,2], состояние равновесия системы характеризуется равенством  $\omega = 0$ . Вместе с  $\omega$  при равновесии в нуль обращается также вектор  $q$  скорости химических реакций. Выберем  $\omega$ ,  $V$  и  $s$  в качестве независимых термодинамических переменных и пометим параметры покоящейся смеси нулевым индексом. Если допустить аналитическую зависимость вектора  $q$  от  $\omega$ , то вблизи равновесного состояния системы

$$(1.4) \quad q = -H(V_0, s_0)\omega + \dots$$

Кинетическая матрица  $H = \|h_{i10}\|$  реакций является положительно определенной и, в силу принципа взаимности Онзагера, — симметричной.

Разложим, в свою очередь, в ряд вектор  $\omega$ . Для этой цели введем в соответствии с формулами (1.3) постоянные векторы

$$e_{v0} = (e_{1v0}, \dots, e_{Nv0}), \quad e_{iv0} = \left( \frac{\partial^2 e}{\partial q_{i0} \partial V_0} \right)_{q_j, s}$$

$$e_{s0} = (e_{1s0}, \dots, e_{Ns0}), \quad e_{is0} = \left( \frac{\partial^2 e}{\partial q_{i0} \partial s_0} \right)_{q_j, v}$$

и матрицу  $\Omega = \|(\partial \omega_l / \partial q_{i0})_{q_j, v, s}\|$ . Ограничившись только главными членами разложения, пишем

$$(1.5) \quad \omega = \Omega(q - q_0) + e_{v0}(V - V_0) + e_{s0}(s - s_0) + \dots$$

Из условия термодинамической устойчивости системы следует [1,2] положительная определенность матрицы  $\Omega$ . Поскольку

$$\left( \frac{\partial \omega_l}{\partial q_{i0}} \right)_{q_j, v, s} = \left( \frac{\partial^2 e}{\partial q_{i0} \partial q_{i0}} \right)_{q_j, v, s}$$

эта матрица, кроме того, симметрична.

В дальнейшем будем считать, что в невозмущенном состоянии замороженная  $a_{f0}$  и равновесная  $a_{l0}$  скорости звука близки по своей величине. Разность между ними положим пропорциональной  $\epsilon_a^2$ , причем  $\epsilon_a$  — малый положительный параметр. Как показано в работе [3], близость обеих названных скоростей звука будет обеспечена, если уравнения состояния смеси подчинить следующим условиям:

$$(1.6) \quad e_{iv0} = - \left( \frac{\partial p}{\partial q_{i0}} \right)_{q_j, v, s} = \epsilon_a \frac{p_0}{q_{i0}} e'_{iv0}, \quad i = 1, \dots, N$$

Здесь  $e'_{iv0}$  — безразмерная величина порядка единицы.

Изучая распространение малых возмущений в релаксирующей смеси, ограничимся короткими волнами, которые обладают плоскостью, осью или центром симметрии. Пусть скорость  $a_0$  перемещения волны по покоящейся смеси не сильно отличается от замороженной  $a_{f0}$  и равновесной  $a_{e0}$  скоростей звука. Введем подвижную систему координат, связанную с элементом распространяющейся волны, и обозначим буквой  $L$  характерную длину в этой системе. Задав ширину возмущенной области при помощи малого параметра  $\Delta$ , представим время  $t$  и расстояние  $r$  от начала

декартовой, цилиндрической или сферической системы координат в виде

$$(1.7) \quad t = \frac{L}{\Delta a_0} t', \quad r = a_0 t + L r'$$

Для характеристики отклонения искомым функций от своих равновесных значений, введем еще один малый параметр  $\varepsilon$ . Следуя работе [3], будем считать, что скорость  $v$  частиц смеси и ее термодинамические параметры можно записать как

$$(1.8) \quad \begin{aligned} v &= \varepsilon a_0 v', & V &= V_0 (1 + \varepsilon V') \\ p &= p_0 (1 + \varepsilon p'), & T &= T_0 (1 + \varepsilon T') \\ q_i &= q_{i0} (1 + \varepsilon \varepsilon_a q_i'), & \omega_l &= \varepsilon \varepsilon_a \frac{V_0 p_0}{q_{i0}} \omega_l', \quad i, l = 1, \dots, N \end{aligned}$$

Оценка приращения энтропии дает равенство

$$(1.9) \quad s = s_0 (1 + \varepsilon^2 \varepsilon_a^2 s')$$

При переходе к безразмерным переменным следует преобразовать также кинетическую матрицу  $H$ . Пусть ее элементы

$$(1.10) \quad h_{il0} = \frac{q_{i0} q_{l0}}{\tau_{il} V_0 p_0} h'_{il0}$$

Здесь  $\tau_{il}$  имеет смысл времени релаксации  $i$ -го элемента, которое обусловлено величиной химического сродства  $l$ -го элемента,  $h'_{il0}$  — величина порядка единицы. Поскольку матрица  $\|h'_{il0}\|$  симметрична, удобно выбрать  $\tau_{il} = \tau_{li}$ .

Подставим теперь формулы (1.7) и (1.8) в уравнение (1.1), которое определяет скорость протекания химических реакций. Принимая во внимание равенства (1.4) и (1.10), удерживая в полученном соотношении только главные члены и опуская штрихи над всеми безразмерными переменными, находим [3]

$$(1.11) \quad \partial q / \partial r = F \omega, \quad F = \|f_{il}\| = \|N_{il} h'_{il0}\|$$

Числовые параметры  $N_{il}$  — отношения макроскопического времени  $\tau = L / a_0$  к временам релаксации  $\tau_{il}$ .

Аналогично можно преобразовать равенство (1.5) для разложения в ряд вектора химического сродства. Прежде всего заметим, что формула (1.9) позволяет пренебречь приращением энтропии вещества, так как оно имеет следующий за рассматриваемым порядок малости. Переходя от исходной матрицы  $\Omega$  химической устойчивости системы к матрице

$$G = \|g_{il}\| = \left\| \frac{1}{V_0 p_0} q_{i0} q_{l0} \left( \frac{\partial \omega_l}{\partial q_{i0}} \right)_{q_j, v, s} \right\|$$

и учитывая порядковые соотношения (1.6), получим в результате

$$(1.12) \quad \omega = Gq + eV = Gq - ev, \quad e = ev_0$$

Как и выше, штрихи над безразмерными переменными здесь опущены; будем опускать их также всюду в дальнейшем.

Поскольку обе матрицы  $F$  и  $G$  симметричные и положительно-определенны, найдется такая матрица  $S$  и такая унитарная матрица  $U$ , что

линейное преобразование

$$(1.13) \quad \mathbf{q}_2 = \mathbf{U}^{-1}\mathbf{C}^*\mathbf{q}, \quad \boldsymbol{\omega}_2 = \mathbf{U}^{-1}\mathbf{C}^{-1}\boldsymbol{\omega}$$

в котором  $\mathbf{C}^{-1}$  и  $\mathbf{U}^{-1}$  — обратные матрицы, а  $\mathbf{C}^*$  — транспонированная к  $\mathbf{C}$  матрица, дает возможность привести систему уравнений (1.11) и (1.12) к виду [3]

$$(1.14) \quad \partial \mathbf{q}_2 / \partial \tau = \mathbf{E}\boldsymbol{\omega}_2, \quad \boldsymbol{\omega}_2 = \mathbf{D}\mathbf{q}_2 - \mathbf{e}_2 v \quad (\mathbf{e}_2 = \mathbf{U}^{-1}\mathbf{C}^{-1}\mathbf{e})$$

Здесь через  $\mathbf{E}$  обозначена единичная матрица, через  $\mathbf{D}$  — диагональная матрица с элементами  $d_{ii}$ , равными характеристическим числам  $\lambda_i$  релаксационной матрицы  $\mathbf{R}$ .

Релаксационная матрица  $\mathbf{R}$  есть не что иное, как произведение  $\mathbf{FG}$  кинетической матрицы  $\mathbf{F}$  на матрицу  $\mathbf{G}$  химической устойчивости системы. Приведение первой из этих двух матриц к единичной, а второй к диагональной значительно упрощает математический анализ волновых движений, однако возникает вопрос, можно ли использовать компоненты векторов  $\mathbf{q}_2$  и  $\boldsymbol{\omega}_2$  в качестве новых термодинамических параметров, задающих состояние многокомпонентной релаксирующей смеси и играющих ту же роль, что и составляющие векторов полноты реакций и химического средства. В противном случае к линейным преобразованиям (1.13) следует подходить как к чисто формальной замене переменных, а «истинный» вектор полноты реакций должен удовлетворять исходному релаксационному уравнению (1.1) или вытекающему из него уравнению (1.11).

Поставленный вопрос нетрудно решить, если обратиться к соотношению Гиббса. Введем в соответствии с формулами (1.13) вспомогательные векторы

$$\mathbf{q} = (\mathbf{C}^{-1})^* \mathbf{q}_1, \quad \boldsymbol{\omega} = \mathbf{C}\boldsymbol{\omega}_1$$

Пусть матрицы  $\mathbf{C} = \|c_{il}\|$ ,  $\mathbf{C}^{-1} = \|c_{il}^{-1}\|$  и  $(\mathbf{C}^{-1})^* = \|(c^{-1})_{il}^*\|$ . Элементы  $(c^{-1})_{il}^* = c_{li}^{-1}$ , поэтому

$$\boldsymbol{\omega} d\mathbf{q} = \sum_{i,l=1}^N \omega_i (c^{-1})_{il}^* dq_{1l} = \sum_{i,l=1}^N c_{il}^{-1} \omega_l dq_{1i} = \boldsymbol{\omega}_1 d\mathbf{q}_1$$

Как гласят линейные преобразования (1.13), вспомогательные векторы

$$\mathbf{q}_1 = \mathbf{U}\mathbf{q}_2, \quad \boldsymbol{\omega}_1 = \mathbf{U}\boldsymbol{\omega}_2$$

Так как матрица  $\mathbf{U} = \|u_{il}\|$  унитарна, то элементы обратной к ней матрицы  $\mathbf{U}^{-1} = \|u_{il}^{-1}\|$  суть  $u_{il}^{-1} = u_{li}$ . Отсюда следует

$$\boldsymbol{\omega}_1 d\mathbf{q}_1 = \sum_{i,l=1}^N \omega_{1i} u_{il} dq_{2l} = \sum_{i,l=1}^N u_{il}^{-1} \omega_{1l} dq_{2i} = \boldsymbol{\omega}_2 d\mathbf{q}_2$$

Таким образом, входящее в правую часть соотношения (1.2) скалярное произведение  $\boldsymbol{\omega} d\mathbf{q} = \boldsymbol{\omega}_2 d\mathbf{q}_2$  не изменяет своего вида при переходе к новым переменным. Отсюда вытекает заключение, что компоненты векторов  $\mathbf{q}_2$  и  $\boldsymbol{\omega}_2$  можно принять за новые термодинамические параметры, определяющие состояние многокомпонентной релаксирующей смеси, приписав им роль составляющих векторов полноты реакций и химического средства. Инвариантность формулы Гиббса относительно линейных преобразований

(1.13) фактически означает, что любому из векторов  $q$  или  $q_2$  в равной мере принадлежит роль истинного вектора полноты реакций, а любой из векторов  $\omega$  или  $\omega_2$  можно рассматривать в качестве истинного вектора химического средства.

Релаксационная матрица в преобразованных переменных будет  $R_2 = ED = D$ , т. е. характеристические числа релаксационной матрицы являются инвариантами линейных преобразований.

2. Промежуточные скорости звука. Недостающее уравнение, связывающее безразмерную скорость частиц с вектором возмущенной полноты химических реакций, было получено в работе [3]. В переменных (1.13) его можно записать как

$$(2.1) \quad 2(\varepsilon m_0 v - \varepsilon_a^2 \beta_f) \frac{\partial v}{\partial r} + \Delta \left[ 2 \frac{\partial v}{\partial t} + (v - 1) \frac{v}{t} \right] = \varepsilon_a^2 \frac{V_0 p_0}{a_0^2} e_2 \frac{\partial q_2}{\partial r}$$

Здесь коэффициент  $v = 1, 2, 3$  для волн, обладающих плоскостью, осью или центром симметрии соответственно, постоянные  $m_0$  и  $\beta_f$  даются формулами

$$(2.2) \quad m_0 = \frac{V_0^3}{2a_0^2} \left( \frac{\partial^2 p}{\partial V_0^2} \right)_{q_j, s}, \quad \beta_f = \frac{a_0 - a_{f_0}}{\varepsilon_a^2 a_0}$$

Уравнения (1.14) и (2.1) образуют замкнутую систему. При вычислении  $(\partial^2 p / \partial V_0^2)_{q_j, s}$ , как и всех термодинамических производных, использованы первоначальные размерные величины.

От системы уравнений (1.14) и (2.1) удобно перейти к одному уравнению  $(N + 1)$ -го порядка для скорости частиц  $v$ . Для этой цели введем, прежде всего, следующие постоянные [4-6]:

$$(2.3) \quad \alpha_{\mu 0} = a_{f_0} + \frac{1}{2} \varepsilon_a^2 \frac{V_0 p_0}{a_0} \sum_{m=\mu+1}^N (-1)^{m-\mu} \frac{\sigma_{N-m}}{\sigma_{N-\mu}} e_2 D^{m-\mu-1} e_2$$

имеющие размерность скорости. Здесь символ  $\sigma_l$  означает сумму всевозможных произведений, которые составлены из характеристических чисел  $\lambda_1, \dots, \lambda_N$ , взятых по  $l$  в каждом произведении.

При  $\mu = N$  сумма в правой части соотношения (2.3) обращается в нуль, поэтому  $\alpha_{N0} = a_{f_0}$ . Оценку указанной суммы при произвольном значении  $\mu$  быстрее всего можно получить путем перехода к вспомогательной диагональной матрице

$$(2.4) \quad D^{(\mu)} = \sum_{m=\mu+1}^N (-1)^{m-\mu} \frac{\sigma_{N-m}}{\sigma_{N-\mu}} D^{m-\mu-1}$$

Элементы последней

$$(2.5) \quad d_{ii}^{(\mu)} = \sum_{m=\mu+1}^N (-1)^{m-\mu} \frac{\sigma_{N-m}}{\sigma_{N-\mu}} \lambda_i^{m-\mu-1} = - \frac{\sigma_{N-\mu-1}^{(i)}}{\sigma_{N-\mu}}$$

причем верхний индекс  $(i)$  у суммы  $\sigma_l^{(i)}$  указывает, что из полного набора характеристических чисел  $\lambda_1, \dots, \lambda_N$  исключается  $\lambda_i$ . Отсюда сразу видно,

что для элементов  $d_{ii}^{(0)}$  матрицы  $D^{(0)}$  имеет место формула

$$(2.6) \quad d_{ii}^{(0)} = -\frac{\sigma_{N-1}^{(i)}}{\sigma_N} = -\frac{1}{\lambda_i}$$

Подставив равенства (2.4) и (2.6) в определение (2.3) постоянных  $\alpha_{\mu 0}$ , запишем первую  $\alpha_{00}$  из них как

$$\alpha_{00} = a_{f0} + \frac{1}{2} \varepsilon_a^2 \frac{V_0 p_0}{a_0} \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{\lambda_i} \right) e_{2i}^2 = a_{f0} - \frac{1}{2} \varepsilon_a^2 \frac{V_0 p_0}{a_0} e_2 D^{-1} e_2$$

Для любых трех матриц  $Q_1, Q_2, Q_3$ , произведение которых  $W = Q_1 Q_2 Q_3$ , справедливо равенство  $W^{-1} = Q_3^{-1} Q_2^{-1} Q_1^{-1}$ . Отсюда следует, что обратная матрица

$$D^{-1} = U^{-1} C^* G^{-1} C U$$

Как легко проверить, используя последнее соотношение и вспоминая формулу  $e_2 = U^{-1} C^{-1} e$ , произведение  $e_2 D^{-1} e_2 = e G^{-1} e$ . Так как в силу определения матрицы  $G$  элементы  $g_{ii}^{-1}$  обратной к ней матрицы  $G^{-1}$

$$g_{ii}^{-1} = \frac{V_0 p_0}{q_{i0} q_{i0}} \left( \frac{\partial q_l}{\partial \omega_{i0}} \right)_{\omega_k, V, s}$$

$$\left( \frac{\partial q_l}{\partial \omega_i} \right)_{\omega_k, V, s} = \left( \frac{\partial q_l}{\partial \omega_i} \right)_{\omega_1, \dots, \omega_{i-1}, \omega_{i+1}, \dots, \omega_N, V, s}$$

а составляющие вектора  $e$  подчиняются условиям (1.6), то выражение для  $\alpha_{00}$  в первоначальных размерных переменных принимает вид

$$\alpha_{00} = a_{f0} - \frac{V_0^2}{2a_0} \sum_{i,l=1}^N \left( \frac{\partial q_l}{\partial \omega_{i0}} \right)_{\omega_k, V, s} \left( \frac{\partial p}{\partial q_{i0}} \right)_{q_j, V, s} \left( \frac{\partial p}{\partial q_{l0}} \right)_{q_j, V, s}$$

Это не что иное, как равновесная скорость  $a_{e0}$  звука в покоящейся смеси [1,2]. Что касается остальных постоянных  $\alpha_{\mu 0}$ , то, как было строго доказано в работе [6], они подчиняются неравенствам

$$(2.7) \quad a_{e0} = \alpha_{00} < \alpha_{10} < \dots < \alpha_{N-1,0} < \alpha_{N0} = a_{f0}$$

Введем теперь коэффициенты  $\gamma^{(\mu)}$  посредством формул

$$(2.8) \quad a_0 - \alpha_{\mu 0} = \varepsilon_a^2 \gamma^{(\mu)} a_0$$

В предельных случаях  $\mu = 0$  и  $\mu = N$  получим соответственно  $\gamma^{(0)} = \gamma_e$ ,  $\gamma^{(N)} = \gamma_f$ . Используя равенства (2.3) и (2.8), систему уравнений (1.14) и (2.1) можно привести в результате весьма громоздких выкладок [6] к следующему уравнению  $(N+1)$ -го порядка:

$$(2.9) \quad \sum_{\mu=0}^N (-1)^{\mu+1} \sigma_{N-\mu} \frac{\partial^\mu}{\partial r^\mu} \left\{ 2(\varepsilon m_0 v - \varepsilon_a^2 \gamma^{(\mu)}) \frac{\partial v}{\partial r} + \right.$$

$$\left. + \Delta \left[ 2 \frac{\partial v}{\partial t} + (v-1) \frac{v}{t} \right] \right\} = 0$$

для безразмерной скорости частиц  $v$ . Здесь термодинамический коэффициент  $m_0$  задается при помощи первой из формул (2.2).

Благодаря своему симметричному виду уравнение (2.9) позволяет интерпретировать величины  $\alpha_{\mu 0}$  как скорости распространения звуковых волн. Действительно, коэффициент при производной  $\partial v / \partial t$ , которая входит в дифференциальный оператор, заключенный в фигурные скобки в левой части названного уравнения, состоит из двух слагаемых. Первое из них зависит от  $v$ , его происхождение обусловлено тем, что скорость передачи сигналов изменяется вместе с амплитудой волны [7]. Второе слагаемое пропорционально  $\gamma^{(\mu)}$ , т. е. разности между скоростью движения волны и величиной  $\alpha_{\mu 0}$ . Отвечающие индексам  $\mu = 0$  и  $\mu = N$  крайние значения  $\alpha_{00}$  и  $\alpha_{N0}$  этой величины равны равновесной  $a_{e0}$  и замороженной  $a_{f0}$  скоростям звука в покоящейся смеси. Обе они — термодинамические производные, которые определяются по уравнениям состояния среды и никак не связаны с релаксационной матрицей  $R$ . При  $0 < \mu < N$  значения  $\alpha_{\mu 0}$  включают также характеристические числа  $\lambda_1, \dots, \lambda_N$  этой матрицы, зависящие, в частности, от времен релаксации  $\tau_{il}$ .

Когда  $\gamma^{(\mu)} = 0$ , скорость распространения малых колебаний  $a_0 = \alpha_{\mu 0}$ . Это означает, что величинам  $\alpha_{\mu 0}$  принадлежит роль промежуточных скоростей, с которыми могут бежать волны с небольшими изменениями параметров смеси в зоне возмущенного течения. Как показывают неравенства (2.7), при  $0 < \mu < N$  рассматриваемые промежуточные скорости  $\alpha_{\mu 0}$  заключены строго в интервале между замороженной и равновесной скоростями звука.

Разумеется, приведенные рассуждения вовсе не означают, что скорость распространения сигналов в релаксирующей смеси должна быть непременно равна одной из величин  $\alpha_{\mu 0}$ . Как известно [1,2,7], скорость перемещения  $a_0$  малых возмущений при наличии химических реакций зависит от длины волны и изменяется непрерывно от равновесной  $a_{e0}$  до замороженной  $a_{f0}$  скоростей звука. Изложенные результаты позволяют, однако, утверждать, что возмущения будут группироваться вокруг тех, которые бегут со скоростями  $\alpha_{\mu 0}$ .

Роль промежуточных скоростей звука станет особенно ясной, если рассмотреть следующий частный случай. Предположим, что скорость  $a_0$  перемещения волны в точности равна  $\alpha_{M0}$ , тогда  $\gamma^{(M)} = 0$ . На характеристические числа релаксационной матрицы наложим условия

$$(2.10) \quad \lambda_1, \dots, \lambda_M \ll 1, \quad 1 \ll \lambda_{M+1}, \dots, \lambda_N$$

Как видно из неравенств (2.10), «элементы»  $q_{21}, \dots, q_{2M}$  изменяются чрезвычайно слабо, в то время как элементы  $q_{2,M+1}, \dots, q_{2N}$  релаксируют почти равновесным образом. Наибольшей из всех сумм, содержащихся в уравнении (2.9), будет  $\sigma_{N-M}$ , следующими по величине являются  $\gamma_{N-M-1}$  и  $\sigma_{N-M+1}$ . В первом приближении их можно записать как

$$\sigma_{N-M} = \prod_{N \geq i \geq M+1} \lambda_i, \quad \sigma_{N-M-1} = \prod_{N \geq i \geq M+1} \lambda_i \sum_{n=M+1}^N \frac{1}{\lambda_n}$$

$$\sigma_{N-M+1} = \prod_{N \geq i \geq M+1} \lambda_i \sum_{m=1}^M \lambda_m$$

Порядок сумм  $\sigma_{N-M-1}$  и  $\sigma_{N-M+1}$  примем одинаковым. Оставим в уравнении (2.9) только главные члены, в итоге

$$(2.11) \quad \frac{\partial^M}{\partial r^M} \left\{ 2\epsilon m_0 v \frac{\partial v}{\partial r} + \Delta \left[ 2 \frac{\partial v}{\partial t} + (v-1) \frac{v}{t} \right] \right\} + \\ + 2\epsilon_a^2 \gamma^{(M-1)} \sum_{m=1}^M \lambda_m \frac{\partial^M v}{\partial r^M} + 2\epsilon_a^2 \gamma^{(M+1)} \sum_{n=M+1}^N \frac{1}{\lambda_n} \frac{\partial^{M+2} v}{\partial r^{M+2}} = 0$$

Постулируем связи

$$m_0 \epsilon = \frac{\alpha_{M0} - \alpha_{M-1,0}}{\alpha_{M0}} \sum_{m=1}^M \lambda_m = \Delta$$

между малыми параметрами и обозначим посредством

$$Re^* = \left[ \frac{\alpha_{M+1,0} - \alpha_{M0}}{\alpha_{M0} - \alpha_{M-1,0}} \sum_{n=M+1}^N \frac{1}{\lambda_n} \left( \sum_{m=1}^M \lambda_m \right)^{-1} \right]^{-1}$$

эффективное число Рейнольдса. Выполнив  $M$ -кратное интегрирование уравнения (2.11), имеем

$$(2.12) \quad v \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial t} + \left( 1 + \frac{v-1}{2} \frac{1}{t} \right) v = \frac{1}{Re^*} \frac{\partial^2 v}{\partial r^2}$$

Отсюда ясно, что в химически активных смесях роль протекающих квазиравновесным образом «реакций» с пропорциональными характеристическим числам  $1 \ll \lambda_{M+1}, \dots, \lambda_N$  скоростями будет такой же, какая принадлежит вязкости и теплопроводности инертных газов. Если справедливы неравенства (2.10), то к состоянию равновесия быстрее всего релаксируют элементы  $q_{2M+1}, \dots, q_{2N}$ , которые являются линейными комбинациями всех составляющих  $q_1, \dots, q_N$  исходного вектора полноты химических реакций. Иными словами, состояние равновесия последовательно достигается не самими составляющими названного вектора, а их определенными сочетаниями, задаваемыми первой из формул (1.13).

Посмотрим теперь, чему в первом приближении равна промежуточная скорость  $\alpha_{M0}$  перемещения малых возмущений по покоящейся смеси. Вспомним формулу (2.5) для элементов  $d_{ii}^{(M)}$  вспомогательной диагональной матрицы  $D^{(M)}$ . Главные члены этих элементов

$$(2.13) \quad d_{ii}^{(M)} = - \sum_{n=M+1}^N \frac{1}{\lambda_n} \quad \text{при } 1 \leq i < M, \\ d_{ii}^{(M)} = - \frac{1}{\lambda_i} \quad \text{при } M+1 \leq i \leq N$$

Подставим формулы (2.4) и (2.13) в соотношение (2.3), в результате

$$\alpha_{M0} = a_{f0} - \frac{1}{2} \epsilon_a^2 \frac{V_0 p_0}{a_0} \left[ \sum_{n=M+1}^N \frac{1}{\lambda_n} \sum_{l=1}^M e_{2l}^2 + \sum_{l=M+1}^N \frac{e_{2l}^2}{\lambda_l} \right] = \\ = a_{f0} - \frac{1}{2} \epsilon_a^2 \frac{V_0 p_0}{a_0} \left[ \sum_{l=1}^M \frac{e_{2l}^2}{\lambda_l} \sum_{n=M+1}^N \frac{\lambda_l}{\lambda_n} + \sum_{l=M+1}^N \frac{e_{2l}^2}{\lambda_l} \right]$$

Будем считать, что отношение  $e_{2l}^2 / \lambda_l$  является величиной порядка единицы. Тогда в силу неравенств (2.10) сумма

$$\sum_{n=M+1}^N \frac{\lambda_l}{\lambda_n} \ll 1, \quad l = 1, \dots, M$$

Выражение для промежуточной скорости распространения малых колебаний принимает окончательный вид

$$(2.14) \quad a_{M0} = a_{f0} - \frac{1}{2} \varepsilon_a^2 \frac{V_0 p_0}{a_0} \sum_{l=M+1}^N \frac{e_{2l}^2}{\lambda_l}$$

Давление  $p$  можно рассматривать как функцию удельного объема  $V$ , энтропии  $s$  и таких  $N$  величин из последовательности  $q_{21}, \dots, q_{2N}, \omega_{21}, \dots, \omega_{2N}$ , среди которых нет сопряженных. Подобный выбор независимых переменных осуществляется  $2^N$  различными способами.

Введем  $M$ -кратно замороженную и  $(N - M)$ -кратно равновесную скорость звука

$$a_{2fe}^{(M)} = \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{q_{2j}, \omega_{2k}, s}^{(M)} \right]^{1/2}$$

Здесь  $\rho = 1/V$  — плотность, а верхний индекс в обозначении термодинамической производной указывает, что к независимым переменным отнесены первые  $M$  составляющих вектора  $q_2$  полноты реакций и последние  $N - M$  составляющих вектора  $\omega_2$ , задающего химическое сродство. В соответствии со сказанным  $j = 1, \dots, M; k = M + 1, \dots, N$ . Очевидно

$$a_{2f0} = a_{f0} = \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial \rho_0} \right)_{q_{2j}, \omega_{2k}, s}^{(N)} \right]^{1/2} = \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial \rho_0} \right)_{q_{2j}, s} \right]^{1/2}$$

$$a_{2e0} = a_{e0} = \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial \rho_0} \right)_{q_{2j}, \omega_{2k}, s}^{(0)} \right]^{1/2} = \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial \rho_0} \right)_{\omega_{2k}, s} \right]^{1/2}$$

Продифференцировав по  $\rho$  тождество

$$p(q_{21}, \dots, q_{2M}, \omega_{2,M+1}, \dots, \omega_{2N}; \rho, s) = p[q_{21}, \dots, q_{2M}, \omega_{2,M+1}(q_{21}, \dots, q_{2M}, \omega_{2,M+1}, \dots, \omega_{2N}, \rho, s), \dots, q_{2N}(q_{21}, \dots, \dots, q_{2M}, \omega_{2,M+1}, \dots, \omega_{2N}, \rho, s); \rho, s]$$

имеем для покоящейся смеси

$$(2.15) \quad (a_{2fe0}^{(M)})^2 = a_{f0}^2 + \sum_{n=M+1}^N \left( \frac{\partial p}{\partial q_{2n0}} \right)_{q_{2j}, V, s} \left( \frac{\partial q_{2n}}{\partial \rho_0} \right)_{q_{2j}, \omega_{2k}, s}^{(M)}$$

Используя второе из уравнений (1.14), находим сразу

$$\left( \frac{\partial q_{2n}}{\partial \rho_0} \right)_{q_{2j}, \omega_{2k}, s}^{(M)} = \varepsilon_a V_0 q_{2n0} \frac{e_{2n}}{\lambda_n}$$

так как в рассматриваемом приближении приращение плотности  $\rho = v [^3]$ . Производные  $(\partial p / \partial q_{2n0})_{q_{2j}, V, s}$  проще всего вычислить, если вспомнить

определение вспомогательного вектора  $q_1$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial q_{2n0}}\right)_{q_{2j}, V, s} &= \frac{1}{q_{2n0}} \sum_{l=1}^N q_{1l0} \left(\frac{\partial p}{\partial q_{1l0}}\right)_{q_{1j}, V, s} u_{ln} = \\ &= \frac{1}{q_{2n0}} \sum_{l=1}^N q_{1l0} u_{nl}^{-1} \left(\frac{\partial p}{\partial q_{1l0}}\right)_{q_{1j}, V, s} \end{aligned}$$

Аналогично

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial q_{1l0}}\right)_{q_{1j}, V, s} &= \frac{1}{q_{1l0}} \sum_{m=1}^N q_{1m0} \left(\frac{\partial p}{\partial q_{m0}}\right)_{q_j, V, s} (c^{-1})_{ml} = \\ &= \frac{1}{q_{1l0}} \sum_{m=1}^N q_{1m0} c_{lm}^{-1} \left(\frac{\partial p}{\partial q_{m0}}\right)_{q_j, V, s} \end{aligned}$$

Соберем вместе полученные результаты и, воспользовавшись равенствами (1.6), запишем их в виде

$$\left(\frac{\partial p}{\partial q_{2n0}}\right)_{q_{2j}, V, s} = -\varepsilon_a \frac{p_0}{q_{2n0}} \sum_{l, m=1}^N u_{nl}^{-1} c_{lm}^{-1} e_m = -\varepsilon_a \frac{p_0}{q_{2n0}} e_{2n}$$

С учетом последнего равенства формулу (2.15) можно представить как

$$(2.16) \quad (a_{2fe0}^{(M)})^2 = a_{f0}^2 - \varepsilon_a^2 V_0 p_0 \sum_{n=M+1}^N \frac{e_{2n}^2}{\lambda_n}$$

Второе из соотношений (2.2) показывает, что разность  $a_0 - a_{f0} \sim \varepsilon_a^2$ , поэтому сравнение формул (2.14) и (2.16) дает

$$\alpha_{M0} = a_{2fe0}^{(M)}$$

Таким образом, если характеристические числа релаксационной матрицы  $R$  удовлетворяют условиям (2.10),  $M$ -я промежуточная скорость распространения малых возмущений в химически активной газовой смеси есть просто  $M$ -кратно замороженная и  $(N - M)$ -кратно равновесная скорость звука, вычисленная в переменных  $q_{21}, \dots, q_{2M}, \omega_{2, M+1}, \dots, \omega_{2N}, V$  и  $s$ .

Когда характеристические числа имеют одинаковый порядок величины, промежуточная скорость перемещения звуковых волн не равна столь простому выражению и, согласно общей формуле (2.3), зависит не только от термодинамических производных, но и от скоростей всех протекающих реакций. В этом случае исходное уравнение (2.1) нельзя заменить на более простое уравнение (2.12), поэтому группировка возмущений в волновые пакеты, бегущие со скоростями  $\alpha_{\mu 0}$ , не будет носить ярко выраженного характера. Рассматриваемый пакет волн, движущийся со скоростью  $\alpha_{M0}$ , также окажется размытым. При одновременном влиянии всех химических реакций на поле возмущений, которое наступает, если значения характе-

ристических чисел релаксационной матрицы не сильно различаются, картина распространения волны приобретает дисперсионный характер с непрерывной зависимостью скорости от частоты.

Поступила 4 VI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М., «Мир», 1964.
2. Barrère M., Prud'homme R. Equations fondamentales de l'aérothermochimie. Paris, Masson, 1973.
3. Ни А. Л., Рыжов О. С. Нелинейное распространение волн в средах с произвольным количеством химических реакций. ПММ, 1976, т. 40, вып. 4.
4. Napolitano L. G. Generalized velocity potential equation for pluri-reacting mixtures. Arch. Mech. stosowanej, 1964, vol. 16, No. 2.
5. Napolitano L. G. Non-linear non equilibrium flows. I. A. Rept., 1969, No. 142.
6. Ни А. Л., Рыжов О. С. О скоростях звука в многокомпонентных химически активных газовых смесях. Вестн. ЛГУ. Сер. матем., механ., астрон., вып. 3, 1976, № 13.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика сплошных сред. М., Гостехиздат, 1954.