

УДК 533.27; 533.932

© 1999 г. Г.А. Тирский

УРАВНЕНИЯ ГИДРОДИНАМИКИ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИ РАВНОВЕСНЫХ ТЕЧЕНИЙ МНОГОЭЛЕМЕНТНОЙ ПЛАЗМЫ С ТОЧНЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ ПЕРЕНОСА

С использованием точных уравнений переноса массы и тепла для многокомпонентных смесей газов и плазмы, разрешенных относительно "сил" (градиентов гидродинамических переменных) через потоки, выведены для случая термохимически равновесных течений явные выражения для всех эффективных коэффициентов переноса. Показано, что в смеси с разными диффузионными свойствами компонентов происходит разделение (диффузия) химических элементов, приводящее к тому, что равновесные концентрации и вместе с ними эффективные коэффициенты переноса будут функциями не только давления и температуры, но и будут также зависеть от концентраций элементов, определяемых в ходе решения задачи (самосогласованные концентрации элементов). Показано, что наличие электрического тока и отсутствие квазинейтральности (течение около электропроводящих стенок – электродов) не меняет структуры выражений для эффективных коэффициентов переноса и не добавляет новых. Отмечается сугубо приближенное и неполное рассмотрение в опубликованных ранее работах термохимически равновесных течений многокомпонентных смесей газов и плазмы. Приводятся численные оценки эффективных коэффициентов переноса для воздушной плазмы и указываются области в плоскости давление – температура учета необходимого числа приближений для получения результатов с точностью не ниже ~5%.

Явлениям переноса в термохимически равновесных многокомпонентных газовых смесях электронейтральных и заряженных компонентов, когда температура всех компонентов и температуры внутренних степеней свободы совпадают между собой (термическое равновесие) и время протекания самой медленной реакции много меньше характерного гидродинамического времени, например времени пребывания жидкой частицы в рассматриваемой области течения, посвящена обширная литература [1–8]. Впервые описание переноса тепла с учетом дополнительного диффузионного переноса "химической" энергии для одной простейшей реакции было рассмотрено Нернстом [1]. В дальнейшем подход для бинарных газовых смесей, в которых протекает одна быстрая реакция диссоциации, развивался в работах [2–4] и др. Для многокомпонентных покоящихся смесей ($\nabla p = 0$, p – давление в смеси) с произвольным конечным числом протекающих химических реакций эффективный коэффициент теплопроводности был выведен в [5, 6], и для частично ионизованных химически равновесных смесей – в [7, 8].

Отмеченные выше работы не решают полностью и точно вопрос гидродинамического описания термохимически равновесных течений многокомпонентных смесей газов и плазмы с разными диффузионными свойствами компонентов и выполнены вне контекста полной системы уравнений диффузии и энергии для равновесных течений по следующим причинам. Во-первых, в ряде работ уравнение энергии для химически равновесных течений записывается как для однородного газа только с заменой обычного коэффициента теплопроводности на эффективный коэффициент теплопроводности. Во-вторых, эти работы ограничены вычислением только эффективного коэффициента теплопроводности и только в изобарических течениях ($\nabla p = 0$). Учет градиента давления приводит к дополнительному слагаемому в уравнении энергии для химически равновесных течений (см. ниже: (8.11)). В-третьих, вывод выражения для реакционного коэффициента теплопроводности λ_r основан

на использовании уравнений переноса массы компонентов в форме Стефана-Максвелла без учета эффектов термо- и бародиффузии. В-четвертых, для случая плазмы предполагается квазинейтральность (около электропроводящих стенок – электродов квазинейтральность нарушается) и отсутствие поля внешних сил [7]. В-пятых, в указанных работах рассматривался только молекулярный перенос тепла с заданным элементным составом, т.е. без учета молекулярного переноса массы в виде диффузии элементов, который с необходимостью появляется при наличии градиента температуры в многокомпонентной смеси с разными диффузионными свойствами компонентов даже при пренебрежении эффектами термодиффузии и бародиффузии (см. ниже: (8.16), (8.17)).

Таким образом, в общем случае при химически равновесных течениях смесей с разными диффузионными свойствами компонентов не существует интегралов с постоянными концентрациями и нулевыми диффузионными потоками элементов $c_j^* = \text{const}$, $J_j^* = 0$ ($j = 1, \dots, L$), где L – число элементов, из которых за счет реакций образуется N -компонентная смесь. Учет диффузии элементов в химически равновесных течениях приводит к появлению еще целого ряда перекрестных эффективных коэффициентов переноса, в результате чего диффузионный поток какого-либо элемента зависит от градиентов концентраций всех других элементов. Впервые на это было обращено внимание в [9, 10]. Наконец, и это самое важное замечание, исходные формулы для коэффициентов переноса были основаны на использовании низших приближений – первых ненулевых приближениях при отыскании их в виде рядов по полиномам Сонина в методе Чепмена-Энскога (МЧЭ) решения уравнения Больцмана [11].

Учет высших приближений для расчета коэффициентов переноса для плазмы необходим для получения количественно правильных результатов. В литературе неоднократно отмечалось [12, 13], что обычно используемые формулы для коэффициентов переноса, полученные в низших приближениях МЧЭ [11] (первое приближение для коэффициентов диффузии и второе для коэффициентов теплопроводности и термодиффузии), не переходят в точные формулы для коэффициентов переноса в случае полностью ионизованной плазмы, полученные [14, 15] методами статистической механики заряженных частиц. Расчеты [16, 17] для некоторых одноэлементных ионизованных газов, например аргона и водорода, показали, что для правильного определения коэффициентов переноса необходимо учитывать как минимум три члена в разложении возмущенных функций распределения в ряды по полиномам Сонина (третье приближение). Подтверждение необходимости учета высших приближений для ионизованных смесей, содержащих легкий компонент, можно найти в [18].

При малой степени ионизации сходимость приближений тем медленнее, чем сильнее меняется сечение рассеяния электрона на атоме в зависимости от энергии электрона [19]. В частности, для умеренно ионизованного аргона при расчете коэффициентов электропроводности нужно учитывать до шести приближений [17, 20, 21]. Если же сечение рассеяния меняется слабо, то третьего приближения для электронной теплопроводности достаточно при любой степени ионизации смеси [19].

Стандартная процедура МЧЭ [11], дающая выражения для молекулярных потоков массы, импульса и энергии смеси через термодинамические "силы" (по терминологии термодинамики необратимых процессов к "силам" относятся: градиенты концентраций, температуры, давления, компоненты тензора скоростей деформации и массовые внешние силы), приводит к формулам для коэффициентов переноса (многокомпонентным коэффициентам диффузии и термодиффузии, мгновенному (не истинному) коэффициенту теплопроводности λ' и коэффициентам диффузионного термоэффекта) в виде отношения определителей порядка $(N\xi + 1)$ к определителям порядка $N\xi$, где N – число компонентов в смеси, ξ – число приближений [11, 22] (см. формулы (2.4), (2.5)).

Вычисление истинного коэффициента теплопроводности и диффузионного термоэффекта с учетом высших приближений согласно методу работы [11] требует вычисления определителей N -го порядка, элементами которых являются определители $(N\xi + 1)$ -го порядка. Эта процедура была выполнена явно только во втором приближении и только при вычислении коэффициента теплопроводности [23, 24, 25]. Определение диффузионного термоэффекта требует в этих работах по-прежнему вычисления матриц N -го порядка с элементами, являющимися определителями $(N\xi + 1)$ -го порядка.

По этой классической схеме вычислялись коэффициенты переноса только для одноэлементной плазмы [16, 17, 20, 21, 26–28], она мало пригодна для решения газодинамических задач.

Следует упомянуть о расчетах равновесных коэффициентов переноса [29, 30], основанных на использовании классических уравнений переноса [11] (потоки — через "силы"). При этом вводятся многокомпонентные коэффициенты диффузии и термодиффузии, что вызывает большие вычислительные трудности и необозримость результатов, если вычислять равновесные коэффициенты переноса для многокомпонентных смесей в высших приближениях.

Наряду с отмеченной трудностью подстановка выражений для потоков, полученных в [11], в уравнения движения смесей (уравнения сохранения) приводит к системе уравнений, неразрешенных относительно старших производных от искомых функций. В настоящее время нет общих методов эффективного решения таких систем уравнений даже в приближении различных асимптотически упрощенных вариантов уравнений Навье–Стокса [31, 32]. Для этой цели необходимо иметь уравнения переноса, разрешенные относительно "сил" через потоки. Такие уравнения можно получить без обращения матриц, если воспользоваться методом Грэда [33]. Однако тринадцатимоментный метод Грэда по точности вычисления коэффициентов переноса эквивалентен только второму приближению МЧЭ [34].

В настоящей работе на основании более простых и точных уравнений переноса массы компонентов и энергии, полученных ранее [35, 36, 37] в удобном виде для численного и аналитического решения задач и разрешенных относительно "сил" (градиентов гидродинамических переменных) через потоки, выводятся для термохимически равновесных течений уравнения переноса массы элементов и тепла и все эффективные коэффициенты переноса в них в любом приближении, лишенные каких-либо ограничений, имеющих в цитированных выше работах.

1. Уравнения сохранения для смесей газов и плазмы. Будем рассматривать макроскопическое (гидродинамическое) движение смеси газов и плазмы (частично или полностью ионизованная многокомпонентная смесь газов) при условии термического равновесия, т.е. когда поступательная (кинетическая или газовая) температура всех компонентов одинакова и равна температуре внутренних степеней свободы частиц. Рассмотрим смесь, состоящую из N компонентов. Для практического расчета течений с произвольной скоростью протекания химических реакций и реакций ионизации удобно выделить L независимых (базисных) компонентов, за которые, например, можно принять химические элементы и электронную компоненту, и $R = N - L$ компонентов (продуктов реакций). Обозначим через B_j ($j = 1, \dots, L$) химические символы базисных компонентов, а через A_i ($i = L + 1, \dots, N$) — символы продуктов реакции. Тогда, не нарушая общности, линейно-независимые стехиометрические уравнения реакций можно символически записать в виде

$$A_i = \sum_{j=1}^L v_{ij} B_j - q_i(T), \quad i = L + 1, \dots, N \quad (1.1)$$

где v_{ij} — стехиометрические коэффициенты реакций, q_i — теплоты реакций. В соответствии с записью (1.1) законы сохранения массы и заряда в реакциях будут иметь вид

$$m_i = \sum_{j=1}^L v_{ij} m_j, \quad e_i = \sum_{j=1}^L v_{ij} e_j \quad (1.2)$$

где m_i , e_i — масса и заряд i -й частицы. Определим относительные, или далее просто массовые концентрации элементов c_j^* ($j = 1, \dots, L$) и массовые диффузионные потоки элементов J_j^* ($j = 1, \dots, L$) в соответствии со стехиометрической записью реакций (1.1) следующим образом:

$$c_j^* = c_j + \sum_{k=L+1}^N v_{kj} \frac{m_j}{m_k} c_k, \quad J_j^* = J_j + \sum_{k=L+1}^N v_{kj} \frac{m_j}{m_k} J_k \quad (1.3)$$

Тогда система уравнений Навье–Стокса, выражающая законы сохранения массы, им-

пульса и энергии в смеси может быть записана в виде [38]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0, \quad \rho \mathbf{v} = \sum_{k=1}^N \rho_k \mathbf{v}_k \quad (1.4)$$

$$\rho \frac{dc_j^*}{dt} + \operatorname{div} \mathbf{J}_j^* = 0, \quad \rho = \sum_{k=1}^N \rho_k, \quad j = 1, \dots, L \quad (1.5)$$

$$\rho \frac{dc_i}{dt} + \operatorname{div} \mathbf{J}_i = \dot{w}_i, \quad i = L+1, \dots, N \quad (1.6)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \sum_{k=1}^N \rho_k \mathbf{F}_k - \nabla p + \operatorname{div} \hat{\mathbf{t}} \quad (1.7)$$

$$\rho \frac{d}{dt} \left(h + \frac{v^2}{2} \right) = \frac{\partial p}{\partial t} + \sum_{k=1}^N \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v}_k + \operatorname{div}(\hat{\mathbf{t}} \cdot \mathbf{v} - \mathbf{J}_q), \quad h = \sum_{k=1}^N c_k h_k \quad (1.8)$$

$$p = \frac{\rho}{m} kT, \quad \frac{1}{m} = \sum_{k=1}^N \frac{c_k}{m_k}, \quad \rho = \sum_{k=1}^N n_k m_k, \quad n = \sum_{k=1}^N n_k \quad (1.9)$$

Здесь $\rho_i = n_i m_i$, n_i , $\mathbf{v}_i$, $c_i = \rho_i / \rho$, $x_i = n_i / n = (m / m_i) c_i$, $\mathbf{J}_i$, $\dot{w}_i$, $\mathbf{F}_i$, h_i – массовая плотность, число частиц в единице объема, среднестатистическая скорость, массовая относительная или просто концентрация, относительная молярная концентрация, вектор массового диффузионного потока i -го компонента, скорость возникновения массы i -го компонента в единице объема за единицу времени за счет реакций, массовая сила, действующая на i -й компонент, удельная энтальпия i -го компонента соответственно; ρ , $\mathbf{v}$, p , h , T , m , n , $\mathbf{J}_q$, $\hat{\mathbf{t}}$ – плотность, среднестатистическая массовая скорость смеси, давление, удельная энтальпия смеси, температура, средняя молекулярная масса смеси, полное число частиц в единице объема, вектор полного потока тепла, тензор вязких напряжений смеси в целом соответственно; k – постоянная Больцмана.

Уравнение (1.4) представляет собой уравнение неразрывности смеси в целом, (1.5) – уравнения диффузии (баланса массы) элементов, (1.6) – уравнения диффузии (баланса массы) компонентов – продуктов реакций, (1.7) – уравнение импульсов для смеси в целом, (1.8) – уравнение энергии для смеси в целом, (1.9) – уравнение состояния для смеси идеальных (неплотных) газов. В качестве элементов можно брать любой набор независимых химических компонентов, из которых можно получить все остальные компоненты с использованием записи независимых реакций в виде (1.1). Если газ ионизован, то в качестве еще одного элемента наряду с другими появляется электронный элемент. Однако вместо него можно брать и любой ион.

При решении конкретных задач удобно использовать $N - L$ уравнений диффузии продуктов реакций (1.6) и L уравнений диффузии элементов (1.5) с нулевыми правыми частями (нулевыми источниками), так как в реакциях элемент не возникает и не исчезает, но переходит от одного компонента к другому.

2. Уравнения переноса массы и тепла, разрешенные относительно потоков (потоки через "силы"). Для замыкания системы уравнений (1.4)–(1.9) необходимо иметь явные выражения для потоков $\mathbf{J}_i$ ($i = 1, \dots, N$), $\mathbf{J}_q$, $\hat{\mathbf{t}}$ – так называемые уравнения переноса, и, кроме того, выражения для источников членов $\dot{w}_i$ ($i = 1, \dots, N$). Уравнения переноса для смесей, мало отклоняющихся от состояния локального термодинамического равновесия, представляются в виде линейных соотношений, связывающих "потоки" с соответствующими термодинамическими "силами" – градиентами

гидродинамических переменных. Выражение для тензора вязких напряжений (уравнение переноса импульса) $\hat{\tau}$ в навье-стоксовском (линейном) приближении для смесей газов в целом и диффузионном приближении имеет известный вид, совпадающий с уравнением для однородного газа, и здесь не приводится. Также не приводим здесь выражений для $\dot{W}_1$.

Уравнения переноса массы компонентов в многокомпонентной частично ионизованной смеси газов приведем сначала в известном классическом виде [11] (потoki через "силы"):

$$\mathbf{J}_i = \rho \sum_{j=1}^N \frac{m_i m_j}{m^2} D_{ij} \mathbf{d}_j - D_i^T \nabla \ln T, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.1)$$

$$\mathbf{J}_q = -\lambda \nabla T + \sum_{k=1}^N h_k \mathbf{J}_k - nkT \sum_{k=1}^N \frac{D_k^T}{\rho_k} \mathbf{d}_k \quad (2.2)$$

$$\mathbf{d}_i = \nabla x_i + (x_i - c_i) \nabla \ln p + \frac{c_i}{p} \left(\sum_{k=1}^N \rho_k \mathbf{F}_k - \rho \mathbf{F}_i \right), \quad i = 1, \dots, N \quad (2.3)$$

где $\mathbf{d}_i$ – векторы диффузионных "сил".

Многокомпонентные коэффициенты диффузии D_{ij} и термодиффузии D_i^T даются следующими выражениями в любом приближении ξ отыскания их в виде рядов по полиномам Сонина [11]:

$$D_{ij}(\xi) = \frac{3\rho x_i}{2m_j \det \mathbf{q}} \left(\frac{2\pi kT}{m_i} \right)^{1/2} \begin{vmatrix} 0 & \delta_{is} & 0 & \dots & 0 \\ \delta_{rj} - \delta_{ri} & \mathbf{q}_{rs}^{00} & \mathbf{q}_{rs}^{01} & \dots & \mathbf{q}_{rs}^{0, \xi-1} \\ 0 & \mathbf{q}_{rs}^{10} & \mathbf{q}_{rs}^{11} & \dots & \mathbf{q}_{rs}^{1, \xi-1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \mathbf{q}_{rs}^{\xi-1, 0} & \mathbf{q}_{rs}^{\xi-1, 1} & \dots & \mathbf{q}_{rs}^{\xi-1, \xi-1} \end{vmatrix}, \quad \xi \geq 1 \quad (2.4)$$

$$D_i^T(\xi) = \frac{15n_i(2\pi m_i kT)^{1/2}}{4 \det \mathbf{q}} \begin{vmatrix} 0 & \delta_{is} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \mathbf{q}_{rs}^{00} & \mathbf{q}_{rs}^{01} & \dots & \mathbf{q}_{rs}^{0, \xi-1} \\ n_r & \mathbf{q}_{rs}^{10} & \mathbf{q}_{rs}^{11} & \dots & \mathbf{q}_{rs}^{1, \xi-1} \\ 0 & \mathbf{q}_{rs}^{20} & \mathbf{q}_{rs}^{21} & \dots & \mathbf{q}_{rs}^{2, \xi-1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{q}_{rs}^{\xi-1, 0} & \mathbf{q}_{rs}^{\xi-1, 1} & \dots & \mathbf{q}_{rs}^{\xi-1, \xi-1} \end{vmatrix}, \quad \sum_{k=1}^N D_k^T = 0 \quad (2.5)$$

$$\xi \geq 2, \quad D_i^T(1) \equiv 0$$

где $\mathbf{q}_{rs}^{mp}$ представляют собой квадратные матрицы порядка $N \times N$, составленные из элементов

$$q_{ij}^{mp} = \sqrt{\frac{2\pi m_i}{kT}} \left(Q_{ij}^{mp} - \frac{x_j}{x_i} \sqrt{\frac{m_j}{m_i}} Q_{ii}^{mp} \delta_{m0} \delta_{p0} \right), \quad i, j = 1, \dots, N; \quad m, p = 0, 1, \dots, \xi-1$$

$\det \mathbf{q}$ – определитель порядка $N\xi \times N\xi$, получающийся вычеркиванием первой строки и первого столбца из числителя в (2.4) или (2.5).

Величины Q_{ij}^{mp} выражаются через полные интегральные скобки ("скобочные" интегралы), которые, в свою очередь, выражаются известным образом через интегралы столкновений (Ω -интегралы), зависящие от потенциала взаимодействия между раз-

личными парами частиц [11, 41]. Важно заметить, что $D_i^T(1) \equiv 0$, т.е. коэффициент термодиффузии имеет ненулевое значение, начиная со второго приближения.

Таким образом, уравнения переноса массы компонентов в стандартной процедуре МЧЭ даются выражениями (2.1) с коэффициентами (2.4), (2.5), представляющими собой отношения определителей порядка $N\xi + 1$ к определителям порядка $N\xi$. В такой форме уравнения (2.1) с точными коэффициентами (2.4), (2.5), как правило, не используются при решении конкретных гидродинамических задач из-за их сложности, в частности для частично или полностью ионизованных смесей, когда необходимо учитывать высшие приближения.

Коэффициент λ' в (2.2) дается выражением [11, 16]

$$\lambda'(\xi) = -\frac{75k}{8} \frac{(2\pi kT)^{1/2}}{\det \mathbf{q}} \begin{vmatrix} 0 & 0 & n_j / m_j^{1/2} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & q_{ij}^{00} & q_{ij}^{01} & q_{ij}^{02} & \dots & q_{ij}^{0,\xi-1} \\ n_i & q_{ij}^{10} & q_{ij}^{11} & q_{ij}^{12} & \dots & q_{ij}^{1,\xi-1} \\ 0 & q_{ij}^{20} & q_{ij}^{21} & q_{ij}^{22} & \dots & q_{ij}^{2,\xi-1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & q_{ij}^{\xi-1,0} & q_{ij}^{\xi-1,1} & q_{ij}^{\xi-1,2} & \dots & q_{ij}^{\xi-1,\xi-1} \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

$$\xi \geq 2, \lambda'(1) = 0$$

и имеет ненулевое значение, начиная со второго приближения, аналогично результату вычисления коэффициента термодиффузии (2.5).

Важно отметить следующее. Коэффициент λ' не равен обычно определяемому коэффициенту теплопроводности. Согласно выражению (2.2) можно интерпретировать λ' как коэффициент теплопроводности многокомпонентной смеси, в которой отсутствуют диффузионные "силы" $\mathbf{d}_i$ ($i = 1, \dots, N$). Если в первоначально однородной по пространству газовой смеси создать постоянный по пространству только градиент температуры и измерить коэффициент теплопроводности до того, как проявится диффузионный термоэффект (последнее слагаемое в (2.2)), то это измерение даст коэффициент λ' . С течением времени, однако, появятся градиенты концентраций, и диффузионные силы будут нарастать до тех пор, пока не исчезнут диффузионные потоки $\mathbf{J}_i$ (пока не наступит стационарное состояние). Измерение коэффициента теплопроводности в этом стационарном состоянии и даст истинный коэффициент теплопроводности λ .

Чтобы получить выражение для истинного коэффициента теплопроводности λ в любом приближении и, соответственно, поток тепла, необходимо разрешить уравнения переноса (2.1) относительно векторов $\mathbf{d}_i$ ($i = 1, \dots, N$). Формальное решение можно записать в виде

$$\mathbf{d}_i = \frac{\rho}{n^2} \sum_{k=1}^N \frac{E_{ik}}{m_k} \mathbf{J}_k + \frac{\rho}{n^2} \sum_{k=1}^N \frac{E_{ik} D_k^T}{m_k} \nabla \ln T \quad (2.7)$$

где E_{ik} — элементы матрицы, обратной к матрице с элементами $D_{ki} m_i$.

Подставляя решение (2.7) в (2.2), получим искомое выражение

$$\mathbf{J}_q = -\lambda \nabla T + \sum_{j=1}^N \left(h_j - \frac{\rho k T}{n m_j} \sum_{k=1}^N \frac{D_k^T E_{kj}}{\rho_k} \right) \mathbf{J}_j \quad (2.8)$$

с истинным коэффициентом теплопроводности, равным

$$\lambda = \lambda' + \frac{\rho k}{n} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{E_{ij} D_i^T D_j^T}{\rho_i m_j} \quad (2.9)$$

Двойная сумма (последнее слагаемое) в (2.8) представляет собой диффузионный

термоэффект, и коэффициенты в ней перед J_j так же, как и двойная сумма в (2.9), являются сложными выражениями в случае многокомпонентных смесей, так как коэффициенты E_{ik} — элементы обратной матрицы к матрице, в которой, в свою очередь, элементами являются отношения определителей порядка $(N\xi + 1)$ и $N\xi$. Для неионизованных смесей, когда термодиффузионные коэффициенты малы, вклад двойной суммы в коэффициент теплопроводности мал (порядка нескольких процентов [11]). Однако в случае плазмы это приводит к заметной погрешности, так как наличие электронов в смеси приводит к появлению в (2.9) слагаемых с малыми знаменателями, пропорциональными m_E и m_E^2 , что сильно увеличивает вклад эффекта термодиффузии [39]. Вычисление диссипативной функции, а также вычисления по формуле (2.9) показывают, что мгновенное значение коэффициента теплопроводности больше истинного коэффициента теплопроводности, т.е. $\lambda' > \lambda$. Например, для полностью ионизованной водородной плазмы $\lambda' \approx 1,3\lambda$ [16].

Таким образом, классический подход МЧЭ в изложении [11] дает для истинного коэффициента теплопроводности и диффузионного термоэффекта весьма сложные выражения, мало пригодные для решения газодинамических задач.

3. Уравнения переноса массы и тепла, разрешенные относительно градиентов гидродинамических переменных ("силы" через потоки). Приведем далее простые и точные уравнения переноса в любом приближении, эквивалентные (2.1) и (2.2). Идея вывода этих уравнений переноса была предложена в [32, 40] и окончательно реализована в [35].

Уравнения переноса массы компонентов (соотношения Стефана–Максвелла) в любом приближении принимают вид [35]

$$\mathbf{d}_i = \sum_{j=1}^N \frac{x_i x_j f_{ij}(\xi)}{\mathcal{D}_{ij}(1)} \left(\frac{\mathbf{J}_j}{\rho_j} - \frac{\mathbf{J}_i}{\rho_i} \right) - k_{Ti}(\xi) \nabla \ln T, \quad i = 1, \dots, N \quad (3.1)$$

где $f_{ij} = f_{ji} = (1 - \varphi_{ij})$ — поправочные коэффициенты на высшие приближения, равные

$$\varphi_{ij}(\xi) = \frac{2}{3} \frac{\mathcal{D}_{ij}(1)}{x_i x_j \det \mathbf{g}} \begin{vmatrix} 0 & \mathbf{g}_{js}^{01} & \dots & \mathbf{g}_{js}^{0, \xi-1} \\ \mathbf{g}_{ri}^{10} & \mathbf{g}_{rs}^{11} & \dots & \mathbf{g}_{rs}^{1, \xi-1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{g}_{ri}^{\xi-1, 0} & \mathbf{g}_{rs}^{\xi-1, 1} & \dots & \mathbf{g}_{rs}^{\xi-1, \xi-1} \end{vmatrix}, \quad \xi \geq 2, \quad \varphi_{ij}(1) \equiv 0 \quad (3.2)$$

$$\varphi_{ij}(\xi) = \varphi_{ji}(\xi), \quad \sum_{j=1}^N \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}(1)} \varphi_{ij}(\xi) = 0, \quad g_{rs}^{mp} = \frac{1}{n} \sqrt{\frac{m_s}{2\pi kT}} q_{rs}^{mp}$$

$$i, j, r, s = 1, \dots, N; m, p = 0, 1, \dots, \xi - 1$$

где $\mathbf{g}_{rs}^{mp}$ — квадратные матрицы порядка $N \times N$, составленные из элементов g_{rs}^{mp} , $\det \mathbf{g}$ — определитель, получающийся из определителя в числителе (3.2) вычеркиванием первого столбца и первой строки.

Термодиффузионные отношения k_{Ti} в (3.1) в любом приближении имеют вид [35]

$$k_{Ti}(\xi) = -\frac{5}{2 \det \mathbf{g}} \begin{vmatrix} 0 & x_s & 0 & \dots & 0 \\ \mathbf{g}_{ri}^{10} & \mathbf{g}_{rs}^{11} & \mathbf{g}_{rs}^{12} & \dots & \mathbf{g}_{rs}^{1, \xi-1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{g}_{ri}^{\xi-1, 0} & \mathbf{g}_{rs}^{\xi-1, 1} & \mathbf{g}_{rs}^{\xi-1, 2} & \dots & \mathbf{g}_{rs}^{\xi-1, \xi-1} \end{vmatrix}, \quad i = 1, \dots, N \quad (3.3)$$

$$\sum_{j=1}^N k_{Tj}(\xi) = 0, \quad \xi \geq 2, \quad k_{Ti}(1) \equiv 0$$

и выражаются через коэффициенты термодиффузии $D_i^T(\xi)$ следующим образом:

$$k_{Ti}(\xi) = - \sum_{j=1}^N \frac{x_i x_j f_{ij}(\xi)}{\mathcal{D}_{ij}(1)} \left[\frac{D_j^T(\xi)}{\rho_j} - \frac{D_i^T(\xi)}{\rho_i} \right] \quad (3.4)$$

Приближенные соотношения Стефана–Максвелла, приведенные в монографии [11], получаются из точных соотношений (3.1), если в них положить $\xi = 2$ и $f_{ij} = 1$, что соответствует непоследовательному учету коэффициентов диффузии в первом приближении, а коэффициентов термодиффузии – во втором. Для получения правильных соотношений Стефана–Максвелла k_{Ti} во втором приближении следует положить в (3.1) $\xi = 2$ и $f_{ij}(2) = 1 - \varphi_{ij}(2)$, где

$$\varphi_{ij}(2) = \frac{2}{3} \frac{\mathcal{D}_{ij}(1)}{x_i x_j \det \mathbf{g}} \begin{vmatrix} 0 & \mathbf{g}_{js}^{01} \\ \mathbf{g}_{ri}^{10} & \mathbf{g}_{rs}^{11} \end{vmatrix}$$

Важно отметить, что коэффициенты $k_{Ti}(\xi)$ выражаются более простыми формулами (3.3), чем коэффициенты термодиффузии (2.5) (определители на N порядков меньше!).

Полный поток тепла в любом приближении, согласно теории [35], имеет вид

$$\mathbf{J}_q = -\lambda(\xi) \nabla T + \sum_{j=1}^N h_j \mathbf{J}_j + nkT \sum_{j=1}^N \frac{k_{Tj}}{\rho_j} \mathbf{J}_j \quad (3.5)$$

где истинный коэффициент теплопроводности в любом приближении дается выражением (сравните с (2.9))

$$\lambda(\xi) = -\frac{75}{8} \frac{nk}{\det \mathbf{g}} \begin{vmatrix} 0 & x_s & 0 & \dots & 0 \\ x_r & \mathbf{g}_{rs}^{11} & \mathbf{g}_{rs}^{12} & \dots & \mathbf{g}_{rs}^{1,\xi-1} \\ 0 & \mathbf{g}_{rs}^{21} & \mathbf{g}_{rs}^{22} & \dots & \mathbf{g}_{rs}^{2,\xi-1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \mathbf{g}_{rs}^{\xi-1,1} & \mathbf{g}_{rs}^{\xi-1,2} & \dots & \mathbf{g}_{rs}^{\xi-1,\xi-1} \end{vmatrix}, \quad \xi \geq 2, \quad \lambda(1) \equiv 0 \quad (3.6)$$

Если ограничиться вторым приближением ($\xi = 2$), то из общей формулы (3.6) получается выражение, совпадающее, если учесть, что

$$g_{rs}^{mp} = \frac{1}{n} \sqrt{\frac{m_s}{2\pi kT}} q_{rs}^{mp}$$

с выражением из [23], которое рассматривалось ранее [11] как приближенная формула. Аналогичное совпадение получается и для коэффициентов $k_{Ti}(\xi)$ ($i = 1, \dots, N$), приведенных в монографии [41] только во втором приближении, с выражениями (3.3), если в них положить $\xi = 2$. Интересно отметить, что коэффициент $\lambda(4)$ ранее постулировался [17] как приближенное выражение для коэффициента теплопроводности в четвертом приближении. На самом деле, как следует из вывода формулы (3.6), это будет точное четвертое приближение.

Таким образом, уравнения переноса (3.1) и (3.5) с точными и более простыми коэффициентами переноса получены без двойного обращения матриц и служат основой для решения гидродинамических задач, связанных с исследованиями течений многокомпонентной плазмы, и, в частности, как бы специально представлены в форме, удобной для преобразования уравнений движения многокомпонентных смесей термодинамически равновесных течений к каноническому виду с полным набором всех эффективных коэффициентов переноса, что будет сделано далее.

4. Уравнения переноса массы компонентов в квазинейтральной плазме. Характерной особенностью ионизованного газа является практически отсутствие объемного заряда вне сферы радиуса λ_D ($\lambda_D = [kT/(4\pi n_E e^2)]^{1/2}$ – дебаевский радиус, n_E –

числовая концентрация электронов, e – заряд электрона), называемой амбиполярной или, точнее, квазинейтральной областью. В этом случае уравнения переноса (3.1) существенно упрощаются. В (2.3) входят массовые силы F_i ($i = 1, \dots, N$), которые при отсутствии внешнего электромагнитного поля (наведенное за счет внутренних токов магнитное поле будет мало как релятивистский эффект) будут определяться электрическим полем E ($F_i = Ee_i/m_i$), наведенным разделением зарядов: при наличии градиентов концентраций, давления или температуры электроны из-за их относительной малой массы будут диффундировать с гораздо большей скоростью, увлекая за собой ионы.

Малое наведение объемных зарядов будет порождать весьма интенсивные электрические поля, которые будут вынуждать плазму к быстрому возврату за время $\tau = (m_E/(4\pi n_E e^2))^{1/2}$ много меньшее времени между столкновениями частиц, в состояние электронейтральности, которое выражается условием

$$\sum_{k=1}^N x_k e_k = 0 \quad \text{или} \quad \sum_{k=1}^N e_k \nabla x_k = 0 \quad (4.1)$$

Подставляя в последнее условие ∇x_i из соотношений (3.1), с учетом (2.3), где массовые силы равны $F_i = Ee_i/m_i$, получим выражение для вектора напряженности электрического поля

$$E = -\frac{kT}{e_i} \zeta_i \left[\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N x_k \Delta_{ik} (\zeta_k - \zeta_i) J'_i + \sum_{k=1}^N z_k c_k \nabla \ln p - \sum_{k=1}^N z_k k_{Tk} \nabla \ln T \right] \quad (4.2)$$

$$\frac{\zeta_i}{e_i} = \left(\sum_{k=1}^N x_k e_k^2 \right)^{-1/2}, \quad \Delta_{ij}^{-1} = n \mathcal{D}_{ij}(1) f_{ij}^{-1}(\xi), \quad n = \sum_{k=1}^N n_k \quad (4.3)$$

Здесь введены для удобства коэффициенты сопротивления $\Delta_{ij} = \Delta_{ji}$.

Подставляя E в выражения для массовых сил F_i , входящих в равенства (2.3), получим из (3.1) соотношения Стефана–Максвелла для квазинейтральной смеси газов

$$d_i \equiv \nabla x_i + k_{pi}^{(0)} \nabla \ln p + k_{Ti}^{(0)} \nabla \ln T = -\Delta_i J'_i + x_i \sum_{k=1}^N \delta_{ik}^{(0)} J'_k, \quad i = 1, \dots, N \quad (4.4)$$

где

$$k_{pi}^{(0)} = k_{pi} - x_i \zeta_i \sum_{k=1}^N c_k \zeta_k, \quad k_{Ti}^{(0)} = k_{Ti} - x_i \zeta_i \sum_{s=1}^N \zeta_s k_{Ts}$$

$$\delta_{ik}^{(0)} = \Delta_{ik} + \zeta_i \sum_{r=1}^N x_r (\zeta_k - \zeta_r) \Delta_{rk}, \quad \Delta_i = \sum_{k=1}^N x_k \Delta_{ik}, \quad J'_i = \frac{1}{m_i} J_i$$

Коэффициенты в (4.4) в силу условия (4.1) и определения $k_{pi} = x_i - c_i$ удовлетворяют следующим соотношениям:

$$\sum_{i=1}^N k_{pi}^{(0)} = \sum_{i=1}^N k_{Ti}^{(0)} = 0, \quad \sum_{i=1}^N x_i \delta_{ik}^{(0)} = \Delta_k, \quad \sum_{i=1}^N x_i \zeta_i^2 = 1 \quad (4.5)$$

$$\sum_{i=1}^N z_i k_{pi}^{(0)} = \sum_{i=1}^N z_i k_{Ti}^{(0)} = 0, \quad \sum_{i=1}^N x_i z_i \delta_{ik}^{(0)} = z_k \Delta_k$$

Поэтому для частично ионизованной смеси газов будет $N - 2$ независимых соотношений (4.4), для смеси нейтральных компонентов их будет $N - 1$.

Вблизи обтекаемой поверхности существует дебаевская область, в которой асимптотическое решение (4.1), (4.2) несправедливо. При нулевых концентрациях заряженных частиц на поверхности решение (4.2) для E имеет особенность. Для

получения решения для E в этом дебаевском слое ($\lambda_D \ll L$) необходимо построить внутреннее решение по описанной ранее схеме [42].

5. Соотношения Стефана–Максвелла при массовом описании диффузии. При решении задач гидродинамики удобнее иметь соотношения Стефана–Максвелла (3.1), записанные через ∇c_i вместо ∇x_i , из-за того, что уравнения диффузии (1.5), (1.6) записаны через массовые концентрации c_i и массовые диффузионные потоки J_i . Так как $c_i = x_i m_i / m$, то получаем

$$\nabla c_i = \sum_{k=1}^N \frac{m_i m_k}{m^2} (x_k \nabla x_i - x_i \nabla x_k), \quad i = 1, \dots, N$$

Подставляя сюда ∇x_i из (4.4), найдем уравнения переноса массы в квазинейтральной плазме, записанные через градиенты массовых концентраций

$$\nabla c_i + K_{pi}^{(0)} \nabla \ln p + K_{Ti}^{(0)} \nabla \ln T = -\frac{\Delta_i}{m} J_i + c_i \sum_{k=1}^N \Delta_{ik}^{(0)} J'_k \quad (5.1)$$

где

$$K_{pi}^{(0)} = \frac{m_i}{m} k_{pi} - c_i \sum_{s=1}^N \frac{m_s}{m} k_{ps} - c_i \zeta_i^* \sum_{s=1}^N \zeta_s k_{ps}$$

$$K_{Ti}^{(0)} = \frac{m_i}{m} k_{Ti} - c_i \sum_{s=1}^N \frac{m_s}{m} k_{Ts} - c_i \zeta_i^* \sum_{s=1}^N \zeta_s k_{Ts}$$

$$\Delta_{ij}^{(0)} = \Delta_{ij} + \sum_{s=1}^N x_s \left(\frac{m_j}{m} - \frac{m_s}{m} \right) \Delta_{sj} + \zeta_i^* \sum_{s=1}^N x_s (\zeta_j - \zeta_s) \Delta_{js}$$

$$\zeta_i^* = \zeta_i - \sum_{k=1}^N c_k \zeta_k, \quad i, j = 1, \dots, N$$

Полученные выше коэффициенты подчинены условиям

$$\sum_{k=1}^N K_{pk}^{(0)} = \sum_{k=1}^N K_{Tk}^{(0)} = 0, \quad \sum_{k=1}^N c_k \Delta_{ki}^{(0)} = \frac{m_i}{m} \Delta_i, \quad \sum_{k=1}^N c_k \frac{e_k}{m_k} \Delta_{ki}^{(0)} = \frac{e_i}{m} \Delta_i$$

$$i = 1, \dots, N \quad (5.2)$$

$$\sum_{k=1}^N K_{pk}^{(0)} \frac{e_k}{m_k} = \sum_{k=1}^N K_{Tk}^{(0)} \frac{e_k}{m_k} = 0$$

Поэтому для плазмы в общем случае будет $N - 2$ независимых соотношений (5.1), для смесей незаряженных компонентов ($e_i = 0$, $i = 1, \dots, N$) их будет $N - 1$.

6. Соотношения Стефана–Максвелла для диффузии элементов. В соответствии с определением концентраций и диффузионных потоков элементов (1.3) из уравнений (5.1) можно исключить J_j ($j = 1, \dots, L$) и получить уравнения переноса массы элементов c_j^* ($j = 1, \dots, L$) и отдельно уравнения переноса концентраций продуктов реакций c_i ($i = L + 1, \dots, N$)

$$\nabla c_j^* + K_{pj}^* \nabla \ln p + K_{Tj}^* \nabla \ln T = -\frac{\Delta_j}{m} J_j^* + \frac{m_j}{m} \sum_{l=1}^L \Delta_{jl}^* J_l^* + \frac{m_j}{m} \sum_{k=L+1}^N \delta_{jk}^* J'_k, \quad j = 1, \dots, L \quad (6.1)$$

$$\nabla c_i + K_{pi}^{(0)} \nabla \ln p + K_{Ti}^{(0)} \nabla \ln T = -\frac{\Delta_i}{m} J_i + c_i \sum_{l=1}^L \Delta_{il}^{(0)} J_l^* + c_i \sum_{k=L+1}^N \Delta_{ik}^{(1)} J'_k, \quad i = L + 1, \dots, N \quad (6.2)$$

где

$$K_{pj}^* = K_{pj}^{(0)} + \sum_{k=L+1}^N v_{kj} \frac{m_j}{m_k} K_{pk}^{(0)}, \quad K_{Tj}^* = K_{Tj}^{(0)} + \sum_{k=L+1}^N v_{kj} \frac{m_j}{m_k} K_{Tk}^{(0)}$$

$$\Delta_{jl}^* = x_j \Delta_{jl} + \sum_{k=L+1}^N x_k v_{kj} \Delta_{kl} + x_j^* \sum_{s=1}^N x_s \left(\frac{m_l}{m} - \frac{m_s}{m} \right) \Delta_{sl} +$$

$$+ \left(x_j \zeta_j^* + \sum_{k=L+1}^N x_k v_{kj} \zeta_k^* \right) \sum_{s=1}^N x_s (\zeta_l - \zeta_s) \Delta_{ls}$$

$$\delta_{jk}^* = v_{kj} (\Delta_j - \Delta_k) + \Delta_{jk}^* - \sum_{l=1}^L v_{kl} \Delta_{jl}^*, \quad \Delta_{ik}^{(1)} = \Delta_{ik}^{(0)} - \sum_{l=1}^L v_{kl} \Delta_{il}^{(0)}$$

$$i, j, k, l = 1, \dots, N$$

$$\mathbf{J}_j^* = \frac{1}{m_j} \mathbf{J}_j, \quad c_j^* = \frac{m_j x_j^*}{m}, \quad x_j^* = x_j + \sum_{k=L+1}^N v_{kj} x_k; \quad j = 1, \dots, L$$

В силу сохранения массы (1.2) в реакциях (1.1) и условий (5.2) имеют место связи для коэффициентов:

$$\sum_{j=1}^L K_{pj}^* = \sum_{j=1}^L K_{Tj}^* = 0, \quad \sum_{j=1}^L m_j \Delta_{jl}^* = m_l \Delta_l, \quad \sum_{j=1}^L m_j \delta_{jk}^* = 0 \quad (6.3)$$

$$k = 1, \dots, N$$

В силу сохранения заряда (1.2) в реакциях (1.1) справедливы также соотношения ($x_E^* = 0$)

$$\Delta_{El}^* = 0, \quad l = 1, \dots, L, \quad l \neq E; \quad \Delta_{EE}^* = \Delta_E \quad (6.4)$$

$$\Delta_{Ei}^* = v_{iE} \Delta_i, \quad \delta_{Ei}^* = 0, \quad i = L+1, \dots, N; \quad K_{pE}^* = K_{TE}^* = 0$$

Индекс E относится к электронной компоненте.

Таким образом, для диффузии элементов в плазме будет $L - 2$ независимых соотношений Стефана – Максвелла (6.1), а для смеси электронейтральных газов их будет $L - 1$. Соотношения (6.2) представляют систему $R = N - L$ независимых уравнений, которые вместе с $R = N - L$ уравнениями диффузии продуктов реакций (1.6) образуют замкнутую систему для определения концентраций c_i и диффузионных потоков $\mathbf{J}_i$ ($i = L + 1, \dots, N$) продуктов реакций. Уравнения (1.5) и (6.1) определяют концентрации c_j^* и диффузионные потоки $\mathbf{J}_j^*$ элементов.

В заключение систему уравнений переноса массы (6.1), (6.2) представим в более завершеном виде, вводя принятые в задачах гидродинамики обобщенные безразмерные числа Шмидта $S_i = (\mu/m) \Delta_i$ (μ – коэффициент вязкости смеси). Тогда получим уравнения переноса массы для элементов

$$\mathbf{d}_j^* = -\frac{S_j}{\mu} \mathbf{J}_j^* + \frac{m_j S_j}{\mu} \left(\sum_{l=1}^L \alpha_{jl}^* \mathbf{J}_l^* + \sum_{k=L+1}^N \beta_{jk}^* \mathbf{J}_k^* \right), \quad j = 1, \dots, L \quad (6.5)$$

и для продуктов реакций

$$\mathbf{d}_i = -\frac{S_i}{\mu} \mathbf{J}_i + x_i \frac{m_i S_i}{\mu} \left(\sum_{l=1}^L \alpha_{il} \mathbf{J}_l^* + \sum_{k=L+1}^N \beta_{ik} \mathbf{J}_k^* \right), \quad i = L+1, \dots, N \quad (6.6)$$

где

$$\alpha_{jl}^* = \frac{\Delta_{jl}^*}{\Delta_j}, \quad \alpha_{il} = \frac{\Delta_{il}^{(0)}}{\Delta_i}, \quad \beta_{jk}^* = \frac{\delta_{jk}^*}{\Delta_j}, \quad \beta_{ik} = \frac{\Delta_{ik}^{(1)}}{\Delta_i} \quad (6.7)$$

В (6.5), (6.6) векторы $\mathbf{d}_j^*$ и $\mathbf{d}_i$ представляют собой левые части уравнений (6.1) и (6.2) соответственно.

7. Различные формы уравнения энергии и притока тепла для смеси. Для получения полной системы эффективных коэффициентов переноса для термодинамически равновесных течений следует исходить из точного уравнения энергии (1.8). Введем в выражение полного потока тепла (3.5) удельную энтальпию смеси

$$h = e + \frac{p}{\rho} = \sum_{k=1}^N c_k h_k; \quad \frac{dh_i}{dT} = c_{pi}, \quad i = 1, \dots, N$$

где c_{pi} — удельные (отнесенные к единице массы) теплоемкости компонентов, h_i — удельные энтальпии компонентов, которые определяются с точностью до своих аддитивных постоянных: $h_i = \int c_{pi} dT + h_{i0}$. Тогда

$$dh = c_p dT + \sum_{k=1}^N h_k dc_k, \quad c_p = \sum_{k=1}^N c_{pk} c_k \quad (7.1)$$

откуда

$$\lambda \nabla T = \frac{\mu}{\sigma} dh - \frac{\mu}{\sigma} \sum_{k=1}^N h_k dc_k, \quad \sigma = \frac{\mu c_p}{\lambda} \quad (7.2)$$

Полный поток тепла (3.5), выраженный через температуру и удельную энтальпию смеси, будет тогда

$$\mathbf{J}_q = -\frac{\mu}{\sigma} \left[c_p \nabla T - \sum_{k=1}^N h_k^T \mathbf{J}_k \right] = -\frac{\mu}{\sigma} \left[\nabla h - \sum_{k=1}^N \left(h_k \nabla c_k + \frac{\sigma}{\mu} h_k^T \mathbf{J}_k \right) \right] \quad (7.3)$$

где σ — число Прандтля, определенное через коэффициент вязкости смеси μ , коэффициент теплопроводности смеси λ и теплоемкость смеси c_p ; h_i^T — удельная энтальпия i -го компонента, записанная с учетом диффузионного термоэффекта (см. (7.11)).

Подставляя выражение (7.3) в уравнение (1.8), получим уравнение энергии, записанное через h в субстанциональной форме

$$\rho \frac{d}{dt} \left(h + \frac{v^2}{2} \right) = \frac{\partial p}{\partial t} + \operatorname{div} \left\{ \frac{\mu}{\sigma} \left[\nabla h + \frac{\sigma}{\mu} \hat{\tau} \cdot \mathbf{v} - \sum_{k=1}^N \left(h_k \nabla c_k + \frac{\sigma}{\mu} h_k^T \mathbf{J}_k \right) \right] \right\} + \sum_{k=1}^N \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v}_k \quad (7.4)$$

Вычитая из этого уравнения уравнение живых сил (уравнение импульсов (1.7), умноженное скалярно на $\mathbf{v}$), получим уравнение притока тепла, записанное через энтальпию смеси:

$$\rho \frac{dh}{dt} = \frac{\partial p}{\partial t} + \operatorname{div} \left\{ \frac{\mu}{\sigma} \left[\nabla h - \sum_{k=1}^N \left(h_k \nabla c_k + \frac{\sigma}{\mu} h_k^T \mathbf{J}_k \right) \right] \right\} + \hat{\tau} : \hat{e} + \sum_{k=1}^N \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{J}_k \quad (7.5)$$

Естественно ввести в уравнение (7.4) полную энтальпию смеси $H = h + v^2/2$, через которую это уравнение запишется в наиболее компактном виде:

$$\rho \frac{dH}{dt} = \frac{\partial p}{\partial t} - \operatorname{div} \mathbf{J}_H + \sum_{k=1}^N \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v}_k \quad (7.6)$$

$$\mathbf{J}_H = -\frac{\mu}{\sigma} \left[\nabla H + \frac{\sigma}{\mu} \hat{\tau} \cdot \mathbf{v} - \nabla \left(\frac{v^2}{2} \right) - \sum_{k=1}^N \left(h_k \nabla c_k + \frac{\sigma}{\mu} h_k^T \mathbf{J}_k \right) \right] \quad (7.7)$$

Заметим, что уравнения энергии и притока тепла, записанные выше в различных формах, сохраняют свой вид независимо от того, протекают ли реакции в потоке равновесно, с конечной скоростью или они заморожены. В приведенной записи уравнения энергии (или притока тепла) теплоты химических реакций входят во внутреннюю энергию и энтальпию смеси.

Далее введем явно теплоты реакций, и тем самым появится возможность записать уравнения энергии и притока тепла через температуру. Преобразуем уравнения энергии и притока тепла, явно выделив члены, содержащие теплоты химических реакций, включая реакции ионизации.

Заметим, что фактическое протекание реакций, как правило, не соответствует записи (1.1) и, более того, действительное число реакций, как правило, больше, чем $N - L$. Выявление фактического механизма протекания реакций и их числа является самостоятельной задачей, результаты решения которой не влияют на выводы настоящего раздела. Однако с помощью независимых реакций (1.1) вводим все независимые теплоты реакций, через которые выражаются теплоты всех остальных фактически протекающих реакций (закон Гесса). В соответствии с первым законом термодинамики теплота реакции, необходимая для образования единицы массы продукта A_i ($i = L + 1, \dots, N$) при давлении p и температуре T , определяется через удельные энтальпии компонентов h_i ($i = 1, \dots, N$) в соответствии с записью реакций (1.1) в виде

$$-q_i(T) = h_i - \sum_{j=1}^L \nu_{ij} \frac{m_j}{m_i} h_j, \quad i = L + 1, \dots, N \quad (7.8)$$

Из (7.8) получаем

$$-q_i(T) = -q_i(0) + \int_0^T c_{pi} dT - \sum_{j=1}^L \nu_{ij} \frac{m_j}{m_i} \int_0^T c_{pj} dT, \quad i = L + 1, \dots, N \quad (7.9)$$

где $q_i(0)$ – теплоты реакций при абсолютном нуле и являются заданными параметрами задачи. Формулы (7.9) служат для пересчета теплот реакций, заданных при одной температуре, на другую температуру.

Таким образом, для определения модели необходимо задать теплоемкости всех компонентов c_{pi} ($i = 1, \dots, N$) и $N - L$ независимых теплот реакций q_i при какой-то фиксированной температуре T , например при $T = 0$. Энтальпии всех компонентов будут определяться с точностью до L произвольных аддитивных постоянных h_{j0} ($j = 1, \dots, L$), не имеющих значения ввиду инвариантности уравнения энергии (и притока тепла) относительно значения этих постоянных [38].

Запишем теперь все выражения (суммы), содержащие концентрации и их производные, а также диффузионные потоки, исключив из них соответственно концентрации c_j ($j = 1, \dots, L$) и диффузионные потоки компонентов – элементов J_j ($j = 1, \dots, L$), через концентрации c_j^* ($j = 1, \dots, L$) и диффузионные потоки элементов J_j^* ($j = 1, \dots, L$), используя формулы (1.3), получим

$$h = \sum_{k=1}^N c_k h_k = \sum_{j=1}^L c_j^* h_j - \sum_{k=L+1}^N q_k c_k, \quad dh = c_p dT + \sum_{j=1}^L h_j dc_j^* - \sum_{k=L+1}^N q_k dc_k$$

$$\sum_{k=1}^N \left(h_k \nabla c_k + \frac{\sigma}{\mu} h_k^T J_k \right) = D - Q \quad (7.10)$$

где

$$D = \sum_{j=1}^L \left(h_j \nabla c_j^* + \frac{\sigma}{\mu} h_j^T J_j^* \right), \quad Q = \sum_{k=L+1}^N q_k \nabla c_k + \frac{\sigma}{\mu} q_k^T J_k$$

$$h_j^T = h_j + \frac{\alpha_{Tj}}{m_j} kT, \quad \alpha_{Tj} = \frac{k_{Tj}}{x_j}; \quad j = 1, \dots, L \quad (7.11)$$

$$q_i^T = q_i - \frac{\beta_{Ti}}{m_i}, \quad \beta_{Ti} = \alpha_{Ti} - \sum_{j=1}^L v_{ij} \alpha_{Tj}; \quad i = L+1, \dots, N$$

Полный поток тепла (7.3) тогда будет равен

$$\mathbf{J}_q = -\frac{\mu}{\sigma} \left[\nabla h - \sum_{j=1}^L \left(h_j \nabla c_j^* + \frac{\sigma}{\mu} h_j^T \mathbf{J}_j^* \right) + \sum_{k=L+1}^N \left(q_k \nabla c_k + \frac{\sigma}{\mu} q_k^T \mathbf{J}_k \right) \right] \quad (7.12)$$

Из последнего выражения следует, что если при наличии диффузионного термоэффекта ввести понятия обобщенных теплот реакций $q_i^T = q_i - \beta_{Ti} / m_i$ вместо q_i и понятия обобщенных удельных энтальпий базисных компонентов $h_j^T = h_j + (\alpha_{Tj} / m_j) kT$ вместо h_j , то структура выражения для полного потока тепла $\mathbf{J}_q$ (7.12) будет совпадать с выражением для $\mathbf{J}_q$ при отсутствии диффузионного термоэффекта.

Запишем уравнение притока тепла через энтальпию смеси h . Получаем из (7.5) с учетом (7.12)

$$\rho \frac{dh}{dt} = \frac{dp}{dt} + \operatorname{div} \left[\frac{\mu}{\sigma} (\nabla h - \mathbf{D} + \mathbf{Q}) \right] + \hat{\tau} : \hat{e} + \sum_{k=1}^N \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{J}_k \quad (7.13)$$

Уравнение энергии, записанное через полную энтальпию, будет

$$\rho \frac{dH}{dt} = \frac{dp}{dt} + \operatorname{div} \left\{ \frac{\mu}{\sigma} \left[\nabla H + \frac{\sigma}{\mu} \hat{\tau} \cdot \mathbf{v} - \nabla \left(\frac{v^2}{2} \right) - \mathbf{D} + \mathbf{Q} \right] \right\} + \sum_{k=1}^N \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v}_k \quad (7.14)$$

Наконец, запишем уравнение притока тепла через температуру. Подставив выражение для dh из (7.10) в уравнение (7.5), будем иметь:

$$\begin{aligned} \rho \left(c_p \frac{dT}{dt} + \sum_{j=1}^L h_j \frac{dc_j^*}{dt} - \sum_{k=L+1}^N q_k \frac{dc_k}{dt} \right) = \\ = \frac{dp}{dt} + \operatorname{div} \left[\frac{\mu}{\sigma} \left(c_p \nabla T - \frac{\sigma}{\mu} \sum_{j=1}^L h_j^T \mathbf{J}_j^* + \frac{\sigma}{\mu} \sum_{k=L+1}^N q_k^T \mathbf{J}_k \right) \right] + \hat{\tau} : \hat{e} + \sum_{k=1}^N \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v}_k \end{aligned}$$

или, с учетом уравнений диффузии элементов (1.5) и продуктов реакций (1.6), а также равенств (7.8), (7.10), окончательно получим уравнение притока тепла, записанное через температуру, в виде

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = \frac{dp}{dt} + \operatorname{div} \left(\lambda \nabla T - kT \sum_{k=1}^N \frac{\alpha_{Tk}}{m_k} \mathbf{J}_k \right) + \sum_{k=L+1}^N q_k \dot{w}_k - \sum_{k=1}^N \nabla h_k \mathbf{J}_k + \hat{\tau} : \hat{e} + \sum_{k=1}^N \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v}_k \quad (7.15)$$

8. Уравнения Навье–Стокса для термохимически и ионизационно равновесных течений смесей газов и плазмы. Эффективные коэффициенты переноса. В случае, когда время протекания наиболее медленной реакции в потоке t_{ch} много меньше характерного гидродинамического времени t_{Π} , например времени пребывания жидкой частицы в потоке, равного L/v (L – характерная длина рассматриваемой области течения, v – характерная скорость потока), имеет место химически равновесное течение. При этом, если температуры всех степеней свободы частиц одинаковы, то имеет место термохимически равновесное течение. В этом случае можно существенно упростить систему уравнений диффузии (1.5), (1.6), (3.1) и энергии (1.8), (3.5), т.е. часть полной

системы уравнений Навье–Стокса (1.4)–(1.9), если воспользоваться условиями химического равновесия как первыми интегралами системы уравнений.

В случае локального термохимического равновесия в потоке уравнения диффузии для продуктов реакций (1.6) в асимптотическом пределе $t_{fl}/t_{ch} \rightarrow \infty$ заменяются условиями химического равновесия, которые в соответствии с записью реакций в виде (1.1) будут записываться так:

$$\prod_{j=1}^L \frac{x_j^{v_{ij}}}{x_i} = \frac{K_{pi}(T)}{p^{v_i}}, \quad v_i = \sum_{j=1}^L v_{ij} - 1, \quad i = L+1, \dots, N \quad (8.1)$$

Эти уравнения являются следствием закона действующих масс Гульдберга–Вааге для химических реакций и условий равновесной ионизации Саха. Через парциальные давления уравнения (8.1) запишутся в виде

$$\prod_{j=1}^L \frac{p_j^{v_{ij}}}{p_i} = K_{pi}(T), \quad i = L+1, \dots, N \quad (8.2)$$

где p_i – парциальные давления компонентов, $K_{pi}(T)$ – константы (функции) равновесия, зависящие только от температуры и вычисляемые в статистической физике.

Далее будем считать, что $K_{pi}(T)$ известны. Эти условия можно рассматривать как первые интегралы уравнений движения многокомпонентной смеси, которые имеют место в любой точке потока и заменяют собой уравнения диффузии продуктов реакций (1.6). Этими интегралами можно воспользоваться для упрощения уравнения энергии (7.13) и (7.14).

Выразим входящие в уравнение (7.14) векторы ∇c_i и $\mathbf{J}_i$ ($i = L+1, \dots, N$) через ∇T , ∇p , ∇c_j^* и $\mathbf{J}_j^*$ ($j = 1, \dots, L$). Перейдем в условиях (8.1) к массовым концентрациям:

$$\prod_{j=1}^L \frac{c_j^{v_{ij}}}{c_i} = \frac{K_{pi}(T)}{(pm)^{v_i}}, \quad c_i' = \frac{c_i}{m_i}, \quad i = 1, \dots, N \quad (8.3)$$

и возьмем от этих равенств логарифмический дифференциал. Заменим далее в полученных уравнениях dc_j ($j = 1, \dots, L$) через dc_j^* ($j = 1, \dots, L$) и dc_i' ($i = L+1, \dots, N$) с помощью (1.3). Тогда получим систему совместных алгебраических уравнений для определения $dc_i' = dc_i / m_i$:

$$\sum_{k=L+1}^N a_{ik} dc_k' = -\frac{m_i q_i}{mkT} d \ln T + \frac{v_i}{m} d \ln p + \sum_{j=1}^L v_{ij}^* dc_j^*, \quad i = L+1, \dots, N \quad (8.4)$$

где

$$a_{ik} = a_{ki} = \sum_{j=1}^L \frac{v_{ij} v_{kj}}{x_j} - v_i v_k + \frac{\delta_{ik}}{x_i}, \quad v_{ij}^* = \frac{v_{ij}}{x_j} - v_i$$

$$j = 1, \dots, L; \quad i, k = L+1, \dots, N$$

При этом были использованы уравнения изохор Вант-Гоффа

$$\frac{d \ln K_{pi}(T)}{dT} = \frac{m_i q_i}{kT^2}, \quad i = L+1, \dots, N$$

Из (8.4) видно, что химически равновесные концентрации продуктов реакций c_i ($i = L+1, \dots, N$) и далее концентрации базисных компонентов

$$c_j = c_j^* - \sum_{k=L+1}^N v_{kj} \frac{m_j}{m_k} c_k; \quad j = 1, \dots, L$$

зависят от $T, p, c_1^*, \dots, c_L^*$.

Решение системы (8.4) сразу выписывается через отношения определителей (правило Крамера). Используя это решение, найдем необходимую для дальнейшего сумму

$$\sum_{k=L+1}^N m_k q_k dc_k' = -c_{pr} dT + a(v, \bar{Q}) \frac{dp}{\rho} + \sum_{j=1}^L a_j(v^*, Q) dc_j^* \quad (8.5)$$

где

$$c_{pr} = -\frac{k}{m\Delta(a)} \begin{vmatrix} 0 & \bar{Q}_{L+1} & \dots & \bar{Q}_N \\ \bar{Q}_{L+1} & a_{L+1,L+1} & \dots & a_{L+1,N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \bar{Q}_N & a_{N,L+1} & \dots & a_{N,N} \end{vmatrix}$$

$$a(v, \bar{Q}) = -\frac{l}{\Delta(a)} \begin{vmatrix} 0 & \bar{Q}_{L+1} & \dots & \bar{Q}_N \\ v_{L+1} & a_{L+1,L+1} & \dots & a_{L+1,N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ v_N & a_{N,L+1} & \dots & a_{N,N} \end{vmatrix}$$

$$a_j(v^*, Q) = -\frac{1}{m_j \Delta(a)} \begin{vmatrix} 0 & Q_{L+1} & \dots & Q_N \\ v_{L+1,j}^* & a_{L+1,L+1} & \dots & a_{L+1,N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ v_{N,j}^* & a_{N,L+1} & \dots & a_{N,N} \end{vmatrix}, \quad j = 1, \dots, L$$

$$\Delta(a) = \det \| a_{ik} \| = \begin{vmatrix} a_{L+1,L+1} & \dots & a_{L+1,N} \\ \vdots & & \vdots \\ a_{N,L+1} & \dots & a_{N,N} \end{vmatrix}$$

$$Q = m_i q_i, \quad \bar{Q}_i = \frac{m_i q_i}{kT} = \frac{Q_i}{kT}$$

Обратимся теперь к вычислению диффузионных потоков продуктов реакций J_i ($i = L+1, \dots, N$). Возьмем логарифмический градиент от условий равновесия (8.1), воспользовавшись при этом уравнениями изохор Вант-Гоффа,

$$\sum_{j=1}^L v_{ij} \frac{\nabla x_j}{x_j} - \frac{\nabla x_i}{x_i} = \frac{m_i q_i}{kT} \nabla \ln T - v_i \nabla \ln p, \quad i = L+1, \dots, N$$

и подставим в эти равенства ∇x_i ($i = 1, \dots, N$) из соотношений Стефана-Максвелла (3.1), которые перепишем в виде

$$\nabla x_i = -J_i' \sum_{k=1}^N x_k \Delta_{ik} + x_i \sum_{k=1}^N \Delta_{ik} J_k' - (x_i - c_i) \nabla \ln p - \frac{c_i}{p} \left(\sum_{k=1}^N \rho_k F_k - \rho F_i \right) - k_{Ti} \nabla \ln T$$

Если далее исключить диффузионные потоки компонентов элементов J_j ($j = 1, \dots, L$) с помощью (1.3) и воспользоваться условиями сохранения массы и заряда в реакциях (1.2), то получим систему линейных векторных уравнений для диффузионных потоков продуктов реакций следующего вида:

$$\sum_{k=L+1}^N b_{ik} J_k' = \frac{m_i q_i}{kT} \nabla \ln T + \sum_{j=1}^L d_{ij} J_j', \quad i = L+1, \dots, N \quad (8.6)$$

где

$$b_{ik} = b_{ki} = \sum_{j=1}^L \frac{v_{ij} v_{kj}}{x_j} \Delta_j - \sum_{j=1}^L \sum_{l=1}^L v_{ij} v_{kl} \Delta_{jl} + \sum_{j=1}^L (v_{ij} \Delta_{jk} + v_{kj} \Delta_{ji}) - \Delta_{ik} + \frac{\delta_{ik}}{x_i} \Delta_i$$

$$i, k = L+1, \dots, N$$

$$\Delta_i = \sum_{k=1}^N x_k \Delta_{ik}, \quad i = 1, \dots, N$$

$$d_{ij} = \Delta_{ij} + v_{ij} \frac{\Delta_j}{x_j} - \sum_{l=1}^L v_{il} \Delta_{lj}, \quad i = L+1, \dots, N; \quad j = 1, \dots, L$$

Важно заметить, что электрическое поле не вошло в определяющие параметры диффузионных потоков $\mathbf{J}_j$ в (8.6) в силу условия квазинейтральности (1.2), не вошел также член с ∇p . Решение системы (8.6) через определители (правило Крамера) опять выписывать не будем, а приведем сразу необходимое далее выражение для суммы

$$\sum_{k=L+1}^N q_k^T \mathbf{J}_k = \sum_{k=L+1}^N m_k q_k^T \mathbf{J}'_k = \lambda_r \nabla T + \sum_{j=1}^L b_j(d, Q^T) \mathbf{J}_j \quad (8.7)$$

где введены обозначения для реакционного коэффициента теплопроводности λ_r и коэффициентов b_j :

$$\lambda_r = -\frac{k}{\Delta(b)} \begin{vmatrix} 0 & \bar{Q}_{L+1}^T & \dots & \bar{Q}_N^T \\ \bar{Q}_{L+1}^T & b_{L+1,L+1} & \dots & b_{L+1,N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \bar{Q}_N^T & b_{N,L+1} & \dots & b_{N,N} \end{vmatrix}, \quad Q_i^T = m_i q_i^T, \quad \bar{Q}_i^T = \frac{m_i q_i^T}{kT}$$

$$b_j(d, Q^T) = -\frac{1}{m_j \Delta(b)} \begin{vmatrix} 0 & \bar{Q}_{L+1}^T & \dots & \bar{Q}_N^T \\ d_{L+1,j} & b_{L+1,L+1} & \dots & b_{L+1,N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ d_{N,j} & b_{N,L+1} & \dots & b_{N,N} \end{vmatrix}$$

$$\Delta(b) = \det \| b_{ik} \| = \begin{vmatrix} b_{L+1,L+1} & \dots & b_{L+1,N} \\ \vdots & & \vdots \\ b_{N,L+1} & \dots & b_{N,N} \end{vmatrix}$$

Выражения (8.4) и (8.6) являются центральными при наличии равновесных химических реакций.

Подставляя выражение (8.5) в (7.10) для dh и выражение (8.7) в (7.12), найдем

$$dh = c_{p\text{eff}} dT - \sum_{j=1}^L a_j^* dc_j^* - \frac{a(v, \bar{Q})}{\rho} dp, \quad c_{p\text{eff}} = c_p + c_{pr} \quad (8.8)$$

$$\mathbf{J}_q = -\lambda_{\text{eff}} \nabla T - \sum_{j=1}^L b_j^* \mathbf{J}_j^* = -\frac{\mu}{\sigma_{\text{eff}}} \left[\nabla h + \sum_{j=1}^L \left(a_j^* \nabla c_j^* + \frac{\sigma_{\text{eff}}}{\mu} b_j^* \mathbf{J}_j^* \right) + a(v, \bar{Q}) \frac{\nabla p}{\rho} \right] \quad (8.9)$$

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda + \lambda_r, \quad \sigma_{\text{eff}} = \frac{\mu c_{p\text{eff}}}{\lambda_{\text{eff}}} = \frac{\mu(c_p + c_{pr})}{\lambda + \lambda_r}$$

где было введено понятие эффективной теплоемкости смеси $c_{p\text{eff}}$, эффективного коэффициента теплопроводности смеси λ_{eff} , эффективного числа Прандтля σ_{eff} , постро-

енного по эффективной теплоемкости и эффективному коэффициенту теплопроводности. Кроме того, были введены обозначения

$$a_j^* = a_j(v^*, Q) - h_j, \quad b_j^* = b_j(d, Q^T) - h_j^T, \quad j = 1, \dots, L$$

Теперь можно вывести уравнение энергии и притока тепла для термохимически равновесных течений. Подставляя выражения (8.8) и (8.9) в уравнение (7.13), при учете соотношения (7.12), получим уравнение притока тепла для случая термохимически равновесных течений, записанное через температуру:

$$\rho c_{p\text{eff}} \frac{dT}{dt} = [1 + a(v, \bar{Q})] \frac{dp}{dt} + \text{div} \left[\lambda_{\text{eff}} \nabla T + \sum_{j=1}^L (b_j^* - a_j^*) \mathbf{J}_j^* \right] + \sum_{j=1}^L \mathbf{J}_j^* \nabla a_j^*(v^*, Q) + \hat{\tau} : \hat{e} + \sum_{k=1}^N \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{J}_k \quad (8.10)$$

и соответственно уравнение притока тепла, записанное через энтальпию:

$$\rho \frac{dh}{dt} = \frac{dp}{dt} + \text{div} \left\{ \frac{\mu}{\sigma_{\text{eff}}} \left[\nabla h + \sum_{j=1}^L \left(a_j^* \nabla c_j^* + \frac{\sigma_{\text{eff}}}{\mu} b_j^* \mathbf{J}_j^* \right) + \frac{a(v, \bar{Q})}{\rho} \nabla p \right] \right\} + \hat{\tau} : \hat{e} + \sum_{k=1}^N \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{J}_k \quad (8.11)$$

Уравнение энергии, записанное через полную энтальпию H , для локально термохимически равновесных течений будет

$$\rho \frac{dH}{dt} = \frac{\partial p}{\partial t} - \text{div} \mathbf{J}_H^{(e)} + \sum_{k=1}^N \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v}_k \quad (8.12)$$

где

$$\mathbf{J}_H^{(e)} = - \frac{\mu}{\sigma_{\text{eff}}} \left[\nabla H + \frac{\sigma_{\text{eff}}}{\mu} \hat{\tau} \cdot \mathbf{v} - \nabla \left(\frac{v^2}{2} \right) + a(v, \bar{Q}) \frac{\nabla p}{\rho} + \sum_{j=1}^L \left(a_j^* \nabla c_j^* + \frac{\sigma_{\text{eff}}}{\mu} b_j^* \mathbf{J}_j^* \right) \right] \quad (8.13)$$

Таким образом, с помощью условий равновесия (8.3) появляется возможность исключения градиентов концентраций и диффузионных потоков продуктов реакций с использованием решения алгебраических уравнений (соответственно (8.4) и (8.7)).

В уравнении (8.12) при наличии равновесных реакций в отличие от однородного не реагирующего газа появились под знаком дивергенции дополнительные слагаемые, пропорциональные ∇p , ∇c_j^* и $\mathbf{J}_j^*$, пропущенные в цитируемых выше работах.

Концентрации элементов c_j^* и диффузионные потоки элементов $\mathbf{J}_j^*$ ($j = 1, \dots, L$) будут находиться из уравнений диффузии элементов (1.5), дополненных соответствующими уравнениями переноса элементов (6.5), в которых следует исключить диффузионные потоки продуктов реакции $\mathbf{J}_k$ ($k = L + 1, \dots, N$) и тем самым получить соотношения Стефана–Максвелла для химически равновесных течений.

При термохимически равновесных течениях для замыкания диффузионной части системы уравнений Навье–Стокса необходимы уравнения переноса массы только для элементов. Поэтому исключим из уравнения (6.5) суммы $\sum_{k=L+1}^N \beta_{jk}^* \mathbf{J}_k'$, используя для этого решение системы (8.6). В результате найдем

$$\sum_{k=L+1}^N \beta_{jk}^* \mathbf{J}_k' = \sum_{k=L+1}^N \frac{\delta_{jk}^*}{\Delta_j} \mathbf{J}_k' = \frac{\delta_j^{(e)}}{\Delta_j} \nabla \ln T + \sum_{l=1}^L \Theta_{jl}^{(e)} \mathbf{J}_l^*, \quad j = 1, \dots, L \quad (8.14)$$

где

$$\delta_j^{(e)} = -\frac{1}{\det \|b_{ik}\|} \begin{vmatrix} 0 & \bar{q}'_{L+1} & \dots & \bar{q}'_N \\ \Delta_{j,N+1}^* & b_{L+1,L+1} & \dots & b_{L+1,N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Delta_{j,N}^* & b_{N,L+1} & \dots & b_{N,N} \end{vmatrix} \quad (8.15)$$

$$\Theta_{jl}^{(e)} = -\frac{1}{\det \|b_{ik}\|} \begin{vmatrix} 0 & d_{L+1,l} & \dots & d_{N,l} \\ \delta_{j,L+1}^* & b_{L+1,L+1} & \dots & b_{L+1,N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \delta_{j,N}^* & b_{N,L+1} & \dots & b_{N,N} \end{vmatrix}$$

$$j, l = 1, \dots, L$$

$$\bar{q}'_i = \frac{q_i}{kT} - \frac{\beta T_i}{m_i}, \quad i = L+1, \dots, N$$

Подставляя выражение (8.14) в уравнение (6.5), получим нужные соотношения Стефана-Максвелла для диффузии элементов в случае термохимически равновесных течений

$$\mathbf{d}_j^{(e)} = -\frac{S_j}{\mu} \mathbf{J}_j^* + \frac{m_j S_j}{\mu} \sum_{l=1}^L \alpha_{jl}^{(e)} \mathbf{J}_l^*, \quad \alpha_{jl}^{(e)} = (\alpha_{jl}^* + \Theta_{jl}^{(e)}), \quad j = 1, \dots, L \quad (8.16)$$

где векторы диффузионных сил $\mathbf{d}_j^{(e)}$ для химически равновесных течений будут такими:

$$\mathbf{d}_j^{(e)} = \nabla c_j^* + \left(K_{Tj}^* - \frac{m_j}{m} \delta_j^{(e)} \right) \nabla \ln T + K_{pj}^* \nabla \ln p, \quad j = 1, \dots, L \quad (8.17)$$

В силу соотношений (6.3) и выражений для $\delta_j^{(e)}$ и $\Theta_{jl}^{(e)}$ коэффициенты в уравнениях (8.16) удовлетворяют соотношениям

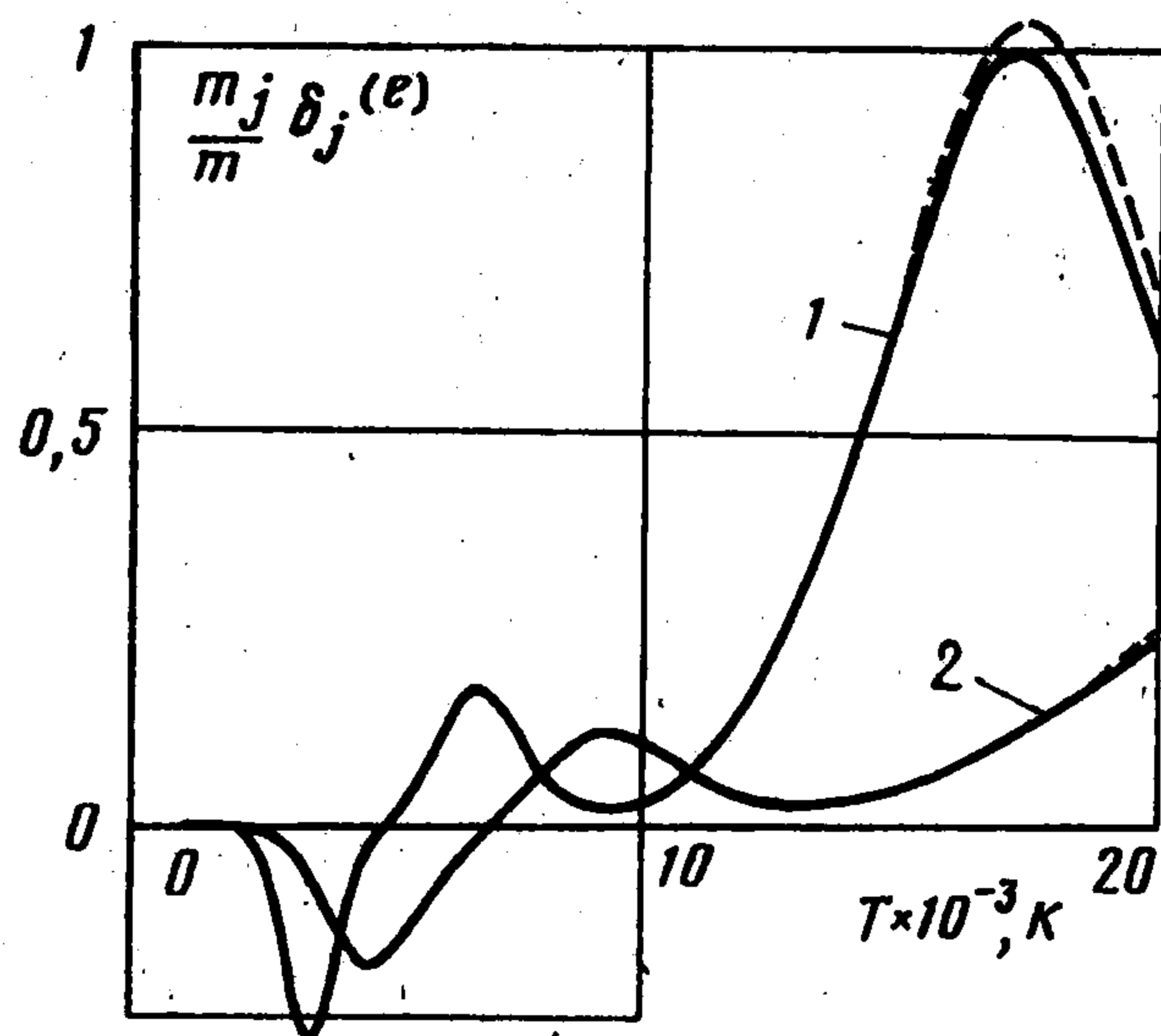
$$\sum_{j=1}^L K_{Tj}^* = \sum_{j=1}^L K_{pj}^* = 0, \quad \sum_{j=1}^L m_j S_j \alpha_{jk}^{(e)} = m_k S_k, \quad k = 1, \dots, N; \quad \sum_{j=1}^L m_j S_j \Theta_{jl}^{(e)} = 0, \quad \sum_{j=1}^L m_j \delta_j^{(e)} = 0$$

Кроме того, для квазинейтральной плазмы, но, вообще говоря, при наличии тока в ней, имеют место, в силу соотношений (6.4), еще дополнительные условия для коэффициентов уравнений (8.16)

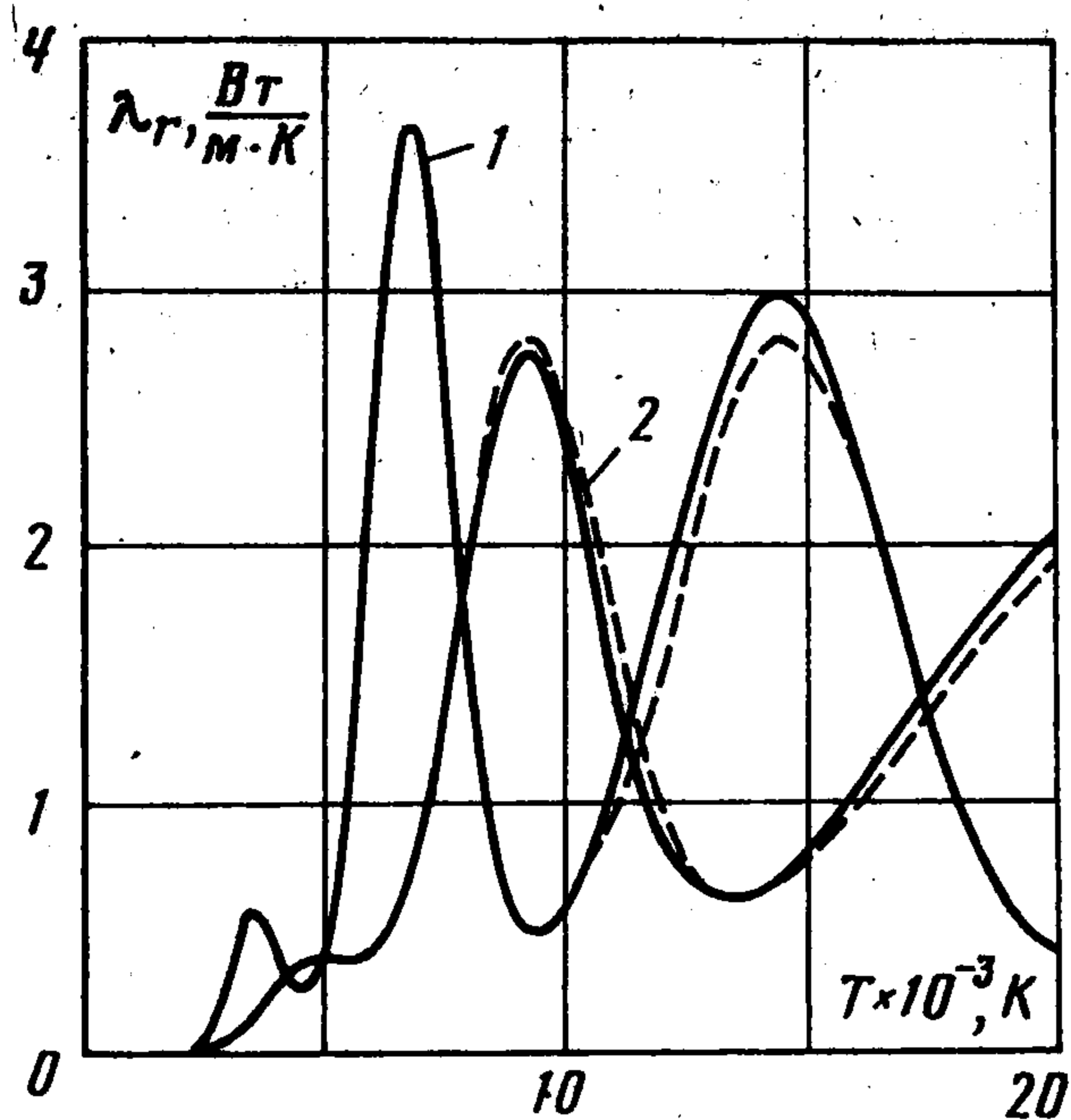
$$K_{TE}^* = K_{pE}^* = 0, \quad \delta_E^{(e)} = 0, \quad \Theta_{El}^{(e)} = 0, \quad \alpha_{El}^{(e)} = 0, \quad l = 1, \dots, L; \quad l \neq E, \quad \Theta_{EE}^{(e)} = 1$$

Важно отметить, что если все бинарные коэффициенты равны между собой, то $\delta_j^{(e)} \equiv 0$.

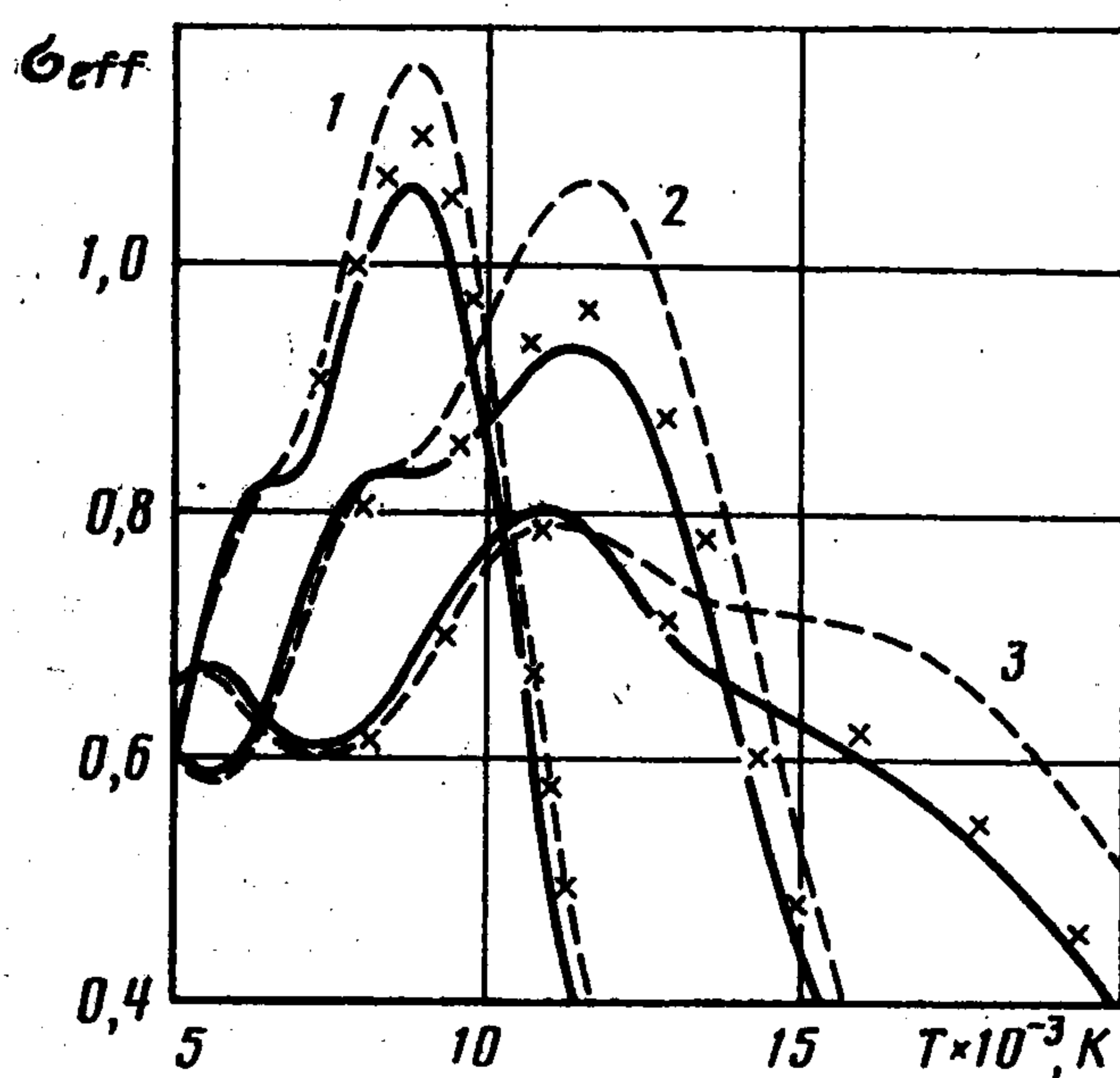
Таким образом, для химически равновесных течений будет $L - 2$ независимых соотношений Стефана-Максвелла (8.16) для плазмы и $L - 1$ для смеси электронейтральных газов. Уравнения (8.16) вместе с уравнениями диффузии элементов (1.5) и будут составлять диффузионную часть общей задачи о течении термохимически равновесных частично ионизованных квазинейтральных смесей газов — плазмы. В этом случае и в уравнении энергии (8.12) остаются только диффузионные потоки элементов и градиенты концентраций элементов, которые связаны уравнениями (8.16). Уравнения переноса массы продуктов реакций (6.2) или (6.6) при учете соотношения (8.6) обратятся в тождества. Из уравнений диффузии продуктов реакций (1.6) после решения задачи можно найти распределение в потоке источников масс продуктов реакций $\dot{w}_i$ ($i = L + 1, \dots, N$).



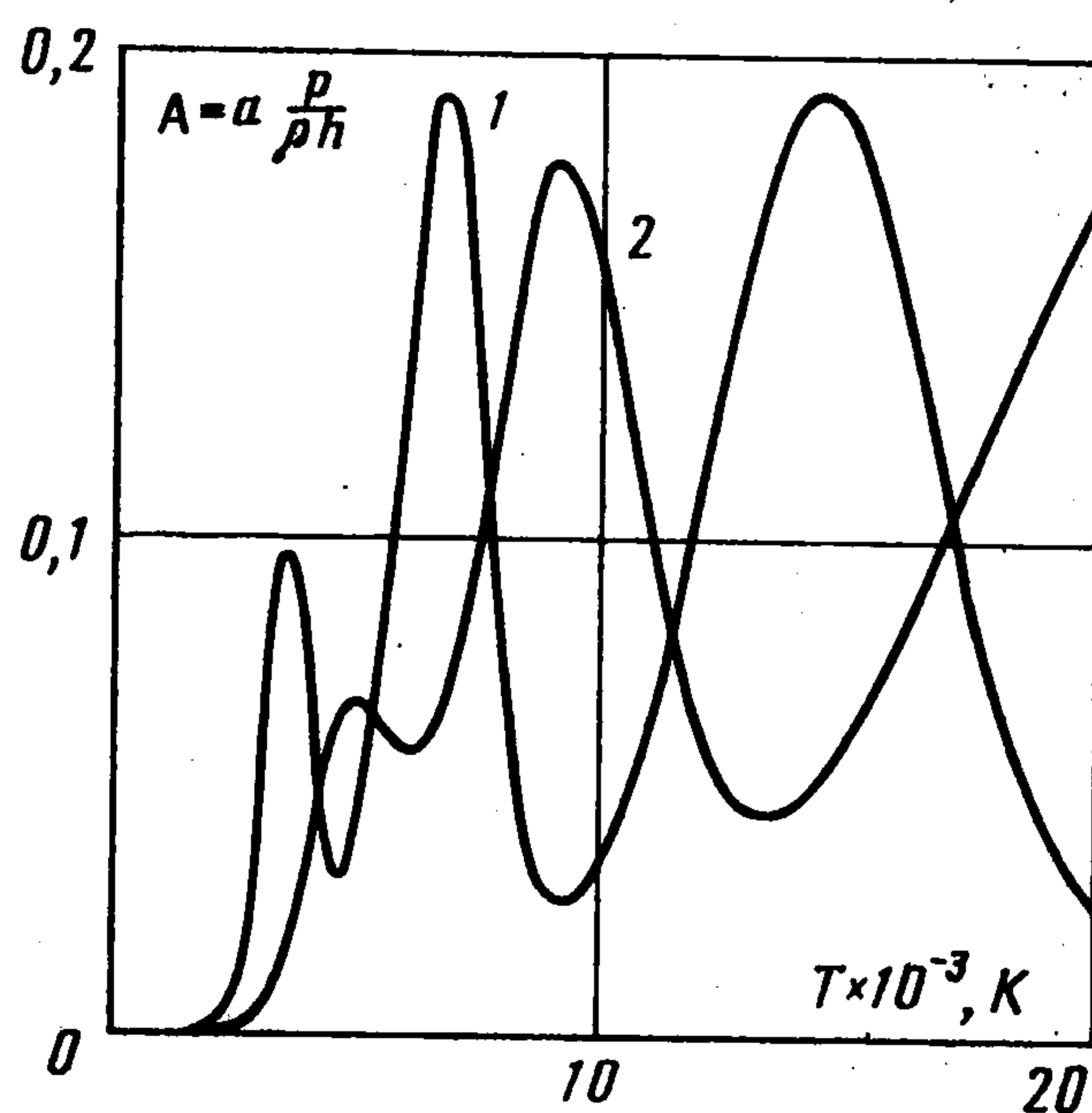
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

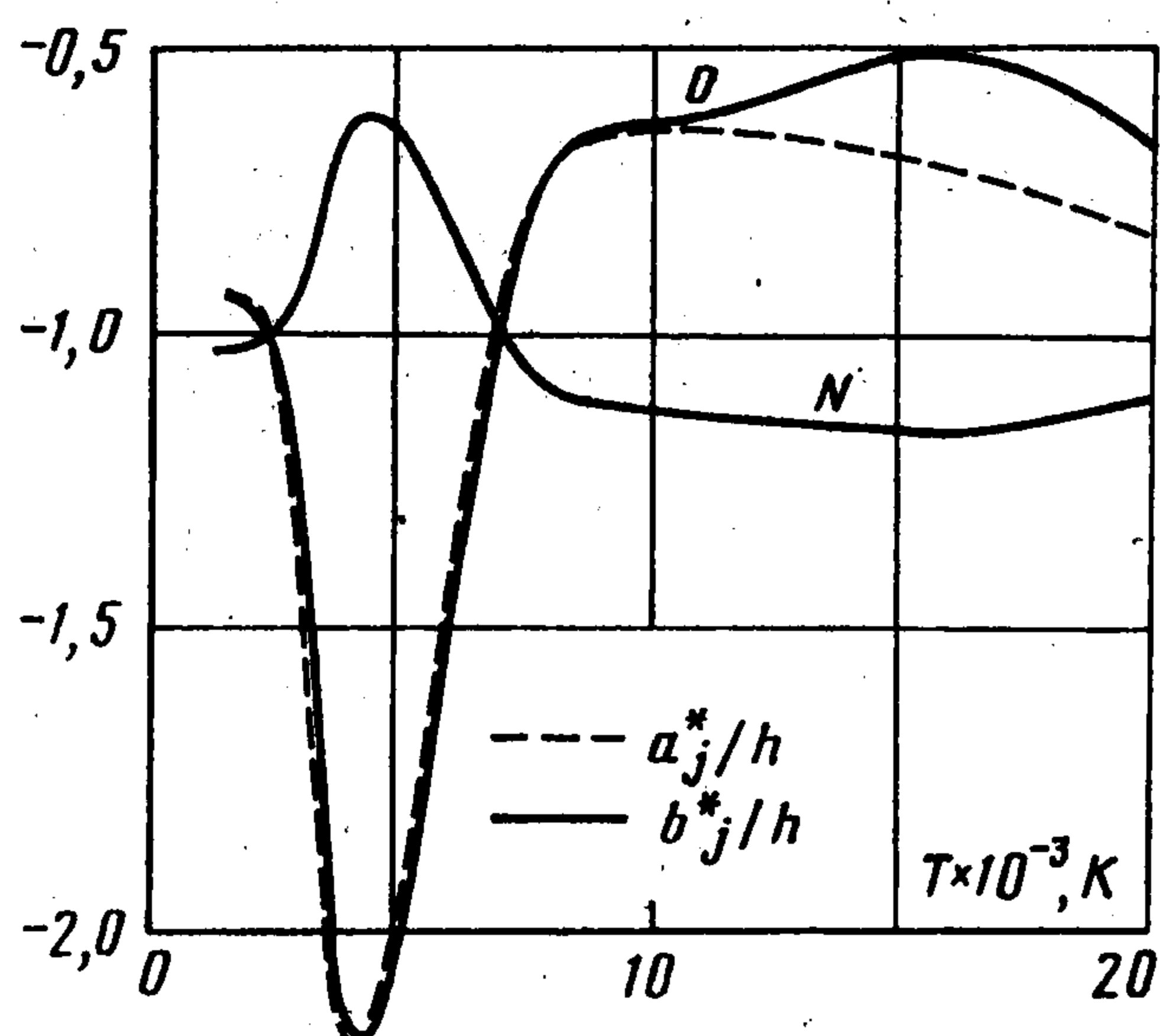


Фиг. 4

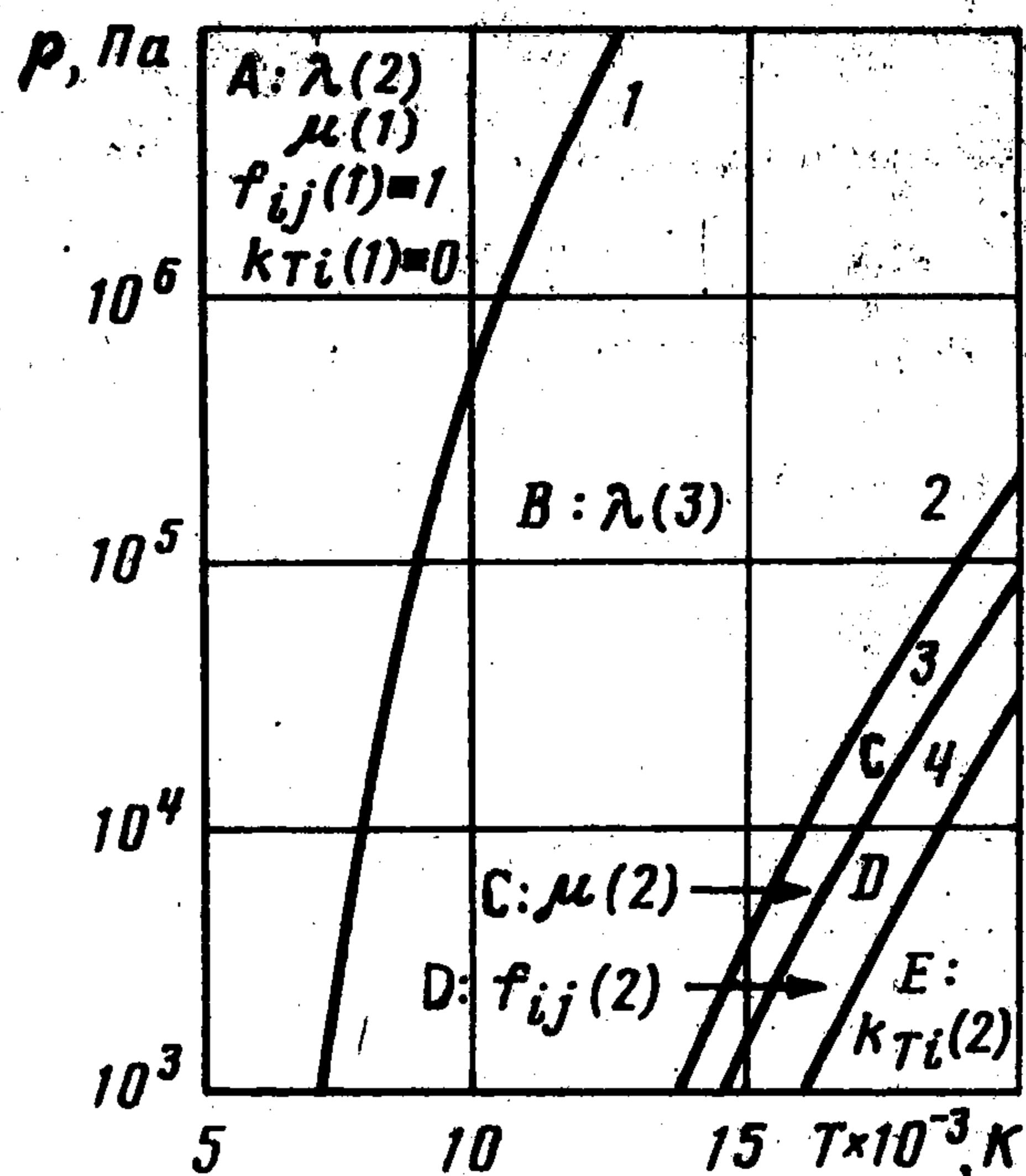
9. Численный расчет эффективных коэффициентов переноса для ионизованного воздуха. На основе выведенных конечных выражений для равновесных коэффициентов переноса они были рассчитаны. Приведем некоторые наиболее интересные результаты. Подробные численные данные приведены в отчете [43].

На фиг. 1 сплошными линиями представлены значения коэффициента $(m_j/m) \delta_j^{(e)}$ для элемента кислорода (для азота возможен пересчет) при значениях давления $p = 1,013 \cdot 10^5$; $1,013 \cdot 10^7$ Па (линии 1, 2). В области диссоциации воздуха (4000–7000 К) коэффициент $(m_j/m) \delta_j^{(e)}$ достигает 0,2–0,3. Это означает, что даже в случае пренебрежения термодиффузией и бародиффузией ($k_{Ti} = k_{pi} = K_{Tj}^* = K_{pj}^* = 0$) диффузионные потоки элементов J_j^* ($j = O, N, E$) за счет различия диффузионных свойств компонентов ($\delta_j^{(e)} \neq 0$ при одинаковых бинарных коэффициентах диффузии всех компонентов) при наличии градиента температуры отличны от нуля. Таким образом, возникает заметное разделение элементов (результат, полученный ранее при численном расчете конкретных течений диссоциированного воздуха [44]). В области ионизации ($T \approx 16000$ – 17000 К) эффект разделения элементов становится еще более существенным ($(m_j/m) \delta_j^{(e)} \approx 1$). Штриховые линии на фиг. 1–3 будут пояснены далее.

Реакционный коэффициент теплопроводности λ_r (в формуле (8.7)) приведен на фиг. 2 (сплошные линии при тех же двух давлениях) и в несколько раз может превышать коэффициент теплопроводности для замороженных течений.



Фиг. 5



Фиг. 6

Изменение эффективного числа Прандтля σ_{eff} (фиг. 3) с температурой оказывается более слабым по сравнению с изменением по отдельности λ_r и c_{pr} (c_{pr} здесь не приводится). В области реакций диссоциации изменение $\sigma_{\text{eff}} \sim 20\%$, а в области реакций ионизации $\sim 40\%$ (в приведенном расчете двухкратной ионизацией пренебрегалось, и в области высоких температур при малых давлениях число Прандтля σ_{eff} оказывалось порядка 0,1). На фиг. 3 сплошные и штриховые линии 1, 2, 3 соответствуют $p = 1,013 \cdot 10^3$; $1,013 \cdot 10^5$; $1,013 \cdot 10^7$ Па.

На фиг. 4 приводятся при двух давлениях $p = 1,013 \cdot 10^5$; $1,013 \cdot 10^7$ Па (кривые 1 и 2 соответствуют этим давлениям) значения безразмерного коэффициента $A = \dot{a}(v, \bar{Q})(p/\rho h)$, входящего в уравнение притока тепла (8.11).

На фиг. 5 приведены коэффициенты из этого же уравнения a_j^*/h , b_j^*/h для элементов O и N, которые показывают заметное влияние разделения элементов на поток тепла (см. добавочные слагаемые в выражении для потока тепла (8.9), стоящие после ∇h). Здесь $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па.

Численные расчеты эффективных коэффициентов переноса при учете высших приближений показали хорошую сходимость для диссоциированного и ионизованного диапазонов температур. На фиг. 1 приведены значения $(m_j/m) \delta_j^{(e)}$ для четвертого приближения ($\xi = 4$, сплошные линии). Штриховые линии – значения $(m_j/m) \delta_j^{(e)}$, рассчитанные без учета термодиффузии ($k_{Ti} \equiv 0$) и без учета поправочных множителей к коэффициентам сопротивления Δ_{ij} (формула (4.3) при $f_{ij} = 1$). Отличие в $2 \div 5\%$ наблюдается только в области частичной ионизации. Вклад в коэффициент λ_r от эффекта термодиффузии ($k_{Ti} \neq 0$) не превышает 5%, а поправочные множители ϕ_{ij} вносят в λ_r вклад $\sim 2\%$ (штриховые линии на фиг. 2 при $k_{Ti} = 0$ и $\phi_{ij} = 0$).

Поскольку высшие приближения при расчете λ_r мало существенны, число приближений, необходимое для расчета σ_{eff} , определяется точностью расчета отношения $\mu(\xi)/\lambda(\xi)$. Расчет коэффициента $\lambda(\xi)$ с точностью 2% достаточно проводить в третьем приближении, а $\mu(\xi)$ – во втором. На фиг. 3 сплошной линией показаны значения σ_{eff} , рассчитанные при учете высших приближений, штриховой – значения σ_{eff} , полученные при расчете $\lambda(\xi)$ во втором приближении ($\xi = 2$), а коэффициента $\mu(\xi)$ – в первом. Крестиками на фиг. 3 отмечены значения σ_{eff} , рассчитанные без учета поправочных коэффициентов к Δ_{ij} ($\phi_{ij} = 0$, $f_{ij} = 1$) и без учета термодиффузионных отношений ($k_{Ti} \equiv 0$). Таким образом, для воздушной плазмы до температур, меньших $2 \cdot 10^4$ К, вклад k_{Ti} и ϕ_{ij} при расчете σ_{eff} менее 5%. Однако коэффициенты вязкости и теплопроводности необходимо рассчитывать во втором и третьем приближениях соответственно. Неправильный выбор числа приближений (до получения сходимости коэффициентов при увеличении ξ) при расчете σ_{eff} может приводить к ошибке до 60% в области сильной ионизации.

Влияние точности расчета $k_{Ti}(\xi)$ и $\phi_{ij}(\xi)$ $\Theta_{ji}^{(e)}$ (вторая формула (8.15)) в уравнении переноса элементов (8.16) и a_j^* и b_j^* в уравнении для полного потока тепла (8.13) оказывается таким же, как и при расчете $\delta_j^{(e)}$.

Описанную ситуацию отражает итоговая фиг. 6, где в плоскости T и p показаны области А, В, С, D, отделенные линиями 1–4, указывающими границы, в которых необходимо вычислять коэффициенты переноса $\lambda(\xi)$, $\mu(\xi)$, $k_{Ti}(\xi)$, $\phi_{ij}(\xi)$ в нужных приближениях ξ , чтобы обеспечить точность эффективных коэффициентов переноса не хуже $\sim 50\%$ для воздушной плазмы.

10. Выводы. В заключение сделаем ряд основных выводов.

1°. Эффект бародиффузии в соотношениях (2.3) и зависимость правой части условий равновесия (8.3) от давления в силу закона сохранения массы (1.2) в реакциях (1.1) взаимно компенсировали друг друга, и поэтому диффузионные потоки продуктов реакций J_i ($i = L + 1, \dots, N$), как это следует из системы уравнений (8.6), в противоположность концентрациям продуктов реакций, определяемым из (8.5), явно не зависят от градиента давления.

2°. Учет диффузионного термоэффекта в уравнении энергии приводит к замене удельных энтальпий h_j базисных компонентов на эффективные: $h_j^T = h_j + kT\alpha'_{Tj}$ ($j = 1, \dots, L$) (7.11), а теплот реакций $\bar{q}_i$ – на "эффективные теплоты": $q_i^T = q_i - \beta'_{Ti}$ ($i = L + 1, \dots, N$) (7.11).

3°. Уравнения (8.4) и (8.6) и их решения (8.5) и (8.7) получены без предположения квазинейтральности смеси и предположения отсутствия электрического тока в ней. Наличие этих предположений не меняет вида решений (8.5) и (8.7) и, следовательно, вида всех эффективных коэффициентов и уравнений диффузионно-тепловой части (1.5) и (8.16), (8.12) и (8.13) полной системы уравнений Навье–Стокса.

4°. Если частично ионизованная химически равновесная смесь газов образована нагреванием исходной двухэлементной смеси газов, то диффузионный поток j -го элемента будет зависеть только от одного градиента собственной (j -й) концентрации элемента и градиентов остальных гидродинамических параметров – перекрестных эффектов баро- и термодиффузии.

5°. Наличие в движущейся газовой смеси компонентов с неравными бинарными коэффициентами диффузии или учет эффектов термо- и бародиффузии приводят к тому, что концентрации элементов c_j^* ($j = 1, \dots, L$) не сохраняют постоянного значения в потоке даже при отсутствии подвода (вдува) вещества со стороны обтекаемых стенок. По этой же причине диффузионные потоки элементов $J_j^* \neq 0$. Другими словами, уравнения (1.5) вместе с соотношениями (8.16) в общем случае не допускают тривиального решения $J_j^* = 0$, $c_j^* = c_{jw}^* = \text{const}$ ($j = 1, \dots, L$) из-за наличия эффектов многокомпонентной диффузии компонентов с разными коэффициентами бинарной диффузии. Это приводит к тому, что химически равновесный состав смеси в рассматриваемой точке потока будет зависеть не только от давления и температуры, но и от концентраций химических элементов, меняющихся в потоке согласно (1.5) и (8.16). На указанное обстоятельство не было обращено внимание во всех вышеупомянутых работах. В этом состоит принципиальное отличие точного расчета равновесного состава смеси в потоке от многочисленных приближенных расчетов для покоящейся или движущейся смеси или невязкой нетеплопроводной и лишенной диффузии смеси газов, когда элементный химический состав является заданным и постоянным во всем поле течения, а концентрации компонентов и термодинамические свойства смеси зависят только от двух переменных: давления и температуры.

Автор благодарит С.А. Васильевского за проведение расчетов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (97-01-00940) и Международной ассоциации по содействию сотрудничеству с учеными из независимых государств бывшего Советского Союза (95-IN-RU-1329).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Von Haase R.* Thermodynamik der irreversiblen Prozess. Darmstadt: Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, 1963. = *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с.
2. *Von Meixner J.* Zur Theorie der Wärmeleitfähigkeit reagierender fluider Mischungen // *Z. Naturforsch.* 1952. Bd. 7a. H. 8. S. 553–559.
3. *Von Haase R.* Zur Thermodynamik der irreversiblen Prozess. III // *Z. Naturforsch.* Bd. 8a. H. 11. S. 729–740.
4. *Hirschfelder J.O.* Heat transfer in chemical reaction mixtures // *J. Chem. Phys.* 1957. V. 26. № 2. P. 274–281.
5. *Butler J.N., Brokaw R.S.* Thermal conductivity of gas mixtures in chemical equilibrium // *J. Chem. Phys.* 1957. V. 26. № 6. P. 1636–1643.
6. *Brokaw R.S.* Thermal conductivity of gas mixtures in chemical equilibrium. II // *J. Chem. Phys.* 1960. V. 32. № 4. P. 1005–1006.
7. *Кринберг И.А.* Влияние реакций ионизации на теплопроводность плазмы // *Теплофизика высоких температур.* 1965. Т. 3. № 6. С. 838–844.
8. *Лучина А.А.* Влияние химических реакций на теплопроводность и диффузионные потоки в плазме // *Инж.-физ. ж.* 1975. Т. 29. № 4. С. 706–715.
9. *Тирский Г.А.* Метод последовательных приближений для интегрирования уравнений ламинарного многокомпонентного пограничного слоя с химическими реакциями, включая реакции ионизации // *Отчет Ин-та механики МГУ.* 1969. № 1016. 52 с.
10. *Суслов О.Н., Тирский Г.А., Щенников В.В.* Описание химически равновесных течений многокомпонентных ионизованных смесей в рамках уравнений Навье–Стокса и Прандтля // *ПМТФ.* 1971. № 1. С. 73–89.
11. *Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B.* Molecular theory of gases and liquids. N.Y.; L.: Wiley; Chapman and Hall, 1954. = *Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
12. *Kaneko S.* Transport coefficients of plasmas in a magnetic field // *J. Phys. Soc. Japan.* 1960. V. 15. № 9. P. 1685–1696.
13. *Ahtye W.F.* Total thermal conductivity of partially and fully ionized gases // *Phys. Fluids.* 1965. V. 8. № 10. P. 1918–1920.
14. *Spitzer L.Jr., Härm R.* Transport phenomena in a completely ionized gas // *Phys. Rev.* 1953. V. 89. № 5. P. 977–981. = *Спитцер Л., Харм Р.* Явления переноса в полностью ионизованном газе // *Проблемы современной физики.* М.: Изд-во иностр. лит., 1956. Т. 2. С. 70–79.
15. *Spitzer L.Jr.* Physics of Fully Ionized Gases. N. Y.; L.: Wiley, 1962. = *Спитцер Л.* Физика полностью ионизованного газа. М.: Мир. 1965. 212 с.
16. *Devoto R.S.* Transport properties of ionized monoatomic gases // *Phys. Fluids.* 1966. V. 9. № 6. P. 1230–1240.
17. *Devoto R.S.* Transport coefficients of partially ionized argon // *Phys. Fluids.* 1967. V. 10. № 2. P. 354–364.
18. *Ярошенко Т.И.* Применение третьего приближения теории Чепмена–Энскога к расчету теплопроводности бинарных смесей одноатомных газов и оценка влияния диффузионного термоэффекта // *Инж.-физ. ж.* 1978. Т. 35. № 6. С. 987–993.
19. *Kruger C.H., Mitchner M., Daybelge U.* Transport properties of MHD-generator plasmas // *AIAA Journal.* 1968. V. 6. № 9. P. 1712–1723. = *Крюгер, Мичнер, Дайбелге.* Переносные свойства плазмы МГД-генераторов // *Ракетн. техника и космонавтика.* 1968. Т. 6. № 9. С. 110–123.
20. *Li C.P., Devoto R.S.* Fifth and sixth approximations to the electron transport coefficients // *Phys. Fluids.* 1968. V. 11. № 2. P. 448–450.
21. *Devoto R.S.* Transport coefficients of ionized argon // *Phys. Fluids.* 1973. V. 16. № 5. P. 616–623.
22. *Curtiss C.F., Hirschfelder J.O.* Transport properties of multicomponent gas mixtures // *J. Chem. Phys.* 1949. V. 17. № 6. P. 550–555.

23. Muckenfuss C., Curtiss C.F. Thermal conductivity of multicomponent gas mixtures // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 6. P. 1273–1277.
24. Monchick L., Munn R.J., Mason E.A. Thermal diffusion in polyatomic gases: a generalized Stefan–Maxwell diffusion equation // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. № 8. P. 3051–3058.
25. Monchick L. Estimates of error bounds of gas transport properties // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 11. P. 4367–4371.
26. Capitelli M. Simplified expressions for the calculation of the contribution of the heavy components to the transport coefficients of partially ionized gases // Z. Naturforsch. 1972. Bd 27 A. H. 5. S. 809–812.
27. Capitelli M., Devoto R.S. Transport coefficients of high-temperature nitrogen // Phys. Fluids. 1973. V. 16. № 11. P. 1835–1841.
28. Capitelli M. Transport properties of partially ionized gases // J. de Phys. Suppl. 1977. V. 38. № 8. P. 227–237.
29. Соколова И.А. Коэффициенты переноса и интегралы столкновений воздуха и его компонент // Аэрофизические исследования. Новосибирск: Ин-т теорет. и прикл. механики СО АН СССР, 1974. Вып. 4. С. 39–104.
30. Павлов Г.А. Процессы переноса в плазме с сильным кулоновским взаимодействием. М.: Энергоатомиздат, 1995. 192 с.
31. Турский Г.А. Континуальные модели в задачах гиперзвукового обтекания затупленных тел разреженным газом // ПММ. 1997. Т. 61. Вып. 6. С. 903–930.
32. Турский Г.А. Уравнения движения частично ионизованных многокомпонентных смесей газов в нормальной форме Коши с точными коэффициентами переноса // Науч. тр. Ин-та механики МГУ. 1974. № 32. С. 6–22.
33. Жданов В.М. Явления переноса в многокомпонентной плазме. М.: Энергоиздат, 1982. 177 с.
34. Коган М.Н. Динамика разреженного газа. М.: Наука, 1967. 440 с.
35. Колесников А.Ф., Турский Г.А. Уравнения гидродинамики для частично ионизованных многокомпонентных свойств газов с коэффициентами переноса в высших приближениях // Молекулярная газодинамика. М.: Наука, 1982. С. 20–44.
36. Васильевский С.А., Соколова И.А., Турский Г.А. Точные уравнения и коэффициенты переноса для многокомпонентной смеси газов и частично ионизованной плазмы // ПМТФ. 1984. № 4. С. 15–24.
37. Колесниченко А.В., Турский Г.А. Соотношения Стефана–Максвелла и поток тепла для неидеальных многокомпонентных сплошных сред // Численные методы механики сплошной среды. Новосибирск: ВЦ СО АН СССР, 1976. Т. 7. № 4. С. 106–121.
38. Пилюгин Н.Н., Турский Г.А. Динамика ионизованного излучающего газа. М.: Изд-во МГУ, 1989. 309 с.
39. Chapman S. Thermal diffusion in ionized gases // Proc. Phys. Soc. London. 1958. V. 72. Pt. 3. № 465. P. 353–362.
40. Гейс А.В., Турский Г.А. Уравнения гидродинамики для многокомпонентных смесей с коэффициентами переноса в высших приближениях // Изв. АН СССР. МЖГ. 1972. № 6. С. 153–157.
41. Ferziger J.H., Kaper H.G. Mathematical Theory of Transport Processes in Gases. Amsterdam; London: North-Holland, 1972. = Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976. 554 с.
42. Бенилов М.С., Турский Г.А. К расчету электрических эффектов в ионизованном многокомпонентном газе около электропроводящих тел. Метод расщепления // ПММ. 1979. Т. 43. Вып. 2. С. 286–304.
43. Васильевский С.А., Ефимова Л.Г., Колесников А.Ф., Соколова И.А., Турский Г.А. Расчет коэффициентов переноса в многокомпонентной плазме в высших приближениях. Эффект разделения элементов в химически и ионизационно равновесной плазме // Отчет Ин-та механики МГУ. 1980. № 2427. 215 с.
44. Суслов О.Н. Многокомпонентная диффузия и теплообмен при обтекании тела химически равновесным ионизованным газом // ПМТФ. 1972. № 3. С. 53–59.

Долгопрудный

Поступила в редакцию
15.VII.1999