УДК 533.6.011 Вестник СПбГУ. Сер. 1, 2005, вып. 2

Е. В. Кустова, И. А. Кушнер

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕРЕНОСА В НЕРАВНОВЕСНЫХ СМЕСЯХ РЕАГИРУЮЩИХ ГАЗОВ ПО ТОЧНЫМ И ПРИБЛИЖЕННЫМ ФОРМУЛАМ*

При течении газа вблизи поверхности летательного аппарата, в расширяющейся части сопла, за ударными волнами, в потоке возникают сильно неравновесные условия. При рассмотрении таких течений необходимо учитывать реальные свойства молекул и тех процессов, которые происходят при их столкновениях. Поэтому уравнения газовой динамики должны решаться вместе с уравнениями кинетики. При этом в уравнениях вязкого теплопроводного газа появляются неизвестные коэффициенты, которые называются коэффициентами переноса. В статье рассчитываются коэффициенты переноса на основании строгой кинетической теории, а также с использованием упрощающих предположений, и оценивается точность приближенных формул.

1. Функция распределения и потоковые члены

Кинетические уравнения для функции распределения $f_{cij}(\vec{r}, \vec{u}, t)$ записываются в виде

$$\frac{\partial f_{cij}}{\partial t} + \vec{u}_c \frac{\partial f_{cij}}{\partial \vec{r}} = \frac{1}{\varepsilon} J_{cij}^{\mathrm{rap}} + J_{cij}^{\mathrm{sl}}, \tag{1}$$

здесь c, i, j — химический сорт и уровни колебательной и вращательной энергии соответственно, $\vec{r}$, $\vec{u}$, t — координаты фазового пространства и время, J_{cij}^{rap}, J_{cij}^{sl} — столкновительные операторы быстрых и медленных процессов с характерными временами τ_{rap} и τ_{sl}, $\varepsilon = \dfrac{\tau_{\mathrm{rap}}}{\tau_{\mathrm{sl}}}$ — малый параметр, имеющий порядок числа Кнудсена.

Для характерных времен релаксации рассматривается условие

$$\tau_{\mathrm{el}} \sim \tau_{\mathrm{int}} \ll \tau_{\mathrm{react}} \sim \theta. \tag{2}$$

Здесь $\tau_{\mathrm{el}}, \tau_{\mathrm{int}}, \tau_{\mathrm{react}}$ — характерные времена релаксации поступательных, внутренних степеней свободы и время химической релаксации, θ — характерное время изменения макропараметров.

При условии (2) на время порядка θ неравновесные химические реакции протекают на фоне термически равновесных или слабонеравновесных распределений по поступательным и внутренним энергиям.

Тогда, учитывая условие (2), получаем

$$J_{cij}^{\mathrm{rap}} = J_{cij}^{\mathrm{el}} + J_{cij}^{\mathrm{int}}, \tag{3}$$

$$J_{cij}^{\mathrm{sl}} = J_{cij}^{\mathrm{react}}. \tag{4}$$

$J^{\mathrm{el}}, J^{\mathrm{int}}$ — операторы упругих и неупругих столкновений, J^{react} — оператор столкновений, которые приводят к химическим реакциям.

* Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (грант № 03-51-5204) и Совета по грантам Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ (грант НШ-2559.2003.1).

© Е. В. Кустова, И. А. Кушнер, 2005

Для решения уравнения (1) используется метод Энскога—Чепмена, обобщенный на случай смеси газов с быстрыми и медленными процессами [1, 2]. Приближенное решение уравнения (1) строится в виде ряда по целым степеням малого параметра.

Функция распределения нулевого приближения выражается следующим образом:

$$f_{cij}^{(0)} = \left(\frac{m_c}{2\pi kT}\right)^{3/2} \frac{n_c}{Z_c^{\text{int}}(T)} s_{ij}^c \exp\left(-\frac{m_c c_c^2}{2kT} - \frac{\varepsilon_{ij}^c}{kT}\right), \tag{5}$$

где n_c — плотность числа частиц химического сорта c, $\vec{c_c}$ — собственная скорость частицы химического сорта c, s_{ij}^c — статистический вес, характеризующий вырождение состояния молекулы с внутренней энергией ε_{ij}^c, k — постоянная Больцмана, m_c — масса частиц сорта c, T — температура газа, $Z_c^{\text{int}}(T)$ — статистическая сумма внутренних степеней свободы.

Функция распределения $f_{cij}^{(0)}$ представляет собой максвелловское распределение по скоростям, больцмановское распределение по внутренним энергиям и неравновесное распределение по химическим сортам с числовой плотностью $n_c(\vec{r}, t)$, которая находится из уравнений переноса.

Система уравнений для макропараметров $n_c(\vec{r}, t)$, $\vec{v}(\vec{r}, t)$, $T(\vec{r}, t)$, которые определяют функцию распределения, следуют из (1):

$$\frac{dn_c}{dt} + n_c \bigtriangledown \cdot \vec{v} + \bigtriangledown \cdot (n_c \vec{V_c}) = R_c^{\text{react}}, \quad c = 1, ..., L, \tag{6}$$

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} + \bigtriangledown \cdot \bar{P} = 0, \tag{7}$$

$$\rho \frac{dU}{dt} + \bigtriangledown \cdot \vec{q} + \bar{P} : \bigtriangledown \vec{v} = 0. \tag{8}$$

Уравнения (7), (8) выражают законы сохранения импульса и энергии, а уравнение (6) — уравнение релаксационного типа, описывающее изменение концентраций химических компонент за счет медленных химических реакций (уравнение химической кинетики). В уравнении (6)

$$R_c^{\text{react}} = \sum_{ij} \int J_{cij}^{\text{sl}} d\vec{u}_c.$$

Функция распределения в первом приближении имеет вид

$$f_{cij}^{(1)} = f_{cij}^{(0)} \left(-\frac{1}{n}\vec{A}_{cij} \cdot \bigtriangledown \ln T - \frac{1}{n}\sum_d \vec{D}_{cij}^d \cdot \vec{d}_d - \frac{1}{n}\bar{B}_{cij} : \bigtriangledown \vec{v} - \frac{1}{n} F_{cij} \bigtriangledown \cdot \vec{v} - \frac{1}{n} G_{cij}\right), \tag{9}$$

где

$$\vec{d_c} = \bigtriangledown\left(\frac{n_c}{n}\right) + \left(\frac{n_c}{n} - \frac{\rho_c}{\rho}\right) \bigtriangledown \ln p \tag{10}$$

— диффузионная термодинамическая сила.

Функции $\vec{A}_{cij}$, $\bar{B}_{cij}$, $\vec{D}_{cij}^d$, F_{cij} и G_{cij} зависят от собственных скоростей и макропараметров и определяются из линейных интегральных уравнений, содержащих линеаризованный оператор наиболее частых столкновений.

Скорость диффузии, поток тепла и тензор напряжений в первом приближении имеют вид

$$\vec{V_c} = -\sum_d D_{cd} \vec{d_d} - D_{T_c} \bigtriangledown \ln T, \tag{11}$$

$$\vec{q} = -\lambda' \bigtriangledown T - p \sum_c D_{T_c} \vec{d}_c + \sum_c \rho_c h_c \vec{v}_c, \tag{12}$$

$$\bar{P} = (p - p_{\text{rel}})\bar{I} - 2\eta \bar{S} - \zeta \bigtriangledown \cdot \vec{v} \bar{I}. \tag{13}$$

Здесь D_{cd}, D_{T_c} — коэффициенты диффузии и термодиффузии, λ' — коэффициент теплопроводности, $\bar{S}$ — тензор скоростей деформации, η, ζ — коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости, p_{rel} — релаксационное давление, h_c — удельная энтальпия частиц сорта c.

2. Расчет коэффициентов теплопроводности и термодиффузии

Расчетные формулы для коэффициентов теплопроводности и термодиффузии получаются с помощью разложения функции A_{cij} по ортогональным полиномам Сонина и Вальдмана—Трубенбахера по поступательной и вращательной энергиям:

$$\vec{A}_{cij} = -\frac{m_c \vec{c}_c}{2kT} \sum_{rp} a_{c,rp} S^{(r)}_{3/2}\left(\frac{m_c c_c^2}{2kT}\right) P^{(p)}_{ij}\left(\frac{\varepsilon^c_{ij}}{kT}\right). \tag{14}$$

С учетом разложения (14) выражения для коэффициентов теплопроводности и термодиффузии принимают следующий вид:

$$\lambda' = \sum_c \frac{5}{4} k \frac{n_c}{n} a_{c,10} + \sum_c \frac{m_c}{2} \frac{n_c}{n} c^c_{\text{int}} a_{c,01}, \tag{15}$$

$$D_{T_c} = -\frac{1}{2n} a_{c,00}, \tag{16}$$

где c^c_{int} — удельная теплоемкость внутренних степеней свободы.

Система уравнений для определения коэффициентов разложения $a_{c,r'p'}$ записывается в виде

$$\sum_d \sum_{r'p'} \Lambda^{cd}_{rr'pp'} a_{d,r'p'} = \frac{15kT}{2} \frac{n_c}{n} \delta_{r1}\delta_{p0} + 3m_c T \frac{n_c}{n} c^c_{\text{int}} \delta_{r0}\delta_{p1}, \tag{17}$$

$$c = 1, 2 \quad r, p = 0, 1,$$

где $\Lambda^{cd}_{rr'pp'}$ — интегральная скобка от произведения полиномов Сонина и Вальдмана—Трубенбахера [3].

При $r = p = 0$ система (17) является линейно зависимой и замыкается условием

$$\sum_c \frac{\rho_c}{\rho} a_{c,00} = 0, \tag{18}$$

которое следует из условия нормировки функции распределения.

Чтобы упростить вычисление интегральных скобок, делаются следующие предположения: вероятность столкновений с одновременным изменением вращательной и колебательной энергии и многоквантовыми обменами мала, поступательное и внутреннее движения частиц независимы.

С помощью данных упрощений, сформулированных в работах Мэзона и Мончика [4], все интегральные скобки можно выразить через стандартные $\Omega^{l,r}_{cd}$ интегралы и времена вращательной релаксации.

Выражения для интегральных скобок можно записать в следующем виде:

$$\Lambda^{cc}_{0000} = \frac{75k^2T}{16}\sum_{b\neq c}\frac{x_c x_b}{A^*_{cb}\lambda_{cb}}, \tag{19}$$

$$\Lambda^{cd}_{0000} = -\frac{75k^2T}{16}\frac{x_c x_d}{A^*_{cd}\lambda_{cd}}, \quad c \neq d, \tag{20}$$

$$\Lambda^{cc}_{1000} = -\frac{75k^2T}{32}\sum_{b\neq c}\frac{x_c x_b}{A^*_{cb}\lambda_{cb}}\frac{m_b}{m_c+m_b}\left(6C^*_{cb}-5\right), \tag{21}$$

$$\Lambda^{cd}_{1000} = \frac{75k^2T}{32}\frac{x_c x_d}{A^*_{cd}\lambda_{cd}}\frac{m_c}{m_c+m_d}\left(6C^*_{cd}-5\right), \quad c \neq d, \tag{22}$$

$$\Lambda^{cc}_{1100} = \frac{75k^2T}{8}\left(\frac{x_c^2}{\lambda_{cc}} + \sum_{b\neq c}\frac{x_c x_b}{2A^*_{cb}\lambda_{cb}}\frac{\left(\frac{15}{2}m_c^2 + \frac{25}{4}m_b^2 - 3m_b^2B^*_{cb} + 4m_c m_b A^*_{cb}\right)}{(m_c+m_b)^2}\right), \tag{23}$$

$$\Lambda^{cd}_{1100} = -\frac{75k^2T}{16}\frac{x_c x_d}{A^*_{cd}\lambda_{cd}}\frac{m_c m_d}{(m_c+m_d)^2}\left(\frac{55}{4} - 3B^*_{cd} - 4A^*_{cd}\right), \quad c \neq d, \tag{24}$$

$$\Lambda^{cc}_{0011} = \frac{75k^2T}{16}c_{\mathrm{int},c}\left(\frac{x_c^2}{A^*_{cc}\lambda_{cc}} + \sum_{b\neq c}\frac{x_c x_b}{A^*_{cb}\lambda_{cb}}\right), \tag{25}$$

$$\Lambda^{cd}_{0011} = 0, \quad c \neq d. \tag{26}$$

Здесь

$$x_c = \frac{n_c}{n}, \quad \lambda_{cd} = \frac{75k}{128m_{cd}}\frac{(2\pi m_{cd}kT)^{1/2}}{\pi\sigma^2_{cd}\Omega^{(2,2)*}_{cd}},$$

$$A^*_{cd} = \frac{1}{2}\frac{\Omega^{(2,2)}_{cd}}{\Omega^{(1,1)}_{cd}}, \quad B^*_{cd} = \frac{1}{3}\frac{5\Omega^{(1,2)}_{cd} - \Omega^{(1,3)}_{cd}}{\Omega^{(1,1)}_{cd}}, \quad C^*_{cd} = \frac{1}{3}\frac{\Omega^{(1,2)}_{cd}}{\Omega^{(1,1)}_{cd}}. \tag{27}$$

В работе численные расчеты $\Omega^{(l,r)}_{cd}$ интегралов проводятся для двух потенциалов межмолекулярного взаимодействия: потенциал Леннард—Джонса и приближенные формулы Капителли, которые объединяют потенциал Леннард—Джонса и потенциал отталкивания [5]. Коэффициенты теплопроводности и термодиффузии рассчитываются для смеси из атомов и молекул азота. Температура изменяется от 500 K до 10000 K, концентрация атомов азота меняется от 0.1 до 0.9.

На рис. 1 для сравнения приведена зависимость коэффициента теплопроводности от температуры (200–3000 K) при фиксированной концентрации азота $x(N_2) = 1$, $x(N) = 10^{-5}$. На рисунке отображены коэффициенты, вычисленные с помощью параметров потенциала Леннард—Джонса и приближенных формул Капителли, а также отображены экспериментальные данные [6].

Для сравнения результатов вычислений с использованием параметров потенциала Леннарда—Джонса и приближенных формул Капителли на рис. 2 приведена зависимость коэффициента теплопроводности от концентрации атомов азота при фиксированных температурах (500–10000 K). Рисунок 3 отображает зависимость коэффициента термодиффузии атома азота от концентрации при фиксированных температурах.

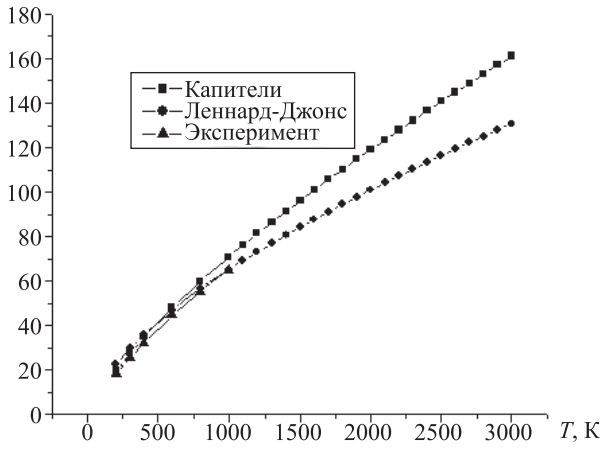


Рис. 1.

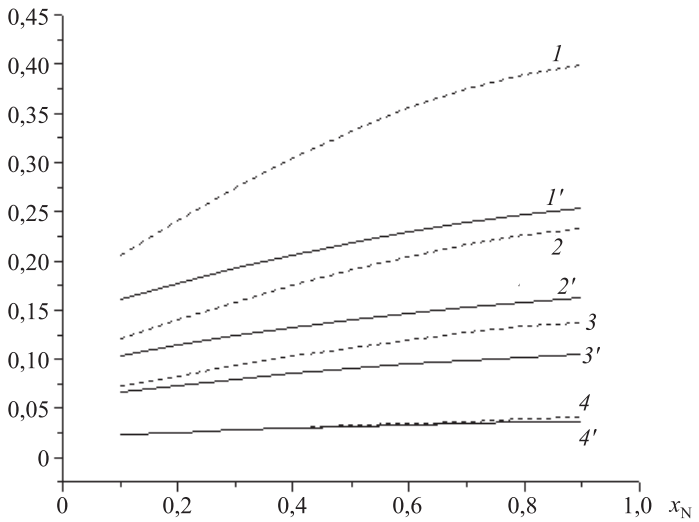


Рис. 2.

Анализ графиков показывает, что как потенциал Леннард—Джонса, так и формулы Капителли дают удовлетворительную точность при $T < 1000\ K$. В работе [7] показано, что с ростом температуры потенциал Леннард—Джонса дает заниженную оценку коэффициентов переноса.

3. Упрощенные формулы для коэффициентов переноса

В 1904 г. Васильева [8] показала, что коэффициенты теплопроводности смеси, содержащей K компонентов, можно приближенно представить как

$$\lambda' = \sum_{c=1}^{K} \lambda_c \left[1 + \sum_{d=1, d\neq c}^{K} G_{cd}^{\lambda} \frac{x_d}{x_c} \right]^{-1}, \tag{28}$$

где λ_c — коэффициент теплопроводности компонента c, а G_{cd}^{λ} — универсальные величины для каждой пары газов, которые могут быть функциями температуры. Каулинг,

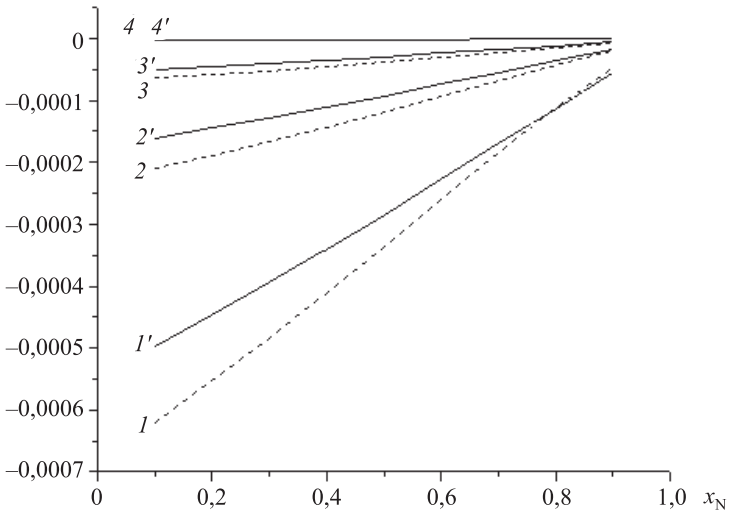


Рис. 3.

Грей и Райт в 1963 г. [9] интерпретировали эти величины как относительную эффективность молекул сорта d в создании помех для молекул сорта c при переносе ими импульса и энергии:

$$G^{\lambda}_{cd} = \frac{1}{2A^*_{cd}} \frac{\left(\frac{5}{4}(6m_c - 5m_d) + 3m_c B^*_{cd}\right)(m_c - m_d) + 8m_c m_d A^*_{cd}}{(m_c + m_d)^2} \frac{\lambda_c}{\lambda_{cd}}. \tag{29}$$

Был проведен расчет на основе приближенной формулы (28), результаты сравнивались с точным расчетом по формуле (15). Для низких температур и при малой концентрации атомов азота погрешность вычислений составила примерно 25%. С ростом температуры и концентрации атомов она уменьшается до 2%. Также был проведен расчет погрешности вычислений коэффициента теплопроводности по формулам Капителли. На рисунке 4 представлена зависимость ошибки вычислений при фиксированных концентрациях. Из рисунка видно, что при малой концентрации атомов значение погрешности велико — 25%. В случае же $x(N) = 0.9$ и при температуре 500 K она становиться меньше 2%. Таким образом, приближенную формулу (28) можно использовать только в случае больший концентраций атома азота, когда погрешность вычислений менее 5%.

При численном интегрировании уравнений Навье—Стокса в многокомпонентной смеси решение системы (17) на каждом шаге ведет к увеличению времени счета. Даже для бинарной смеси определитель системы (17) имеет довольно сложный вид:

$$\begin{array}{|cccc|c|}
\hline
\Lambda^{11}_{0000} & \Lambda^{12}_{0000} & \Lambda^{11}_{0100} & \Lambda^{12}_{0100} & 0 \\
\Lambda^{21}_{0000} & \Lambda^{22}_{0000} & \Lambda^{21}_{0100} & \Lambda^{22}_{0100} & 0 \\
\hline
\Lambda^{11}_{1000} & \Lambda^{12}_{1000} & \Lambda^{11}_{1100} & \Lambda^{12}_{1100} & 0 \\
\Lambda^{21}_{1000} & \Lambda^{22}_{1000} & \Lambda^{11}_{2100} & \Lambda^{22}_{1100} & 0 \\
\hline
0 & 0 & 0 & 0 & \Lambda^{22}_{0011} \\
\hline
\end{array} \tag{30}$$

Для произвольной смеси получим определитель порядка $3L_{\mathrm{mol}} + 2L_{\mathrm{at}}$ (L_{mol}, L_{at} — число молекулярных и атомарных компонентов в смеси). В связи с этим, часто предполагают, что определитель системы (17) имеет диагональный вид, а недиагональными

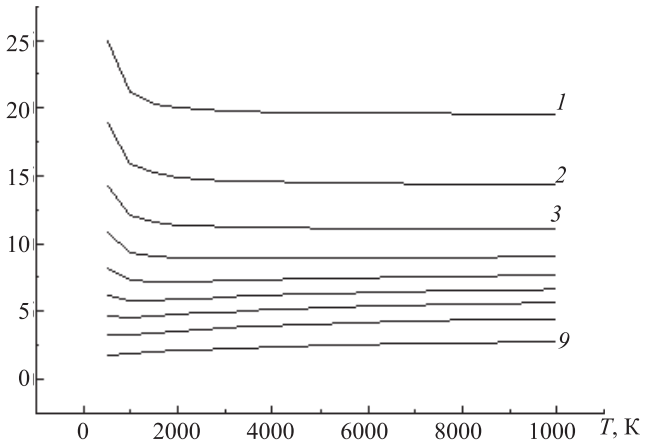


Рис. 4.

элементами можно пренебречь, что заметно облегчает решение. Оценим точность такого предположения, используя для расчета $\Lambda^{cd}_{rr'pp'}$ приближенные формулы Капителли.

Приравнивая нулю все недиагональные элементы матрицы, получаем, что погрешность вычисления коэффициентов теплопроводности составляет примерно 15%. С ростом концентрации атомов азота и температуры она уменьшается до 4%. Таким образом, в случае большой концентрации атомов и при высокой температуре при расчете коэффициента теплопроводности можно обнулять все недиагональные элементы. Погрешность вычисления коэффициентов термодиффузии оказывается очень большой и достигает 2000% при $x_N = 0.1$. Она уменьшается до 400% с ростом концентрации атомов и температуры. Таким образом, при расчете коэффициентов термодиффузии нельзя пренебрегать недиагональными элементами.

Рассмотрим вклад различных интегральных скобок в коэффициенты переноса. Схематично обозначим блоки матрицы (30):

I	*II*	*III*
IV	*V*	*VI*
VII	*VIII*	*IX*

Сначала приравниваем нулю недиагональные элементы в первом блоке. Погрешность при вычислении коэффициента теплопроводности не превышает 1%. При большой концентрации атомов и при высокой температуре она становится очень маленькой (менее 0.001%). Таким образом, интегральными скобками в первом блоке Λ^{11}_{0000}, Λ^{22}_{0000} при расчете коэффициента теплопроводности можно пренебречь. Но для коэффициентов термодиффузии нельзя приравнивать нулю недиагональные элементы в первом блоке. Ошибка при расчетах составляет более 800%. Хотя при $x(N) = 0.9$, $x(N_2) = 0.1$, она падает до 22%.

Приравнивание нулю недиагональных элементов во 2 и 4 блоках приводит к той же картине, с той разницей, что при $x(N) = 0.9$, $x(N_2) = 0.1$ ошибка вычислений коэффициентов термодиффузии не уменьшается.

Приравнивание нулю интегральных скобок в пятом блоке дает погрешность для коэффициента теплопроводности больше, чем в предыдущих случаях, от 4–5%. При

равных же долях атомов и молекул она достигает 15%. Ошибка при расчете коэффициентов термодиффузии составляет 35% в случае $x(N) = 0.1$. Когда молярные доли атомов и молекул азота совпадают, она падает до 3%.

Таким образом, при вычислении коэффициента теплопроводности практически всегда можно пренебрегать недиагональными элементами. При вычислении же коэффициентов термодиффузии приравнивание нулю недиагональных элементов приводит к очень большим ошибкам.

Summary

E. V. Kustova, I. A. Kushner. Calculation of transport coefficients in non-equilibrium reacting gas mixtures using rigorous and approximate formulas.

A non-equilibrium flow of binary gas mixtures with excited internal degrees of freedom and chemical reactions is studied. Transport coefficients are calculated on the basis of rigorous kinetic theory and with using of simplifying assumptions. The accuracy of approximate formulas is estimated. Limits of simplifying assumptions using is shown.

Литература

1. *Валландер С. В., Нагнибеда Е. А., Рыдалевская М. А.* Некоторые вопросы кинетической теории химически реагирующих смесей газов // Л.: Изд-во ЛГУ, 1977.

2. *Chikhaoui A., Dudon J. P., Kustova E. V., Nagnibeda E. A.* Transport properties in reacting mixture of polyatomic gases // Physica A. 1997. Vol. 247 N 1–4. P. 526–552.

3. *Ферцигер Дж., Капер Г.* Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976. 556 с.

4. *Mason E. A., Monchik L.* Heat conductivity of polyatomic and polar gases // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 36. P. 1622–1632.

5. *Capitelli M., Gorse G., Longo S., Giordano D.* Transport properties of high temperature air species // AIAA Paper, 98-2936, 1998. 7th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference.

6. *Ho C.* Properties of Inorganic and Organic Fluids // CINDAS Data Serias on Material Properties. Vol. V-1. New York, Hemisphere Publishing, 1988.

7. *Kustova E. V., Nagnibeda E. A., Chikhaoui A.* On the accuracy of non-equilibrium transport coefficients calculation // Chemical Phisics, 2001 V. 270. N 3. P. 459–469.

8. *Wassiljewa A.* Warmeleitung in Gasgemischen // Phys. Zs. Vol. 5. N 737. 1904.

9. *Cowling T. G., Gray P., Wright P. G.* The physical significance of formulae for the thermal conductivity and viscosity of gaseous mixtures // Proc. Roy. Soc. Vol. A276. N 69. 1963.

Статья поступила в редакцию 27 мая 2004 г.