

УДК 532.52

КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕНОСА В ПЛОТНЫХ ГАЗАХ ИЗ МЯГКИХ СФЕРИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ¹

© 2003 В.И. Курочкин, С.И. Зиновьева²

Представлена модификация кинетического уравнения Энскога для плотных газов и газовых смесей из твердых сфер на случай, когда диаметр частиц зависит от относительной скорости при столкновении. Получены аналитические выражения для коэффициентов переноса простого плотного газа и представлен сравнительный расчет коэффициента вязкости и теплопроводности со сглаженными экспериментальными данными и результатами теории Энскога.

Введение

Кинетическое уравнение Больцмана справедливо только для газов малой и нормальной плотности. При его выводе были использованы следующие предположения:

1. Молекулы тождественны и бесструктурны.
2. Учитываются только парные столкновения.
3. Потенциал взаимодействия короткодействующий и чисто отталкивательный.
4. Сталкивающиеся частицы перед столкновениями предполагаются статистически независимыми.
5. Одночастичная функция распределения (ФР) на временах порядка времени столкновения и на расстояниях порядка размеров молекул неизменна.

¹ Представлена доктором физико-математических наук профессором В.А. Рожковым.

² Курочкин Виктор Иванович (kurochkin@ssu.samara.ru), Зиновьева Светлана Игоревна (zinoveva@ssu.samara.ru), кафедра физики твердого тела и неравновесных систем Самарского государственного университета, 443011, Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

Сделанные предположения справедливы для точечных частиц и перестают быть справедливыми для частиц, размер которых сравним с длиной свободного пробега. В умеренно-плотных и плотных газах, для которых параметр плотности $\varepsilon_0 = n\sigma^3$ (n — концентрация частиц, σ — их характерный размер) становится не пренебрежимо малым или даже сравнимым с единицей, сделанные при выводе уравнения Больцмана предположения перестают быть справедливыми.

Энског первым предложил модификацию уравнения Больцмана для плотных газов [1]. Эта модификация касалась учета нелокальности ФР в интеграле столкновений на расстояниях, порядка размеров молекул, стесненности частиц газа и эффекта экранирования и была справедлива для модели жестких сфер. Серьезным недостатком кинетического уравнения Энскога является неверная температурная зависимость коэффициентов переноса, поэтому при практическом использовании теории Энскога приходится использовать неоднозначную процедуру привязки к экспериментальным данным по сжимаемости газа. Основной причиной неверной температурной зависимости коэффициентов переноса в теории Энскога является грубость модели твердых сфер, которая не отражает одно из основных свойств газов — сжимаемость. Для исправления недостатка модели твердых сфер иногда используют "макроскопическую" модель мягких сфер, вводя температурную зависимость диаметра твердых сфер σ , полагая

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{k}}, \quad (1)$$

где обычно выбирают $k = 10 - 12$, а T_0 и σ_0 — постоянные величины (характерная температура и размер частиц). В равновесной статистической механике [2] доказано, что такой газ идентичен газу, частицы которого взаимодействуют как центры отталкивания с потенциалом

$$\varphi(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^k, \quad (2)$$

где r — расстояние между центрами сталкивающихся частиц. При этом $T_0 = \left(\frac{\varepsilon}{k} \right)^{\frac{1}{k}}$, где k — постоянная Больцмана, а ε — силовая постоянная. Подобный прием позволяет получить удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных. Однако он показывает, что в данном случае параметры потенциала взаимодействия являются самосогласованными с кинетическим уравнением и зависят от состояния газа.

Целью данной работы являются обоснование и уточнение "макроскопической" модели мягких сфер в теории Энскога на "микроскопи-

ческом” уровне и построение простой кинетической модели плотных газов из мягких сфер, допускающей обобщение на случай смеси газов.

1. Кинетическое уравнение

Идея ”макроскопической” модели мягких сфер заключается в том, что в отличие от твердых сфер диаметры сталкивающихся частиц зависят от параметров столкновения. В простейшем случае можно ограничиться степенной зависимостью от относительной скорости столкновения g :

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \left(\frac{g_0^2}{g^2} \right)^{\frac{1}{\mu}}. \quad (3)$$

Сравнивая (3) с формулой для расстояния наибольшего сближения частиц, с потенциалом взаимодействия (2), можно идентифицировать величину g_0^2 как $4\epsilon/m$, а величину μ как показатель степени k в исходном потенциале (2).

Обобщая полученный результат на случай газовых смесей, получим соотношение

$$\frac{\sigma_{ij}}{\sigma_{0ij}} = \gamma^{-\frac{2}{\mu}} \tau_{ij}^{-\frac{1}{\mu}}, \quad (4)$$

где введены обозначения

$$\gamma^2 = \frac{g_{ij}^2}{V_{ij}^2}, \quad \tau_{ij} = \frac{m_{ij} V_{ij}^2}{\epsilon_{ij}}, \quad V_{ij}^2 = V_{Ti}^2 + V_{Tj}^2, \quad (5)$$

$$V_{Ti}^2 = \frac{2T_i}{m_i}, \quad m_{ij} = \frac{m_i m_j}{m_i + m_j}.$$

Здесь и далее по тексту температура для простоты выражена в энергетических единицах.

Уравнение Энского для смеси умеренно-плотных газов из мягких сфер формально записывается так же, как и для твердых сфер [3]

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{r}_i} = \\ & = \int \left\{ \chi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}'_j) f'_i(\mathbf{r}_i) f'_j(\mathbf{r}'_j) - \chi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) f_i(\mathbf{r}_i) f_j(\mathbf{r}_j) \right\} \sigma_{ij}^2(\mathbf{g}_{ji} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{v}_j. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь f_i — функция распределения (ФР) частиц i -го сорта, $\mathbf{v}_i$ — скорость частиц i -го сорта, $\mathbf{g}_{ji} = \mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i$, $r_j = r_i - \sigma_{ij} \mathbf{k}$, $\mathbf{r}'_j = r_i + \sigma_{ij} \mathbf{k}$, где $\mathbf{k}$ — единичный вектор в направлении от центра j -й частицы к центру i -й в момент столкновения, ”штрих” у функции распределения означает, что она зависит от скорости ”после столкновения”, так что

$$\mathbf{v}'_i = \mathbf{v}_i + 2\mu_{ji}(\mathbf{g}_{ji} \cdot \mathbf{k})\mathbf{k}, \quad \mathbf{v}'_j = \mathbf{v}_j - 2\mu_{ji}(\mathbf{g}_{ji} \cdot \mathbf{k})\mathbf{k}, \quad (7)$$

где $\mu_{ij} = \frac{m_i}{m_i + m_j}$. Функция $\chi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}'_j)$ в уравнении (5) есть локально-равновесная парная корреляционная функция [4], известная в статисти-

ческой механике. Отличие уравнения (6) от обычного модифицированного уравнения Энского для смеси газов [4] состоит в зависимости расстояния между центрами частиц в момент столкновения σ_{ij} от относительной скорости частиц в соответствии с соотношением (3). Уравнение (5) нелокальное. Для получения локального уравнения, записанного в одной точке $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i$, разложим все функции в уравнении (6) в ряд Тейлора, ограничившись первыми производными по координатам. Тогда интеграл столкновений в правой части (6) представится в виде суммы локальных интегралов

$$I_{cm} = I_0 + I_1 + I_2, \quad (8)$$

здесь

$$I_0 = \int \{f'_i f'_j - f_i f_j\} \chi_{ij} \sigma_{ij}^2(\mathbf{g}_{ji} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{v}_j, \quad (9)$$

$$I_1 = \frac{1}{2} \int \{f'_i f'_j + f_i f_j\} \mathbf{k} \cdot \nabla \chi_{ij} \sigma_{ij}^2(\mathbf{g}_{ji} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{v}_j, \quad (10)$$

$$I_2 = \{f'_i \nabla f'_j + f_i \nabla f_j\} \cdot \mathbf{k} \chi_{ij} \sigma_{ij}^2(\mathbf{g}_{ji} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{v}_j. \quad (11)$$

Здесь $\chi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}'_j)$ — равновесная парная корреляционная функция, которая для смеси газов может быть вычислена, например, по формуле Мансури—Карнахана—Стерлинга—Леланда. Для однокомпонентного газа можно использовать разложение парной корреляционной функции в ряд [1]

$$\chi = \chi(bn) = 1 + 0.625bn + 0.287(bn)^2 + 0.11(bn)^3, \quad (12)$$

где $b = \frac{2\pi}{3}\sigma^3$.

2. Решение кинетического уравнения для однокомпонентного газа методом Чепмена—Энского

Получим решение уравнения (6) для однокомпонентного газа в состоянии, близком к равновесному. Целью такого решения являются вывод уравнений переноса, получение выражений для векторов потоков и расчет коэффициентов переноса. Умножая уравнение (6) с учетом (8–11) на аддитивные инварианты 1 , $m\mathbf{v}$, $\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2$ и интегрируя по скоростям, получим обычные уравнения переноса массы, импульса и энергии

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot (n\mathbf{u}) = 0, \quad (13)$$

$$mn \frac{d\mathbf{u}}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{P}, \quad (14)$$

$$\frac{3n}{2} \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} - \mathbf{P} : \nabla \mathbf{u}. \quad (15)$$

Здесь $\mathbf{u}$ — скорость газа, а для тензора напряжений и вектора потока тепла имеем

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_K + \mathbf{P}_{\Phi 1} + \mathbf{P}_{\Phi 2}, \quad \mathbf{q} = \mathbf{q}_K + \mathbf{q}_{\Phi 1} + \mathbf{q}_{\Phi 2}, \quad (16)$$

где

$$\mathbf{P}_K = mn \langle \mathbf{C} \mathbf{C} \rangle, \quad \mathbf{q}_K = \frac{1}{2} mn \langle \mathbf{C} \mathbf{C} \rangle, \quad \mathbf{C} = \mathbf{v} - \mathbf{u}, \quad (17)$$

$$\mathbf{P}_{\Phi 1} = \frac{1}{2} mn^2 \langle \langle (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^2 \mathbf{k} \mathbf{k} \chi \sigma^3 \rangle \rangle, \quad (18)$$

$$\mathbf{P}_{\Phi 2} = \frac{1}{2} mn^2 \langle \langle (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^2 \mathbf{k} \mathbf{k} [\mathbf{k} \cdot \nabla \ln(f/f_1)] \chi \sigma^3 \rangle \rangle, \quad (19)$$

$$\mathbf{q}_{\Phi 1} = \frac{1}{4} mn^2 \langle \langle [(\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^3 + 2(\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^2 (\mathbf{C} \cdot \mathbf{k})] \mathbf{k} \chi \sigma^3 \rangle \rangle, \quad (20)$$

$$\mathbf{q}_{\Phi 2} = \frac{1}{4} mn^2 \langle \langle [(\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^3 + 2(\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^2 (\mathbf{C} \cdot \mathbf{k})] \mathbf{k} [\mathbf{k} \cdot \nabla \ln(f/f_1)] \chi \sigma^3 \rangle \rangle. \quad (21)$$

Индексы K и Φ у векторов потоков означают вклады, обусловленные потоком молекул (кинетической энергией) и столкновениями [1] соответственно. Одинарные и двойные угловые скобки означают осреднение по скорости одной или двух частиц:

$$\langle \phi \rangle = \frac{1}{n} \int f \phi \, d\mathbf{v}, \quad \langle \langle \phi \rangle \rangle = \frac{1}{n^2} \iint f f_1 \phi \, d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1. \quad (22)$$

Раскладывая ΦR в ряд по малому параметру — числу Кнудсена, то есть полагая $f = f^{(0)}(1 + Kn\varphi)$, получим, что $f^{(0)}$ является локально-максвелловской ΦR , а для поправки первого приближения φ имеем уравнение

$$-n^2 I_0(\varphi) = D f^{(0)} - I_1(f^{(0)}) \equiv \mathbf{A} \cdot \nabla \ln T + \mathbf{B} : \nabla \mathbf{u}. \quad (23)$$

Здесь

$$\mathbf{A} = f^{(0)} \left[\left(\omega^2 - \frac{5}{2} \right) + \left(1 - \frac{1}{n} \frac{\partial p}{\partial T} \right) \mathbf{C} - \mathbf{M} \right], \quad (24)$$

$$\mathbf{B} = f^{(0)} \left[\frac{m}{T} \{ \mathbf{C} \mathbf{C} \} + \left(\frac{2}{3} \omega^2 - \frac{p}{nT} \right) \mathbf{I} - \mathbf{W} \right], \quad (25)$$

$$\mathbf{M} = \int f_1^{(0)} \left(\omega_1^2 + (\omega_1')^2 - 3 + T \frac{\partial \ln \chi}{\partial T} \right) (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) \mathbf{k} \chi \sigma^3 \, d\mathbf{k} d\mathbf{v}_1, \quad (26)$$

$$\mathbf{W} = \int f_1^{(0)} \left[\frac{m}{T} (\mathbf{C}_1 + \mathbf{C}_1') \right] \mathbf{k} (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) \chi \sigma^3 \, d\mathbf{k} d\mathbf{v}_1, \quad (27)$$

где $\mathbf{I}$ — единичный тензор, $\boldsymbol{\omega}_i = \frac{\mathbf{C}_i}{V_T}$, а для любых двух векторов $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ имеем

$$\{\mathbf{ab}\} = \frac{1}{2}(\mathbf{ab} + \mathbf{ba}) - \frac{1}{3}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})\mathbf{I}. \quad (28)$$

Решение уравнения (23) можно представить в форме

$$\varphi = -\frac{1}{n}[\mathbf{a} \cdot \nabla \ln T + \mathbf{b} : \nabla \mathbf{u} + d(\nabla \cdot \mathbf{u})], \quad (29)$$

где вектор $\mathbf{a}$, тензор $\mathbf{b}$ и скаляр d ищутся, как обычно, в виде разложения по полиномам Сонина. В частности, вектор $\mathbf{a}$ и тензор $\mathbf{b}$ в первом приближении в разложении по полиномам Сонина имеют следующий вид:

$$\mathbf{a} = a_1 \left(\frac{5}{2} - \omega^2 \right) \mathbf{C}, \quad \mathbf{b} = b_0 \{\boldsymbol{\omega}\boldsymbol{\omega}\}. \quad (30)$$

Коэффициенты a_1 и b_0 находятся путем интегрирования уравнения (23) с соответствующими весами [1]. В результате получим, что

$$b_0 = \frac{\langle \mathbf{B} : \{\boldsymbol{\omega}\boldsymbol{\omega}\} \rangle}{[\{\boldsymbol{\omega}\boldsymbol{\omega}\}, \{\boldsymbol{\omega}\boldsymbol{\omega}\}]}, \quad a_1 = \frac{\langle \mathbf{A} \cdot \left(\frac{5}{2} - \omega^2 \right) \mathbf{C} \rangle}{\left[\left(\frac{5}{2} - \omega^2 \right) \mathbf{C}, \left(\frac{5}{2} - \omega^2 \right) \mathbf{C} \right]}, \quad (31)$$

где интегральные скобки определены согласно соотношению

$$[F, G] = \frac{1}{n^2} \int f^{(0)} f_1^{(0)} [F' + F'_1 - F - F_1] [G' + G'_1 - G - G_1] (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) \chi \sigma^2 d\mathbf{k} d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1. \quad (32)$$

”Штрихованные” величины относятся ко времени после столкновения. Непосредственный расчет по формулам (31) приводит к следующим результатам:

$$b_0 = -\frac{5\sqrt{2}}{8\sqrt{\pi}V_T\sigma_0^2R_0} \left(1 + \frac{2}{5}n_*R_1 \right), \quad (33)$$

$$a_1 = -\frac{15\sqrt{2}}{32\sqrt{\pi}V_T\sigma_0^2R_0} \left(1 + \frac{3}{5}n_*R_4 \right), \quad (34)$$

где

$$n_* = \frac{2\pi}{3}n\sigma_0^3, \quad R_0 = \frac{\sqrt{\pi}}{24}r_2^{(5)}, \quad R_1 = \frac{5}{6}r_3^{(2)} - \frac{1}{5}r_3^{(4)}, \quad (35)$$

$$R_4 = \frac{25}{36}r_3^{(2)} - \frac{8}{15}r_3^{(4)} + \frac{1}{9}r_3^{(6)},$$

$$r_k^{(q)} = \frac{8\tau^{-\frac{k}{2\mu}}}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \exp(-\gamma^2) \chi(n_*\tau^{-\frac{3}{2\mu}}\gamma^{-\frac{3}{\mu}}) \gamma^{2+q\frac{k}{\mu}} d\gamma. \quad (36)$$

3. Векторы для потоков и коэффициенты переноса

Подставляя полученную ФР в выражения для векторов потоков (16-21), после вычислений получим, что

$$\mathbf{P} = p\mathbf{I} - 2\eta\{\nabla\mathbf{u}\} - k(\nabla \cdot \mathbf{u}), \quad \mathbf{q} = -\lambda\nabla T. \quad (37)$$

Коэффициенты сдвиговой вязкости η и теплопроводности λ в соответствии с (16) включают как обычные, кинетические вклады, так и вклады, обусловленные столкновительным переносом импульса и энергии, то есть $\eta = \eta_K + \eta_{\Phi 1} + \eta_{\Phi 2}$, $\lambda = \lambda_K + \lambda_{\Phi 1} + \lambda_{\Phi 2}$, причем

$$\eta_K = \frac{1}{2}b_0T, \quad \eta_{\Phi 1} = \frac{1}{5}b_0Tn_*R_2, \quad \eta_{\Phi 2} = \frac{48}{25\pi}\eta_0n_*^2R_3, \quad (38)$$

$$\lambda_K = -\frac{5}{4}a_1V_T^2, \quad \lambda_{\Phi 1} = -\frac{3}{4}a_1V_T^2n_*R_5, \quad \lambda_{\Phi 2} = \frac{32}{25\pi}\lambda_0n_*^2R_3, \quad (39)$$

где

$$R_2 = \frac{2}{15}r_3^{(4)}, \quad R_3 = r_4^{(3)}, \quad R_5 = \frac{11}{45}r_3^{(4)} - \frac{5}{18}r_3^{(2)}, \quad (40)$$

$$\eta_0 = \frac{5\sqrt{mT}}{16\sqrt{\pi}\sigma_0^2}, \quad \lambda_0 = \frac{75\sqrt{T}}{64\sqrt{\pi}m\sigma_0^2}. \quad (41)$$

Окончательно для коэффициентов сдвиговой вязкости и теплопроводности получаем выражения

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\left(1 + \frac{2}{5}n_*R_1\right)\left(1 + \frac{2}{5}n_*R_2\right)}{R_0} + \frac{48}{25\pi}n_*^2R_3, \quad (42)$$

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{\left(1 + \frac{3}{5}n_*R_4\right) + \left(1 + \frac{3}{5}n_*R_5\right)}{R_0} + \frac{32}{25\sqrt{\pi}}n_*^2R_3. \quad (43)$$

Отметим, что используемые выше коэффициенты R_i подобраны таким образом, что для твердых сфер ($\mu = \infty$) все R_i при $\chi = 1$ равны единице, так что выражения (42,43) для коэффициентов переноса совпадают с выражениями, полученными Энскогом. На рис. 1 и 2 представлены экспериментальные и теоретические данные приведенного коэффициента вязкости и теплопроводности в зависимости от приведенной температуры $\tau = T/\varepsilon$ при различных плотностях, а также значения для модели Энскога. В расчетах использовалось значение параметра $\mu = 12$.

Как видно из графиков, теория Энскога не дает правильной температурной зависимости, ее результаты можно применять лишь в области невысоких плотностей. Таким образом, верная температурная зависимость коэффициентов переноса, рассчитанных для модели мягких сфер, а также относительная простота расчетов при необходимом уровне точности выгодно отличают данную модель от всех других.

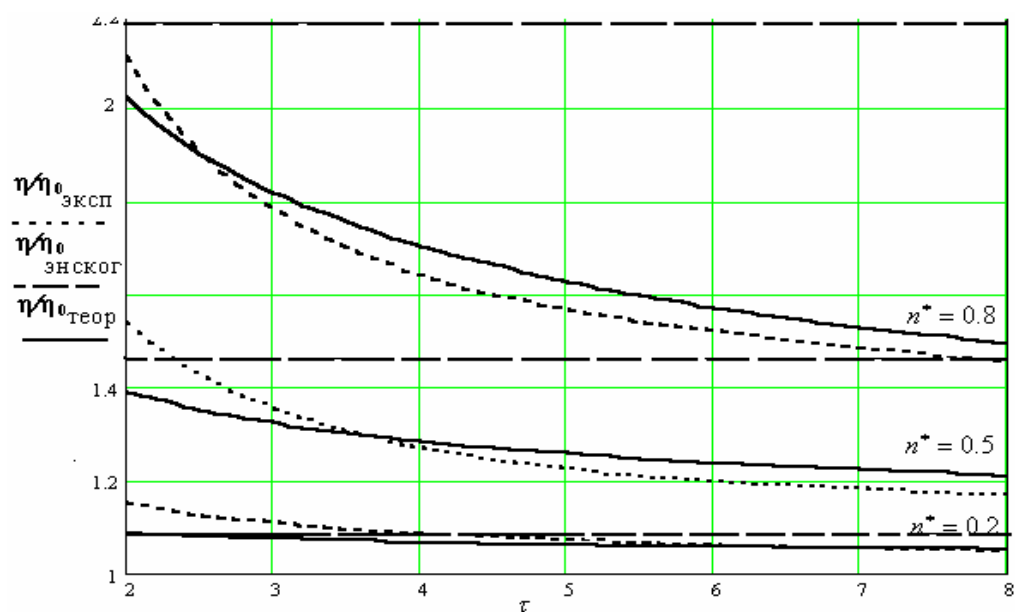


Рис. 1. График зависимости приведенного коэффициента вязкости от приведенной температуры при различных плотностях n_*

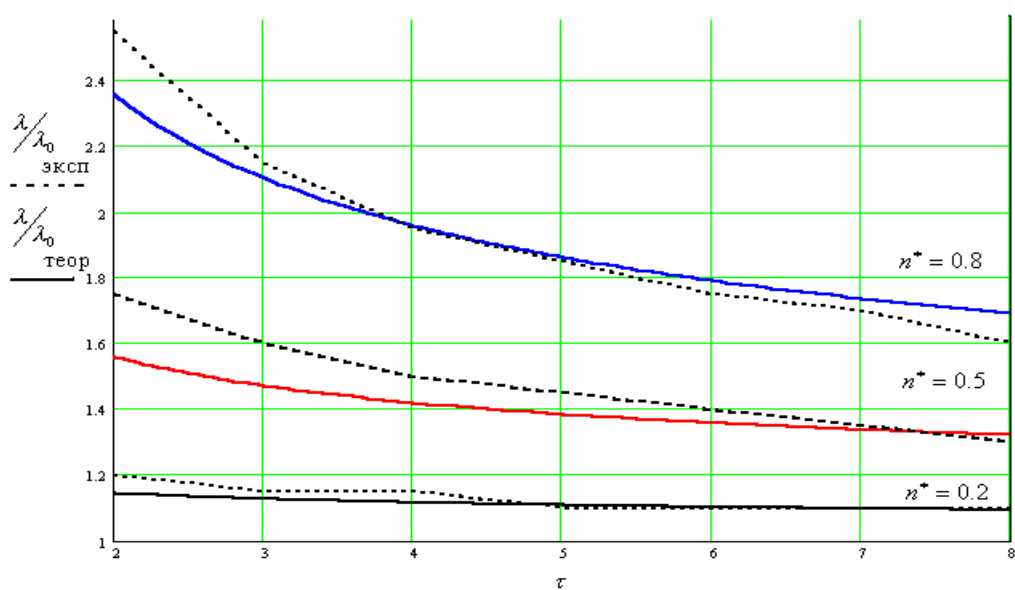


Рис. 2. График зависимости приведенного коэффициента теплопроводности от приведенной температуры при различных плотностях n_*

4. Заключение

1. Представлена модель кинетического уравнения энскоговского типа для плотных газов и газовых смесей из мягких сфер.

2. Получены аналитические выражения для коэффициентов переноса простого плотного газа из мягких сфер.

3. Представлен сравнительный расчет коэффициента вязкости и теплопроводности в диапазоне приведенных температур $2 < \tau < 8$ для значений приведенной плотности $n_* = 0.2; 0.5; 0.8$. Расхождение результатов расчета с экспериментальными данными не превышает 7%.

Литература

- [1] Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976. С. 544–551.
- [2] Andersen H.C., Weeks J.D., Chandker D. Relationship between the Hard-Sphere Fluid and Fluids with Realistic Repulse Forces // Physical Review. A. 1971. V. 4. No. 4. P. 1597–1606.
- [3] Beijeren H., Ernst M.H. The Modified Enskog Equation // Physica. 1973. V. 68. P. 437–451.
- [4] Koremans J.M.J., Beenakeer J.M.J. The influence density on the viscosity coefficients of gases // Physica. 1960. V. 26. P. 653–675.
- [5] Курочкин В.И., Цаплин С.В. Коэффициенты переноса плотного газа на основе модели эффективного потенциала // ТБТ. 1993. Т. 31. №6. С. 903–908.
- [6] Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам жидкостей и газов. М.: Наука, 1972. С. 1–1531.

TRANSFER COEFFICIENTS OF DENSE GASES CONSISTING OF SOFT SPHERES³

© 2003 V.I. Kurochkin, S.I. Zinovyeva⁴

A modification of the Enskog kinetic equation for dense gases and gas mixtures consisting of solid spheres in the case particles diameter depends on relative speed at collision is presented. The analytical expressions for transfer coefficients of simple dense gas are obtained. Comparative calculating of viscosity and thermoconductivity coefficients with smoothed experimental data and the Enskog theory results is given.

Поступила в редакцию 10/XII/2002;
в окончательном варианте — 12/II/2003.

³ Communicated by Dr. Sci. (Phys.& Math.) Prof. V.A. Rozhkov.

⁴ Kurochkin Victor Ivanovich (kurochkin@ssu.samara.ru), Zinovyeva Svetlana Igorevna (zinoveva@ssu.samara.ru), Dept. of Solid State Physics, Samara State University, Samara, 443011, Russia.