

ОБ УРАВНЕНИЯХ НЕРАВНОВЕСНЫХ ТЕЧЕНИЙ ГАЗА

М. Н. Коган

(Москва)

Обычно при исследовании течений релаксирующего газа с внутренними степенями свободы пользуются феноменологическими уравнениями для макроскопических величин, включающих вторую вязкость, теплопроводность, обусловленную переносом внутренней энергии, и саму внутреннюю энергию.

В релаксирующей среде внутренняя энергия не будет функцией температуры, а зависит от процесса и определяется вероятностями обмена энергией между молекулами при столкновениях. Для внутренней энергии газа чаще всего используют так называемое релаксационное уравнение типа

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\varepsilon - \varepsilon^{(0)}(T)}{\tau(T, p)}$$

где d/dt — субстациональная производная, $\varepsilon^{(0)}(T)$ — значение внутренней энергии в равновесном состоянии и τ — время релаксации.

Однако в действительности выражения такого типа выполняются лишь при весьма специальных предположениях о характере обмена энергией между молекулами. Более того, в общем случае вообще нельзя выписать одного уравнения для внутренней энергии. Вывод строгих уравнений должен основываться на кинетическом рассмотрении.

Выводу из уравнения Больцмана макроскопических уравнений, описывающих движение газа с учетом внутренних степеней свободы, посвящен ряд работ.

В работе [1] дана постановка задачи и рассмотрены предельные случаи очень быстрых и очень медленных переходов: поступательной энергии во внутреннюю энергию молекул. Данная в этой работе постановка задачи легла в основу всех последующих работ¹.

В работе [3] рассмотрено влияние колебательных степеней свободы на коэффициенты вязкости и теплопроводности для случая, когда время установления равновесия между колебательными и поступательными степенями свободы много меньше характерного времени течения.

В работе [4] рассмотрен случай течений с колебательной релаксацией в предположении, что вероятность обмена между молекулами при столкновениях колебательными квантами одного порядка с вероятностями обмена поступательной энергией.

В работе [2], вышедшей, когда настоящая работа уже была подготовлена к печати, рассмотрены уравнения для газа с внутренними степенями свободы в предположении, что газ всегда находится в равновесии по поступательным скоростям. Содержание работы [2] близко к § 4 настоящей работы.

В настоящей работе рассмотрен общий случай для газа с произвольным числом времен релаксации. Показано, в частности, что в диагональные члены тензора напряжений, кроме давления $p = RT\rho$, входит в общем случае еще один член, не зависящий от градиентов. При этом входящая в уравнение температура не равна средней поступательной энергии молекул.

§ 1. Следуя идее работы [1], будем рассматривать поступательные движения молекул газа классически, а внутренние степени свободы — квантовомеханически.

Молекулы, находящиеся в квантовом состоянии ν (с внутренней энергией E^ν), будем рассматривать как газ ν -го сорта, так что газ представляет собой смесь газов, отличающихся квантовыми состояниями. Состояние

¹ Работа [1] известна нам лишь по весьма краткому изложению полученных в ней результатов в монографии [2].

газа ν может определяться одним или несколькими квантовыми числами, характеризующими возбуждение вращательных, колебательных или электронных уровней молекул.

Пусть $f_\nu(t, x, \xi^\nu)$ — функция распределения скоростей молекул, находящихся в ν -м состоянии (ν -го сорта). Тогда уравнение Больцмана можно записать в виде

$$\frac{df_\nu}{dt} = \frac{\partial f_\nu}{\partial t} + \xi_i \frac{\partial f_\nu}{\partial x_i} = \sum_{\mu k l} \int [f_k f_l - f_\nu f_\mu] P_{\nu\mu}^{kl}(\xi^\nu, \xi^\mu, \xi^k, \xi^l) g_{\nu\mu} d\xi^k d\xi^l d\xi^\mu \quad (1.1)$$

$$g_{\nu\mu} = |\xi^\mu - \xi^\nu| \quad (\nu = 1, \dots, N; \mu = 1, \dots, N; k = 1, \dots, N; l = 1, \dots, N)$$

Здесь $P_{\nu\mu}^{kl}(\xi^\nu, \xi^\mu, \xi^k, \xi^l)$ — вероятность (сечение столкновения) того, что в результате столкновения молекул в состояниях ν и μ со скоростями соответственно ξ^ν и ξ^μ молекула ν перейдет в состояние k и приобретет скорость ξ^k , а μ -молекула перейдет в состояние l и приобретет скорость ξ^l . Функции распределения нормированы таким образом, что

$$n^\nu(t, x) = \int f_\nu d\xi^\nu \quad (1.2)$$

где n^ν — число частиц в состоянии ν в единице объема.

Средняя скорость ν -компоненты газа равна

$$u^\nu = \frac{1}{n^\nu} \int \xi^\nu f_\nu d\xi^\nu \quad (1.3)$$

Так как массы всех молекул одинаковы, то макроскопическая скорость газа как целого определяется выражением

$$u = \frac{1}{n} \sum_\nu n^\nu u^\nu \quad \left(n = \sum_\nu n^\nu \right) \quad (1.4)$$

где n — общее число молекул в единице объема. Умножая каждое из уравнений (1.1) последовательно на 1, ξ_i^ν и $\frac{1}{2}m\xi^{\nu 2} + E^\nu$, интегрируя по ξ^ν и суммируя уравнения по ν , получим следующие уравнения сохранения.

Уравнение сохранения числа частиц

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n u_r}{\partial x_r} = 0 \quad (1.5)$$

Уравнения сохранения импульса

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + u_r \frac{\partial}{\partial x_r} \right) u_i + \frac{1}{nm} \frac{\partial}{\partial x_i} P_{ij} = 0 \quad (1.6)$$

Уравнение сохранения энергии

$$n \left(\frac{\partial}{\partial t} + u_r \frac{\partial}{\partial x_r} \right) \left(\frac{3}{2} kT + \varepsilon \right) = - \frac{\partial q_r}{\partial x_r} - P_{ir} \frac{\partial u_i}{\partial x_r} \quad (1.7)$$

Здесь

$$P_{ij} = \sum_\nu m \int c_i^\nu c_j^\nu f_\nu d\xi^\nu \quad (c_i^\nu = \xi_i^\nu - u_i) \quad \text{Тензор напряжений} \quad (1.8)$$

$$q_r = \sum_\nu \int c_r^\nu \left(\frac{mc^{\nu 2}}{2} + E^\nu \right) f_\nu d\xi^\nu \quad (\text{вектор потока тепла}) \quad (1.9)$$

$$\frac{3}{2} kT = \frac{1}{n} \sum_\nu \frac{mc^{\nu 2}}{2} \int f_\nu d\xi^\nu \quad (\text{средняя энергия поступательного движения молекул}) \quad (1.10)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{n} \sum_\nu E^\nu n^\nu \quad (\text{энергия внутренних степеней свободы молекул, приходящаяся в среднем на одну молекулу}) \quad (1.11)$$

Правые части уравнений исчезают, так как при столкновениях общее число частиц, их импульс и энергия не меняются. Таким образом, имеем пять уравнений с четырнадцатью неизвестными: n , u_i , q_i , P_{ij} и ε (тензор P_{ij} — симметричный и T может быть выражено через P_{ij}).

§ 2. Прежде чем переходить к выводу недостающих соотношений, дадим более удобную для дальнейшего трактовку методу разложения по малому параметру решений уравнения Больцмана.

Запишем уравнения Больцмана для одноатомного газа в виде

$$\frac{df}{dt} = \frac{1}{\varepsilon} J = \frac{1}{\varepsilon} \int_1 (f_1' f' - f f_1) g P_{vv}^{vv}(\xi, \xi_1, \xi', \xi_1') d\xi_1 d\xi' d\xi_1' \quad (2.1)$$

где теми же буквами обозначены безразмерные функции, отнесенные к своим характерным величинам; тогда параметр ε равен отношению среднего времени между столкновениями к характерному времени течения, т. е. к числу Кнудсена.

Интегрируя (2.1) вдоль траектории частиц со скоростью ξ , имеем

$$f(t, x_0 + \xi(t - t_0), \xi) - f(t_0, x_0, \xi) = \frac{1}{\varepsilon} \int_{t_0}^t J(s, x_0 + \xi(s - t_0), \xi) ds \quad (2.2)$$

Пусть $\tau = t - t_0$ порядка ε . Если на длине свободного пробега или за время $\tau = 0(\varepsilon)$ функция распределения меняется столь мало (т. е., если $\varepsilon \ll 1$), что этими изменениями можно пренебречь, то функция распределения должна удовлетворять условию

$$\int_0^\tau J(s) ds = 0, \quad J(t) = 0 \quad (2.3)$$

Второму уравнению (2.3), как известно, удовлетворяет локальное распределение Максвелла. Следовательно, предположение о пренебрежимо малом изменении функции распределения на длине пробега требует, чтобы распределение скоростей было локально равновесным.

Пусть на длине пробега функция распределения меняется мало и так, что ее можно представить в виде

$$f(t_0 + \tau, x_0 + \xi\tau, \xi) = f(t_0, x_0, \xi) + \frac{df}{dt} \Big|_{\tau=0} \tau + \frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dt^2} \Big|_{\tau=0} \tau^2 + \dots \quad (2.4)$$

Если оставить два члена этого разложения, то в каждой точке течения функция распределения должна мало отличаться от максвелловской, т. е.

$$f(t, x, \xi) = f^{(0)}(t, x, \xi) [1 + \varphi(t, x, \xi)] \quad \left(f^{(0)} = n \left[\frac{m}{2kT\pi} \right]^{3/2} \exp \frac{-mc^2}{2kT} \right) \quad (2.5)$$

Здесь $f^{(0)}$ — распределение Максвелла и φ — малая добавка.

Подставляя (2.5) в (2.2), получим

$$\frac{df^{(0)}}{dt} \Big|_{\tau=0} \tau + \frac{df^{(0)\varphi}}{dt} \Big|_{\tau=0} \tau = \frac{1}{\varepsilon} \int_{t_0}^{t_0+\tau} [J^{(1)}(f, \varphi) + J^{(2)}(\varphi, \varphi)] ds \quad (2.6)$$

$$J^{(1)}(f, \varphi) = \int f^{(0)} f_1^{(0)} (\varphi_1' + \varphi' - \varphi_1 - \varphi) g P_{vv}^{vv}(\xi, \xi_1, \xi', \xi_1') d\xi_1 d\xi_1' d\xi_1'$$

$$J^{(2)}(\varphi, \varphi) = \int f^{(0)} f_1^{(0)} (\varphi_1' \varphi' - \varphi \varphi_1) g P_{vv}^{vv}(\xi, \xi_1, \xi', \xi_1') d\xi_1 d\xi_1' d\xi_1'$$

Из (2.6) видно, что функция φ должна быть порядка ε , так что, пренебрегая величинами порядка ε^2 в любой точке x в любой момент времени должно быть

$$\varepsilon \frac{df^{(0)}}{dt} = J^{(1)}(f, \varphi) \quad (2.7)$$

Это — привычное интегральное уравнение для нахождения φ . Процесс можно продолжить для получения поправок более высокого порядка.

Условия (2.3) и (2.7), накладываемые на функцию распределения, являются следствием предположений о малости изменения функции распределения на длине пробега или за время между столкновениями. Если же на длине пробега функция распределения меняется на основной порядок, то никаких дополнительных условий не существует, и приходится решать само уравнение Больцмана (2.1).

Необходимо отметить, что для построения решения необходимо лишь существование производных вдоль траектории молекул d/dt , в то время как частные производные $\partial/\partial t$ и $\partial/\partial x$ могут не существовать.

§ 3. Уравнения Больцмана (1.1) также можно записать в безразмерном виде

$$\frac{\partial f_v}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon_1} \sum_{\mu, kl}^{(1)} v + \frac{1}{\varepsilon_2} \sum_{\mu, kl}^{(2)} v + \frac{1}{\varepsilon_3} \sum_{\mu, kl}^{(3)} v + \dots \quad (3.1)$$

Здесь под суммами $\Sigma_v^{(1)}$, $\Sigma_v^{(2)}$ и т. д. объединены члены с коэффициентами ε_i^{-1} одного порядка. Величина параметров ε_i определяется вероятностями перехода $P_{v\mu}^{kl}$.

Обычно наибольшей вероятностью обладают переходы поступательной энергии от частицы к частице без изменения ее внутренней энергии. Будем предполагать, что ε_1 и $\Sigma_v^{(1)}$ относятся к таким переходам.

Далее обычно следуют вероятности обмена поступательной и вращательной энергий молекул, резонансный обмен колебательных квантов (без перехода энергии колебаний в энергию поступательного движения), обмен поступательной и колебательной энергий и т. д. Так как вероятность возбуждения вращений молекул с увеличением температуры падает, а вероятность возбуждения колебаний растет, то при температурах порядка $25-30 \cdot 10^3$ К эти вероятности становятся одного порядка [8]. Возможны случаи «зацепления» и других процессов, как, например, обмен колебаний и вращений, одновременное возбуждение колебательных и электронных уровней, колебаний и диссоциации¹ и т. д.

Будем предполагать, что имеются какие-либо «незацепляющиеся» процессы или их комбинации, так что можно выделить такие суммы в (3.1), что $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2 \ll \varepsilon_3$ и т. д. Каждая из этих групп характеризуется своим средним временем релаксации $\theta_i = \varepsilon_i \theta$, где θ — характерное время течения. Как и в предыдущем параграфе, проинтегрируем (3.1); имеем

$$f_v(t_0 + \tau, \mathbf{x} + \xi\tau, \xi) - f_v(t_0, \mathbf{x}, \xi) = \frac{1}{\varepsilon_1} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} \Sigma_v^{(1)} ds + \frac{1}{\varepsilon_2} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} \Sigma_v^{(2)} ds + \dots \quad (3.2)$$

Полагая $\tau = O(\varepsilon_1)$ и анализируя характер изменения функции распределения за это время, можно вывести дополнительные условия, аналогичные (2.3) и (2.7).

§ 4. Пусть, например, течение таково, что $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2 \sim 1 \ll \varepsilon_3$, и пусть изменениями функции распределения на длине пробега (или за время θ_1) можно пренебречь. Полагая в (3.2) время $\tau = O(\varepsilon_1)$, получим, что $\Sigma_v^{(1)} = 0$, и, следовательно,

$$f_v^{(0)} = n^v \left(\frac{m}{2k\pi T} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \frac{m}{2kT} c^2 \right\} \quad (4.1)$$

т. е. что поступательные степени свободы находятся в равновесии при поступательной температуре T . Диффузия v -компонент в этом случае отсутствует, так как $u_r^v = u_r$. Уравнения сохранения после подстановки в P_{ij} и q_i функции распределения (4.1) принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n u_r}{\partial x_r} &= 0, & \left(\frac{\partial}{\partial t} + u_r \frac{\partial}{\partial x_r} \right) u_i &= - \frac{1}{mn} \frac{\partial p}{\partial x_i} \\ \left(\frac{\partial}{\partial t} + u_r \frac{\partial}{\partial x_r} \right) \left(\frac{3}{2} kT + \varepsilon \right) &= - kT \frac{\partial u_r}{\partial x_r}, & p &= knT \end{aligned} \quad (4.2)$$

¹ Чтобы не усложнять картину, в настоящей работе столкновения с изменением числа частиц не рассматриваются.

Система шести уравнений (4.2) не замкнута, так как содержит, кроме обычных гидродинамических переменных n , u_r , p и T , внутреннюю энергию ε , для определения которой необходимо знать все n^ν . Для нахождения последних проинтегрируем уравнения (1.1) по ξ^ν , подставляя в правую часть вместо f_ν равновесную по поступательным скоростям функцию $f_\nu^{(0)}$.

Тогда, так как $\Sigma_\nu^{(1)} = 0$, получим следующую систему полумакроскопических уравнений (членом $\Sigma_\nu^{(3)}$ пренебрегаем):

$$\frac{\partial n^\nu}{\partial t} + \frac{\partial u_r n^\nu}{\partial x_r} = \frac{1}{\varepsilon_2} \sum_{\mu, kl}^{(2)} (n^k n^l a_{kl}^{\nu\mu} - n^\nu n^\mu a_{\nu\mu}^{kl}) \quad (4.3)$$

где

$$a_{\nu\mu}^{kl} = \frac{1}{n^\nu n^\mu} \int f_\nu^{(0)} f_\mu^{(0)} P_{\nu\mu}^{kl}(\xi^\nu, \xi^\mu, \xi^k, \xi^l) g_{\nu\mu} d\xi^k d\xi^l d\xi^\mu d\xi^\nu$$

осредненная по скоростям вероятность перехода при столкновении ν - и μ -молекул в состояния k и l соответственно.

Очевидно, что коэффициенты a зависят лишь от поступательной температуры T . Таким образом, равновесность газа по поступательным степеням свободы позволяет обойтись для нахождения n^ν менее детальными сведениями о вероятностях¹ перехода (необходимо знать лишь интегральные вероятности a вместо дифференциальных P). Так как за время релаксации θ_2 числа заполнения уровней n^ν меняются, по предположению ($\varepsilon_2 \sim 1$), на основной порядок, то в общем случае необходимо решать систему уравнений (4.2) совместно с системой полумакроскопических уравнений (4.3), т. е. в общем случае учет внутренних степеней свободы не может быть сведен к прибавлению к системе (4.2) одного дополнительного уравнения для внутренней энергии ε .

В то же время в частных случаях при определенных свойствах вероятностей перехода система нелинейных уравнений (4.3) может быть упрощена или даже сведена к одному уравнению для внутренней энергии или температуры внутренних степеней свободы.

Рассмотрим, например, газ, вероятности перехода в котором обладают следующими свойствами [7]. Наибольшей вероятностью обладают переходы с изменением квантового числа на единицу, т. е. переходы вида $a_{\nu+1, \nu}^{(\nu+1)\mu} = a_{\nu, \nu+1}^{(\nu+1)\mu}$. Вероятность дезактивации в $\exp(\Delta E^\nu / kT)$ раз больше вероятности возбуждения уровня, т. е.

$$a_{\nu, \nu-1}^{\nu-1} = a_{\nu-1, \nu}^{\nu-1} \exp(\Delta E^\nu / kT), \text{ где } \Delta E^\nu = E^\nu - E^{\nu-1}$$

Это предположение следует из принципа детального равновесия. Пусть, далее, $a_{\nu, \nu-1}^{\nu-1} = \nu a_1^\circ$. Предположим также, что уровни E^ν расположены, как и у гармонического осциллятора, т. е. $E^\nu = \nu h\omega$, где ω — частота. Тогда, пренебрегая переходами с изменением квантового числа на два и более, получим

$$\frac{\partial n^\nu}{\partial t} + \frac{\partial n^\nu u_r}{\partial x_r} = \sum_{\mu} \left[\nu n^\mu a_1^\circ \left(n^{\nu-1} \exp\left(\frac{-h\omega}{kT}\right) - n^\nu \right) + (\nu+1) n^\mu a_1^\circ \left(n^{\nu+1} - n^\nu \exp\left(\frac{-h\omega}{kT}\right) \right) \right]$$

Суммируя по μ и учитывая, что $\sum_{\mu} n^\mu = n$, имеем

$$\frac{\partial n^\nu}{\partial t} + \frac{\partial n^\nu u_r}{\partial x_r} = n a_1^\circ \left[\nu n^{\nu-1} \exp\left(-\frac{h\omega}{kT}\right) - \nu n^\nu + (\nu+1) n^{\nu+1} - (\nu+1) n^\nu \exp\left(-\frac{h\omega}{kT}\right) \right] \quad (4.4)$$

¹ Можно обойтись, еще менее детальными сведениями о вероятностях перехода, просуммировав члены в правой части (4.3);

$$\frac{\partial n^\nu}{\partial t} + \frac{\partial u_r n^\nu}{\partial x_r} = \sum_{kl} n^k n^l a_{kl}^\nu - \sum_{\mu} n^\nu n^\mu a_{\nu\mu} \quad \left(a_{kl}^\nu = \sum_{\mu} a_{kl}^{\nu\mu}, a_{\nu\mu} = \sum_{kl} a_{\nu\mu}^{kl} \right)$$

Умножая каждое из уравнений (4.4) на $E^v = \nu h\omega$ и суммируя по ν , получим

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + u_r \frac{\partial}{\partial x_r}\right) \varepsilon = n a_0^1 \left(1 - \exp\left(-\frac{h\omega}{kT}\right)\right) (\varepsilon^{(0)}(T) - \varepsilon)$$

$$\varepsilon^{(0)}(T) = h\omega (\exp h\omega / kT - 1)^{-1} \quad (4.5)$$

где $\varepsilon^{(0)}(T)$ — равновесная энергия системы осцилляторов при температуре T . Таким образом, в этом случае уравнение (4.5) замыкает систему уравнений (4.2).

В работе [7] показано, что резонансные переходы колебательных квантов обладают большей вероятностью, чем переходы колебательной энергии в поступательную. В этом случае колебательные степени свободы приходят в равновесие при некоторой колебательной температуре T_k , не равной T [4].

Пусть θ_2 — время релаксации резонансных переходов и θ_3 — время релаксации перехода поступательной энергии молекул в колебательную и пусть $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \varepsilon_3$. Могут представиться три случая. Если характерное время течения мало по сравнению с θ_2 , т. е. $\varepsilon_2 \gg 1$, то течение заморожено.

Если $\varepsilon_2 \sim 1$ и $\varepsilon_2 \ll \varepsilon_3$, то переходами поступательной энергии в колебательную можно пренебречь, а движение газа описывается системой уравнений (4.2). В суммах правых частей уравнений (4.3) остаются лишь члены с резонансными переходами. Очевидно, что в этом случае справедливо уравнение

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + u_r \frac{\partial}{\partial x_r}\right) \varepsilon = 0$$

так как при таких переходах средняя внутренняя энергия молекул не изменяется. Наконец, если $\varepsilon_2 \ll \varepsilon_3 \sim 1$, то, полагая в уравнении (3.2) величину $\tau \sim \varepsilon_1$ и предполагая, что за это время или на соответствующих расстояниях изменениями функции распределения можно пренебречь, получим, что

$$\frac{1}{\varepsilon_1} \int_{t_0}^{t_0+\tau} \Sigma_\nu^{(1)} dt + \frac{1}{\varepsilon_2} \int_{t_0}^{t_0+\tau} \Sigma_\nu^{(2)} dt = 0$$

Решением этого уравнения будет функция

$$f_\nu^{(n)} = n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp \frac{-mc^2}{2} \exp \frac{-E^v}{kT_k} / \sum_\nu \exp \frac{-E^v}{kT_k} \quad (4.6)$$

Умножая уравнения (1.1) на E^v , интегрируя по ξ^v , подставив в правую часть вместо f распределение (4.6), и складывая уравнения, получим

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + u_r \frac{\partial}{\partial x_r}\right) \varepsilon = n \sum_{\nu, \mu, k, l}^{(3)} \frac{E^v}{[\sum \exp(-E^v / kT_k)]^2} \left[a_{kl}^{\nu\mu} \exp\left(-\frac{E^k + E^l}{kT_k}\right) - a_{\nu\mu}^{kl} \exp\left(-\frac{E^v + E^\mu}{kT_k}\right) \right] \quad (4.7)$$

Так как в равновесном состоянии ε однозначно связано с T_k , то уравнение (4.7) замыкает систему уравнений (4.2).

Согласно [7], для $a_{kl}^{\nu\mu}$ справедливы предположения; сделанные при выводе формулы (4.5). Если еще молекулы рассматривать в виде осцилляторов с энергией $E^v = \nu h\omega$, то справедлива и формула (4.5), в которой ε имеет теперь равновесную (при температуре T_k) величину

$$\varepsilon = h\omega \left(\exp \frac{h\omega}{kT_k} - 1\right)^{-1}$$

Как и следовало ожидать, наличие резонансных переходов не влияет на вид системы макроскопических уравнений в том случае, когда систему уравнений (4.2) удастся замкнуть одним уравнением для внутренней энергии (в рассматриваемом случае — уравнением (4.5)), так как резонансные переходы не изменяют внутренней энергии газа.

Рассмотрим, наконец, часто встречающийся случай, когда один тип (обозначим его ε_2) внутренней энергии (например вращательный) находится в равновесии с поступательными степенями свободы (т. е. $\varepsilon_2 \ll 1$),

тогда как время релаксации для другого типа (обозначим его ε_3) внутренней энергии (например колебательной) одного порядка с характерным временем течения¹, т. е. $\varepsilon_3 \sim 1$. Каждое ν -состояние можно рассматривать как наложение ν_2 - и ν_3 -состояний, соответствующих первому и второму типу внутренней энергии. Назовем ν_3 -газом газ состоящий из молекул с внутренней энергией второго типа в ν_3 -состоянии и в произвольном состоянии ν_2 . Функцию распределения в этом случае представим в виде

$$f_{\nu}^{(0)} = n^{\nu} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{-m}{2kT} c^2 \right) \exp \frac{-E^{\nu_2}}{kT} \left(\sum_{\nu_2} \exp \frac{-E^{\nu_2}}{kT} \right)^{-1} \quad (4.8)$$

где

$$n^{\nu} = \sum_{\nu_2} \int f_{\nu}^{(0)} d\xi^{\nu}$$

Средняя внутренняя энергия равна (4.9)

$$\varepsilon = \varepsilon_2^{(0)}(T) + \frac{1}{n} \sum_{\nu_2} n^{\nu_2} E^{\nu_2} \quad (\varepsilon_2^{(0)}(T) = \sum_{\nu_2} E^{\nu_2} \exp \frac{-E^{\nu_2}}{kT} \left[\sum_{\nu_2} \exp \frac{-E^{\nu_2}}{kT} \right]^{-1})$$

Интегрируя уравнения (1.4) по ξ^{ν} и суммируя уравнения по всем ν_2 , принадлежащим к одному ν_3 , и учитывая, что

$$\sum_{\nu} = \sum_{\nu_2} \sum_{\nu_3}, \quad n^{\nu} = n^{\nu_3} \exp \frac{-E^{\nu_2}}{kT} \left(\sum_{\nu_2} \exp \frac{-E^{\nu_2}}{kT} \right)^{-1}$$

получим

$$\frac{\partial n^{\nu_3}}{\partial t} + \frac{\partial u_r n^{\nu_3}}{\partial x_r} = \left(\sum_{\nu_2} \exp \frac{-E^{\nu_2}}{kT} \right)^{-2} \sum_{\nu_2, \mu, k, l} \left(a_{kl}^{\nu_2} n^{k_2} n^{l_2} \exp \left(- \frac{E^{k_2} + E^{l_2}}{kT} \right) - a_{\nu_2, \mu}^{k_2 l_2} n^{\nu_2} n^{\mu_2} \exp \left(- \frac{E^{\nu_2} + E^{\mu_2}}{kT} \right) \right) \quad (4.10)$$

Суммируя правые части уравнений (4.10) по ν_2 , μ_2 , k_2 и l_2 , получим уравнения (4.3), в которых индексы ν , μ , k и l нужно заменить соответственно на ν_3 , μ_3 , k_3 и l_3 , где

$$a_{\nu_3 \mu_3}^{k_3 l_3} = \left(\sum_{\nu_2} \exp \frac{-E^{\nu_2}}{kT} \right)^{-2} \sum_{\nu_2, \mu_2, k_2, l_2} a_{\nu_2 \mu_2}^{k_2 l_2} \exp \left(- \frac{E^{\nu_2} + E^{\mu_2}}{kT} \right)$$

Сведение этой системы уравнений к одному уравнению для ε возможно лишь при специальных свойствах вероятностей перехода, например, таких, какие приняты при выводе уравнения (4.5) или (4.7).

§ 5. В предыдущем параграфе предполагалось, что функция распределения не изменяется за время (или на длине) порядка ε_1 .

Рассмотрим теперь течение, в котором нельзя пренебречь изменениями функции распределения за время или на длине порядка ε_1 . В то же время эти изменения будем считать столь малыми, что функцию распределения можно представить в виде

$$f(t_0 + \tau, \mathbf{x}, \xi) = f(t_0, \mathbf{x} - \xi \tau, \xi) + df/dt |_{\tau=0} \tau \quad (5.1)$$

Здесь, как и выше, может представиться большое разнообразие возможных соотношений между характерными временами релаксации и характерным временем течения. Ниже рассмотрим некоторые из них. Рассмотрение других случаев аналогично.

Рассмотрим прежде всего случай, когда все $\varepsilon_i \ll 1$, и когда за время (на длине) минимального из них ε_1 изменение функции распределения

¹ Все нижеследующее остается в силе, если имеется не один вид энергии, для которой $\varepsilon_2 \ll \varepsilon_3$, а несколько видов энергии с $\varepsilon_i \ll \varepsilon_3$.

дается¹ формулой (5.1). Полагая в формуле (3.2) время $\tau \sim \varepsilon_1$, получим в первом приближении, что

$$\sum_i \frac{1}{\varepsilon_i} \Sigma_v^{(i)} = 0 \quad (5.2)$$

Решением этих уравнений является, очевидно, функция распределения, соответствующая равновесию между поступательной и внутренней энергией

$$f_v^{(0)} = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \frac{mc^2}{2kT} e^{-E^v/kT} \left[\sum_v \exp \frac{-E^v}{kT} \right]^{-1} \quad (5.3)$$

Если учесть малые изменения на длине порядка ε_1 , функция распределения должна мало отличаться от (5.3), т. е.

$$f_v = f_v^{(0)}(1 + \varphi_v) \quad (5.4)$$

Подставляя (5.4) в (3.2) при $\tau \sim \varepsilon_1$ и отбрасывая члены порядка ε_1^2 , получим, по аналогии с (2.7), линейные интегральные уравнения

$$\frac{df_v^{(0)}}{dt} = \frac{1}{\varepsilon_1} \sum_v^{(1)} J_{\nu\mu kl}^{(1)}(f, \varphi) + \frac{1}{\varepsilon_2} \sum_v^{(2)} J_{\nu\mu k'l'}^{(2)}(f_1\varphi) + \dots \quad (5.5)$$

Здесь

$$J_{\nu\mu kl}^{(i)}(f, \varphi) = \int f_v^{(0)} f_\mu^{(0)} (\varphi_k + \varphi_l - \varphi_\nu - \varphi_\mu) P_{\nu\mu}^{ki} g_{\nu\mu} d\xi^k d\xi^l d\xi^\mu$$

Подставляя в левую часть (5.5) функцию (5.3), получим

$$\begin{aligned} \frac{df_v^{(0)}}{dt} = f_v^{(0)} & \left\{ \left(\frac{m}{2kT} c^2 - \frac{5}{2} + \frac{E^v - \varepsilon^{(0)}(T)}{kT} \right) c_r^v \frac{\partial \ln T}{\partial x_r} + \frac{m}{kT} (c_r^v c_i^v - \frac{1}{3} \delta_{ri} c^2) \frac{\partial u_i}{\partial x_r} + \right. \\ & \left. + \left[\frac{1}{3} \frac{m}{kT} c^2 - 1 - k \left(\frac{m}{2kT} c^2 - \frac{3}{2} + \frac{E^v - \varepsilon^{(0)}(T)}{kT} \right) \left(\frac{3}{2} k + \frac{d\varepsilon^{(0)}(T)}{dT} \right)^{-1} \right] \frac{\partial u_r}{\partial x_r} \right\} \quad (5.6) \end{aligned}$$

Здесь частные производные по t исключены при помощи уравнений Эйлера (4.2), а $\varepsilon^{(0)}(T)$ — равновесное значение средней внутренней энергии:

$$\varepsilon^{(0)}(T) = \frac{\sum_v E^v \exp \left(\frac{-E^v}{kT} \right)}{\sum_v \exp \frac{-E^v}{kT}}$$

Легко проверить, что нуль является собственным значением уравнений (5.5), а функции $\psi_i = 1$, ξ_i^v , $\frac{1}{2} m \xi^{v^2} + E^v$ — собственными функциями. Для существования решения неоднородных уравнений необходимо, чтобы

$$\sum_v \int \psi_i(\xi^v) \frac{df_v^{(0)}}{dt} d\xi^v = 0$$

Так как собственные функции совпадают с инвариантами, на которые умножались уравнения Больцмана при выводе уравнений Эйлера (4.2), использованных при получении выражений (5.6), то эти условия выполнены. Вид левой части уравнений (5.5) позволяет искать решение в виде

$$\varphi_v = -A_k^v \frac{\partial \ln T}{\partial x_k} - B_{lk}^v \frac{\partial u_l}{\partial x_k} - D^v \frac{\partial u_l}{\partial x_l} + \alpha^* + \beta_r^* \xi_r^v + \gamma^* \left(\frac{m \xi^{v^2}}{2} + E^v \right) \quad (5.7.1)$$

или

$$\varphi_v = -A_k^v \frac{\partial \ln T}{\partial x_k} - B_{lk}^v \frac{\partial u_l}{\partial x_k} + \alpha + \beta_r c_r^v + \gamma \left(\frac{mc^2}{2} + E^v \right) \quad (5.7.2)$$

Здесь A_k^v , B_{lk}^v и D^v — функции c_i^v , T и E^v .

¹ Для колебательной релаксации этот случай рассмотрен в работе [3].

Анализ, аналогичный проведенному в [8], позволяет показать, что

$$A_k^\nu = c_r^\nu A^\nu, \quad B_{lk}^\nu = \left(c_l^\nu c_k^\nu - \frac{1}{3} \delta_{lk} c^{\nu 2} \right) B^\nu, \quad D^\nu = D^\nu \quad (5.8)$$

Здесь A^ν , B^ν и D^ν — функции c^ν , T и E^ν . Пять постоянных α , β_r и γ (или α^* , β_r^* и γ^*) можно подчинить условиям

$$\sum_\nu \int f_\nu^{(0)} \varphi_\nu d\xi^\nu = 0, \quad \sum_\nu \int \xi^\nu f_\nu^{(0)} \varphi_\nu d\xi^\nu = 0, \quad \sum_\nu \int \left(\frac{mc^{\nu 2}}{2} + E^\nu \right) f_\nu^{(0)} \varphi_\nu d\xi^\nu = 0 \quad (5.9)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \sum_\nu \int f_\nu d\xi^\nu &= \sum_\nu \int f_\nu^{(0)} d\xi^\nu = n, \quad \sum_\nu \int \xi^\nu f_\nu d\xi^\nu = \sum_\nu \int f_\nu^{(0)} \xi^\nu d\xi^\nu = nu \\ \sum_\nu \int \left(\frac{mc^{\nu 2}}{2} + E^\nu \right) f_\nu d\xi^\nu &= \sum_\nu \int \left(\frac{mc^{\nu 2}}{2} + E^\nu \right) f_\nu^{(0)} d\xi^\nu = n \left[\frac{3}{2} kT + \varepsilon^{(0)}(T) \right] \end{aligned} \quad (5.10)$$

Необходимо отметить, что при этих условиях температура T не равна температуре, определяемой выражениями (1.10). Вместо последнего условия (5.10) можно потребовать, чтобы температура определялась формулой (1.10), т. е. была мерой только поступательной энергии молекул. Однако в этом случае усложняется выражение для внутренней энергии.

Подставляя (5.7.1) в (5.5) и приравнивая члены при одинаковых производных от макроскопических величин, получим интегральные уравнения для A^ν , B^ν и D^ν , для решения которых необходимо знание конкретного закона взаимодействия между молекулами и закон распределения молекул по уровням энергии и все вероятности перехода. Однако некоторые качественные выводы можно сделать непосредственно из вида решений уравнений, не решая их.

При подстановке (5.4) в уравнение (1.7) в левой части вследствие условий (5.9) вместо ε можно подставить равновесную функцию $\varepsilon^{(0)}(T)$, определенную в (5.6). Тензор напряжений P_{ij} и вектор потока тепла q_i после подстановки в их определения функций (5.4) выражаются через n , u_i и T , так что система (1.5) — (1.7) является замкнутой.

Из первого и третьего условий (5.9) после подстановки в них (5.7.2) следует, что α и γ выражаются через $\partial u_r / \partial x_r$, а из второго условия — что β_r пропорционально $\partial \ln T / \partial x_r$. Поэтому эти величины могут быть включены соответственно в A_r^ν и D^ν , не изменяя их принципиального вида. Тогда решение имеет вид (5.7.1), в котором α , β_r и γ равны нулю. Подставив эти решения в определении тензора p_{ij} и вектора q_i , имеем

$$\begin{aligned} P_{ir} &= \sum_r m \int c_i^\nu c_r^\nu f_\nu d\xi^\nu = m \sum_\nu \int c_i^\nu c_r^\nu f_\nu^{(0)} d\xi^\nu + m \sum_\nu \int c_i^\nu c_r^\nu f_\nu^{(0)} \times \\ &\times \varphi_\nu d\xi^\nu = kT n \delta_{ir} - \mu \left[\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_r} + \frac{\partial u_r}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ir} \right] - \zeta \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ir} \end{aligned} \quad (5.11)$$

$$q_i^{(1)} = \sum_\nu m \int c_i^\nu \frac{c^{\nu 2}}{2} f_\nu d\xi^\nu = \sum_\nu m \int c_i^\nu \frac{c^{\nu 2}}{2} f_\nu^{(0)} \varphi_\nu d\xi^\nu = -\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial x_i}$$

$$q_i^{(2)} = \sum_\nu \int c_i^\nu E^\nu f_\nu d\xi^\nu = \sum_\nu \int E^\nu c_i^\nu f_\nu^{(0)} \varphi_\nu d\xi^\nu = -\lambda_2 \frac{\partial T}{\partial x_i}$$

где

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{m}{15} \sum_\nu \int B^\nu c^{\nu 2} f_\nu^{(0)} d\xi^\nu, & \zeta &= m \sum_\nu \int \frac{1}{3} D^\nu c^{\nu 2} f_\nu^{(0)} d\xi^\nu \\ \lambda_1 &= \frac{m}{6T} \sum_\nu \int A^\nu c^{\nu 2} f_\nu^{(0)} d\xi^\nu, & \lambda_2 &= \frac{1}{3T} \sum_\nu \int E^\nu A^\nu c^{\nu 2} f_\nu^{(0)} d\xi^\nu \end{aligned} \quad (5.12)$$

Сдвиговая вязкость μ зависит от внутренней энергии только через вероятности перехода (B^v — непосредственно через E^v не выражается). Объемная же вязкость ξ непосредственно связана с внутренней энергией, так как E^v и $d\varepsilon^{(0)}/dT$ входят в левую часть интегрального уравнения для D^v . Величины A^v , а следовательно, и теплопроводность λ_1 можно представить в виде двух слагаемых, одно из которых зависит от E^v непосредственно, а другое — только через вероятности перехода (это легко видеть из (5.6)).

Рассмотрим теперь общий случай, когда наряду с рассмотренными ($\varepsilon_i \ll 1, i \leq n-1$) имеется еще один вид внутренней энергии с временем релаксации порядка характерного времени течения, т. е. $\varepsilon_n \sim 1$.

Для простоты будем рассматривать три характерных времени, так что $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \ll \varepsilon_3 \sim 1$. Это не уменьшает общности, так как все $\varepsilon_i \neq \varepsilon_1$ или ε_n можно включить в ε_2 .

Как и в аналогичном случае, разобранным в § 4, каждое v -состояние характеризуется двумя квантовыми числами v_2 и v_3 . Как и в § 4 (формула (4.8)), в нулевом приближении имеем

$$f_v^{(0)} = n^{v_3} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[- \left(\frac{m}{2kT} c^2 + \frac{E^{v_2}}{kT} \right) \right] / \sum_{v_2} \exp \frac{-E^{v_2}}{kT} \quad (5.13)$$

Представляя, как и выше, функцию распределения в виде (5.4), получим уравнения для φ_v

$$\left(\frac{d}{dt} - \frac{1}{\varepsilon_3} \sum_{v_3}^{(3)} \right) f_v^{(0)} = \frac{1}{\varepsilon_1} \sum_{v_1}^{(1)} J^{(1)} + \frac{1}{\varepsilon_2} \sum_{v_2}^{(2)} J^{(2)} \quad (5.14)$$

где приняты те же обозначения, что и в (5.5). Следует, однако, иметь в виду, что теперь φ_v и φ_n относятся к одному состоянию v_3 , а φ_μ и φ_l в общем случае к другому состоянию v_3 , так как $\sum_{v_1}^{(1)}$ и $\sum_{v_2}^{(2)}$ по предположению не включают переходов v_3 -энергии в другие виды возбуждений.

Отсюда следует, что $\varphi_v = \alpha_{v_3}$, где α_{v_3} — любая константа, зависящая от v_3 и макроскопических параметров потока, есть решение однородного уравнения. Поэтому в рассматриваемом случае имеется не пять собственных функций, как в предыдущем случае, а $(N_{v_3} + 4)$ функций $\psi_i = \alpha_{v_3}$, $\xi_i^{v_3}$, $m\xi_i^{v_2}/2 + E^{v_2}$; N_{v_3} — число v_3 -состояний.

Левую часть уравнения (5.14) после исключения частных производных по t от n , u_i и T при помощи уравнений Эйлера (4.2) и производных от n^{v_3} при помощи уравнений (4.3), в которых v , μ , k и l нужно заменить на v_3 , μ_3 , k_3 и l_3 (по этому поводу см. § 4), можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{df_v^{(0)}}{dt} - \frac{1}{m} \sum_{v_3}^{(3)} (f_v^{(0)}) &= f_v^{(0)} \left\{ \left(\frac{m}{2kT} c^{v_2} - \frac{5}{2} + \frac{E^{v_2} - \varepsilon_2^{(0)}(T)}{kT} \right) \frac{\partial \ln T}{\partial x_r} c_r^{v_3} + \right. \\ &+ \frac{m}{kT} \left(c_i^{v_3} c_r^{v_3} - \frac{1}{3} \delta_{ir} c^{v_2} \right) \frac{\partial u_i}{\partial x_r} + \left[\frac{1}{3} \frac{m}{kT} c^{v_2} - 1 - \right. \\ &- k \left(\frac{m}{2kT} c^{v_2} - \frac{3}{2} + \frac{E^{v_2} - \varepsilon_2^{(0)}(T)}{kT} \right) \left(\frac{3}{2} k + \frac{d\varepsilon_2^{(0)}}{dT} \right)^{-1} \left. \right] \frac{\partial u_r}{\partial x_r} + \\ &+ c_r^{v_3} \frac{\partial \ln n^{v_3}/n}{\partial x_r} + \frac{1}{n^{v_3}} \sum_{v_3}^{(3)} (a) - \\ &- \left. \left(\frac{m}{2kT} c^{v_2} - \frac{3}{2} + \frac{E^{v_2} - \varepsilon_2^{(0)}}{kT} \right) \sum_{v_3} E^{v_2} \sum_{v_3}^{(3)} (a) \left[nT \left(\frac{3}{2} k + \frac{d\varepsilon_2^{(0)}}{dt} \right) \right]^{-1} \right\} - \sum_{v_3}^{(3)} (f_v^{(0)}) \end{aligned} \quad (5.15)$$

Здесь для сокращения письма символом $\sum_{v_3}^{(3)}(a)$ обозначена сумма, стоящая в правой части уравнения типа (4.3) для n^{v_3} (см. § 4); а символом $\sum_{v_3}^{(3)}(f^0)$ обозначена $\sum_{v_3}^{(3)}$ в уравнении (1.1), в которую вместо f_v подставлены $f_v^{(0)}$.

В уравнениях (4.2) внутренняя энергия определяется уравнением (4.9). Вид левой части (5.14) уравнения позволяет представить решение этого уравнения в форме

$$\begin{aligned} \Phi_{\nu} = & -A^{\nu} \frac{\partial \ln T}{\partial x_k} c_k^{\nu} - \left(c_k^{\nu} c_l^{\nu} - \frac{1}{3} \delta_{kl} c^{\nu 2} \right) \frac{\partial u_l}{\partial x_k} - D^{\nu} \frac{\partial u_l}{\partial x_l} + \\ & + \sum_{\nu} F_{\nu}^{\nu} \frac{\partial \ln n^{\nu 2} / \bar{n}}{\partial x_k} c_k^{\nu} + G^{\nu} + \alpha_{\nu 3} + \beta_k c_k^{\nu} + \gamma \left(\frac{mc^{\nu 2}}{2} + E^{\nu} \right) \end{aligned} \quad (5.16)$$

Функции A , B , D , F и G зависят от T , уравни энергии, состава смеси ν_3 -газов, т. е. от всех $n^{\nu 3}$ и скорости молекул c^{ν} . Величины α , β и γ от скорости c^{ν} не зависят. Постоянные интегрирования $\alpha_{\nu 3}$, β_k и γ можно определить, наложив условия

$$\sum_{\nu} \int f_{\nu}^{(0)} \Phi_{\nu} d\xi^{\nu} = 0, \quad \sum_{\nu} \int \xi^{\nu} f_{\nu}^{(0)} \Phi_{\nu} d\xi^{\nu} = 0, \quad \sum_{\nu} \int \left(\frac{mc^{\nu 2}}{2} + E^{\nu} \right) f_{\nu}^{(0)} \Phi_{\nu} d\xi^{\nu} = 0$$

Тогда

$$\begin{aligned} \sum_{\nu} \int f_{\nu} d\xi^{\nu} &= \sum_{\nu} \int f_{\nu}^{(0)} d\xi^{\nu} = n^{\nu 3}, \quad \sum_{\nu} \int \xi^{\nu} f_{\nu} d\xi^{\nu} = \sum_{\nu} \int \xi^{\nu} f_{\nu}^{(0)} d\xi^{\nu} = nu \\ \sum_{\nu} \int \left(\frac{mc^{\nu 2}}{2} + E^{\nu} \right) f_{\nu} d\xi^{\nu} &= \sum_{\nu} \int \left(\frac{mc^{\nu 2}}{2} + E^{\nu} \right) f_{\nu}^{(0)} d\xi^{\nu} = \\ &= n \left(\frac{3}{2} kT + \varepsilon_2^{(0)}(T) + \frac{1}{n} \sum_{\nu} E^{\nu} n^{\nu 3} \right) \end{aligned}$$

Поэтому общие уравнения сохранения (1.5) — (1.7) не изменят своего вида, изменяются лишь выражения для P_{ij} и q_i . По сравнению с предыдущим случаем, в выражение для потока тепла войдет еще член, обусловленный диффузией ν_3 -компонент газа, пропорциональный

$$\sum_{\nu} \frac{\partial}{\partial x_k} \ln \frac{n^{\nu 3}}{n}$$

и в выражение для диагональных компонент тензора напряжений — член, не содержащий градиентов от скоростей (этот член появляется, так как в общем случае $G^{\nu} \neq 0$). При приближении к равновесию этот член стремится к нулю. Заметить, что входящая в получаемые макроскопические уравнения величина T , как и выше, не равна температуре, определяемой формулой (1.10). Но система (1.5) — (1.7) не замкнута, так как, кроме макроскопических переменных n , u_i и T , в эти уравнения входит еще N_3 неизвестных $n^{\nu 3}$.

Для вывода уравнений для $n^{\nu 3}$ проинтегрируем (1.1) по ξ^{ν} и просуммируем по всем ν_2 , принадлежащим к данному ν_3 -состоянию; имеем

$$\frac{\partial n^{\nu 3}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_r} \sum_{\nu_2} n^{\nu} u_r^{\nu} = \sum_{\nu_2} \int \Sigma_{\nu}^{(3)} d\xi^{\nu} \quad (5.17)$$

Суммы $\Sigma_{\nu}^{(1)}$ и $\Sigma_{\nu}^{(2)}$ выпадают, так как в результате обмена поступательной и ν_2 -энергией число молекул, находящихся в ν_3 -состоянии, не меняется. Преобразуем сумму, стоящую в левой части уравнения

$$\sum_{\nu_2} n^{\nu} u_r^{\nu} = \sum_{\nu_2} \int \xi_r^{\nu} f_{\nu} d\xi^{\nu} = \sum_{\nu_2} \left(\int c_r^{\nu} f_{\nu} d\xi^{\nu} + u_r \int f_{\nu} d\xi^{\nu} \right) = \sum_{\nu_2} \int c_r^{\nu} f_{\nu}^{(0)} \Phi_{\nu} d\xi^{\nu} + u_r n^{\nu 3}$$

Подставляя сюда Φ_{ν} , согласно (5.16), найдем

$$\sum_{\nu_2} n^{\nu} u_r^{\nu} = u_r n^{\nu 3} + L^{\nu 3} \frac{\partial T}{\partial x_r} + \sum_{\nu_2} M^{\nu 3} \frac{\partial}{\partial x_{\nu}} \left(\frac{n^{\nu 3}}{n} \right) \quad (5.19)$$

где L^{ν_3} и M^{ν_3} зависят от T , уровней энергии и локального состава смеси ν_3 -газов. Правую часть уравнения (5.17) можно записать в виде

$$\begin{aligned} & \sum_{\nu_2 \mu, k l}^{(3)} \int (f_k f_l - f_\mu f_\nu) P_{\nu \mu}^{kl} g_{\nu \mu} d\xi^k d\xi^l d\xi^\mu d\xi^\nu = \\ = & \sum_{\nu_2 \mu, k l}^{(3)} \int [f_k^{(0)} f_l^{(0)} (1 + \Phi_k + \Phi_l) - f_\nu^{(0)} f_\mu^{(0)} (1 + \Phi_\nu + \Phi_\mu)] P_{\nu \mu}^{kl} g_{\nu \mu} d\xi^k d\xi^l d\xi^\mu d\xi^\nu = \\ & = \sum_{\nu_2 \mu, k l}^{(3)} \left[n^{k_2} n^{l_2} \left(b_{kl}^{\nu \mu} + d_{kl}^{\nu \mu} \frac{\partial u_r}{\partial x_r} \right) \exp \left(-\frac{E^{k_2} + E^{l_2}}{kT} \right) - \right. \\ & \quad \left. - n^{\nu_2} n^{\mu_2} \left(b_{\nu \mu}^{kl} + d_{\nu \mu}^{kl} \frac{\partial u_r}{\partial x_r} \right) \exp \left(-\frac{E^{\nu_2} + E^{\mu_2}}{kT} \right) \right] \end{aligned}$$

При интегрировании учтено, что вероятности перехода не могут зависеть от ориентации и являются функцией относительной скорости сталкивающихся молекул. Коэффициенты $b_{kl}^{\nu \mu}$ отличны от соответствующих $a_{kl}^{\nu \mu}$ в (4.10), так как в них включен вклад функций G^ν . Суммируя в последнем выражении по ν_2 , окончательно получим систему полумаacroскопических уравнений для n^{ν_3}

$$\begin{aligned} & \frac{\partial n^{\nu_3}}{\partial t} + \frac{\partial u_r n^{\nu_3}}{\partial x_r} + \frac{\partial}{\partial x_r} \left[L_j^{\nu_3} \frac{\partial T}{\partial x_j} + \sum_{\nu_3} M_j^{\nu_3} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{n^{\nu_3}}{n} \right) \right] = \\ = & \sum_{\mu_3 k_3 l_3} \left[n^{k_3} n^{l_3} \left(b_{k_3 l_3}^{\nu_3 \mu_3} + d_{k_3 l_3}^{\nu_3 \mu_3} \frac{\partial u_r}{\partial x_r} \right) - n^{\nu_3} n^{\mu_3} \left(b_{\nu_3 \mu_3}^{k_3 l_3} + d_{\nu_3 \mu_3}^{k_3 l_3} \frac{\partial u_r}{\partial x_r} \right) \right] \quad (5.20) \end{aligned}$$

Эти уравнения замыкают систему (1.5)–(1.7) с указанными выше значениями ε , q_i и P_{ij} .

Дальнейшие упрощения системы уравнений (5.20) возможны при специальных предположениях о вероятностях перехода.

Если ν_3 -состояния характеризуют колебательные уровни, то, как указывалось выше, резонансные переходы колебательных квантов могут обладать большей вероятностью, чем переходы колебательной энергии в поступательную. При этом вероятности резонансных переходов могут быть как одного порядка с переходами поступательной, вращательной или других видов энергии, так и отличаться от них, но больше вероятностей перехода поступательной энергии в колебательную.

В этом случае, относя релаксационные переходы к ε_2 -переходам, функции распределения можно записать в виде (см. § 4)

$$\begin{aligned} f_\nu &= f_\nu^{(0)} (1 + \Phi_\nu) \quad (5.21) \\ f_\nu^{(0)} &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m}{2kT} c^{\nu 2} - \frac{E^{\nu_2}}{kT} - \frac{E^{\nu_3}}{kT} \right) \left(\sum_{\nu_3} \exp \frac{-E^{\nu_3}}{kT} \sum_{\nu_2} \exp \frac{-E^{\nu_2}}{kT} \right)^{-1} \end{aligned}$$

Правая часть уравнения (5.14) при этом содержит, кроме $\Sigma_\nu^{(1)}$ и $\Sigma_\nu^{(2)}$, еще сумму, учитывающую резонансные переходы. Левую часть этого уравнения можно записать в виде

$$\begin{aligned} & \frac{df_\nu^{(0)}}{dt} - \frac{1}{\varepsilon_3} \Sigma_\nu^{(3)} (f_\nu^{(0)}) = f_\nu^{(0)} \left\{ \left(\frac{m}{2kT} c^{\nu 2} - \frac{5}{2} + \frac{E^{\nu 2} - \varepsilon_2^{(0)}}{kT} \right) \frac{\partial \ln T}{\partial x_r} c_r^\nu + \right. \quad (5.22) \\ & + \frac{m}{kT} \left(c_i^\nu c_r^\nu - \frac{1}{3} \delta_{ir} c^{\nu 2} \right) \frac{\partial u_i}{\partial x_r} + \left[\frac{1}{3} \frac{m}{kT} c^{\nu 2} - 1 - k \left(\frac{m}{2kT} c^{\nu 2} - \frac{3}{2} + \frac{E^{\nu 2} - \varepsilon_2^{(0)}}{kT} \right) \right] \times \\ & \times \left(\frac{3}{2} k + \frac{d\varepsilon_1^{(0)}}{dt} \right)^{-1} \frac{\partial u_r}{\partial x_r} + \frac{E^{\nu_2} - \varepsilon_k^{(0)}}{kT k^2} \frac{\partial T_k}{\partial x_r} c_r^\nu + \left(\frac{E^{\nu_2} - \varepsilon_k^{(0)}}{kT k^2} \frac{dT_k}{d\varepsilon_k^{(0)}} - \right. \\ & \left. - \left(\frac{m}{2kT} c^{\nu 2} - \frac{3}{2} + \frac{E^{\nu 2} - \varepsilon_2^{(0)}}{kT} \right) \left[nT \left(\frac{3}{2} k + \frac{d\varepsilon_2^{(0)}}{dT} \right) \right]^{-1} \left[\sum_{\nu_3} E_{\nu_3} \Sigma^{(3)}(a) \right] \right\} - \Sigma_\nu^{(3)} (f_\nu^{(0)}) \end{aligned}$$

Здесь под выражением в квадратных скобках подразумевается правая часть уравнения (4.10) в которой все ν , μ , k и l нужно заменить на ν_3 , μ_3 , k_3 и l_3 . Это выражение является функцией.

Из (5.22) видно, что решение уравнения (5.14) с упомянутыми выше изменениями принципиально отличается от решения (5.16) лишь наличием члена, пропорционального $\partial T_k / \partial x_r$, и отсутствием члена, пропорционального $\partial n^{\nu_3} / \partial x_r$.

Число произвольных постоянных в решении в данном случае уменьшается, так как функции $\varphi_\nu = \alpha_{\nu_3}$ при произвольных α_3 не являются решением однородного уравнения, включающего релаксационные переходы. Решением будут $\varphi_\nu = \alpha \nu_3 = \sigma E^{\nu_3}$, так как при релаксационных переходах ν_3 -энергия сталкивающихся молекул сохраняется. Поэтому общее решение однородного уравнения имеет вид

$$\varphi_\nu = \alpha + \beta_k c k^\nu + \gamma (1/2 m c^{\nu_2} + E^\nu) + \sigma E^{\nu_3}$$

Наличие шести произвольных постоянных позволяет наложить на φ_ν шесть условий так, чтобы

$$\begin{aligned} \sum_\nu \int f_\nu d\xi^\nu &= \sum_\nu \int f_\nu^{(0)} d\xi^\nu = n \sum_\nu \int \xi^\nu f_\nu d\xi^\nu = \sum_\nu \int \xi^\nu f_\nu^{(0)} d\xi^\nu = n u \\ \sum_\nu \int \left(\frac{m c^{\nu_2}}{2} + E^\nu \right) f_\nu d\xi^\nu &= \sum_\nu \int \left(\frac{m c^{\nu_2}}{2} + E^\nu \right) f_\nu^{(0)} d\xi^\nu = n \left[\frac{3}{2} k T + \varepsilon_2^{(0)}(T) + \varepsilon_k^{(0)}(T_k) \right] \\ \sum_{\nu_3} E^{\nu_3} \sum_{\nu_2} \int f_\nu d\xi^\nu &= \sum_{\nu_3} E^{\nu_3} \sum_{\nu_2} \int f_\nu^{(0)} d\xi^\nu = n \varepsilon_k^{(0)}(T_k) \end{aligned}$$

где

$$\varepsilon_k^{(0)} = \sum_{\nu_3} E^{\nu_3} \exp \frac{-E^{\nu_3}}{k T_k} \left(\sum_{\nu_3} \exp \frac{-E^{\nu_3}}{k T_k} \right)^{-1}$$

Здесь, как и выше, температура T не равна средней поступательной энергии молекул. Очевидно, вид уравнений (1.5)–(1.7) останется прежним. Изменится лишь вид входящих в него величин P_{ij} , q и ε . Согласно только что поставленным условиям $\varepsilon = 3/2 k T + \varepsilon_2^{(0)}(T) + \varepsilon_k^{(0)}(T_k)$. В выражении для q , как упоминалось выше, войдет член, пропорциональный $\partial T_k / \partial x_r$. Выражение для тензора P_{ij} по форме останется тем же, что и в предыдущем случае.

Эта система не замкнута, так как в нее войдут две температуры T и T_k . Умножая уравнения (1.1) на E^{ν_3} , интегрируя по ξ^ν и складывая, подобно (5.20), получим

$$n \left(\frac{\partial}{\partial t} + u_r \frac{\partial}{\partial x_r} \right) \varepsilon_k^{(0)} + \frac{\partial}{\partial x_r} \left(L \frac{\partial T}{\partial x_r} + M \frac{\partial T_k}{\partial x_r} \right) = b + d \frac{\partial u_r}{\partial x_r} \quad (5.23)$$

где b и d зависят от n , T и T_k . Уравнение (5.23) вместе с уравнениями (1.5)–(1.7) составляет замкнутую систему для определения шести неизвестных n , u_r , T и T_k .

Выше приведен лишь вид уравнений гидродинамики для релаксирующего газа с учетом внутренних степеней свободы. Для нахождения входящих в эти уравнения коэффициентов необходима большая работа по определению вероятностей переходов и решению кинетических интегральных уравнений.

Поступила 10 XI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang Chang C. S., Uhlenbeck G. E. Transport Phenomena in Polyatomic Molecules. University of Michigan Publication, CM-661, 1951.
2. Гаришфельдер Дж., Кертис и Верд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. Изд. иностр. литер., 1961.
3. Самуйлов Е. В. К вопросу о влиянии внутренних степеней свободы частиц на коэффициенты переноса многокомпонентной смеси газов. Сб. «Физическая газодинамика». Изд-во АН СССР, 1959.
4. Жигулев В. Н. Об уравнениях физической газодинамики. Инж. ж., 1963, № 1.
5. Валландер С. В., Нагнибеда Е. А. Общая постановка задач об описании релаксационных процессов в газах с внутренними степенями свободы. Вестн. Ленингр. гос. ун-та, 1963, № 12, Матем. и мех., вып. 3.
6. Parker I. G. Rotational and Vibrational Relaxation in Diatomic Gases. Phys. of Fluids., 1959, № 4. (Русск. пер. в Сб. Гидродинамика и теплообмен при наличии химических реакций. Изд. иностр. литер., 1962).
7. Schwartz R. N., Slawsky Z. I., Herzfeld K. F. Chem. Phys., 1952, vol. 20, N 10, p. 1591–1599. (Русск. пер. в Сб. Гидродинамика и теплообмен при наличии химических реакций. Изд. иностр. литер., 1962).
8. Чепман С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. Изд. иностр. литер., 1960.