

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Неравновесная термодинамика и кинетическая теория разреженных газов

В.М. Жданов, В.И. Ролдугин

Обсуждается взаимосвязь между неравновесной термодинамикой и кинетической теорией разреженных газов. Феноменологические уравнения обобщенной неравновесной термодинамики построены с привлечением основных соотношений кинетической теории. В рамках принятого подхода развита неравновесная термодинамика многокомпонентной газовой смеси для моментного метода и барнеттовского приближения кинетической теории, построены граничные условия для слабо разреженных газов с учетом эффектов скольжения и скачков на межфазной поверхности, проанализированы процессы переноса в прерывных системах и рассмотрены задачи внешнего обтекания тел.

PACS numbers: 05.70.Ln

Содержание

1. Введение (407).
2. Обобщенная неравновесная термодинамика (409).
 - 2.1. Кинетическая теория и принцип Онзагера. 2.2. Разложение по тензорным полиномам. Уравнения моментов. 2.3. Уравнение баланса энтропии. 2.4. Обобщенная термодинамика необратимых процессов (ЕИТ). 2.5. Линейные соотношения переноса. Вклад пространственных производных от потоков. 2.6. Линеаризация вблизи локального равновесия. Производство энтропии. 2.7. Метод Чепмена – Энскога и неравновесная термодинамика. 2.8. О едином описании кинетических и гидродинамических процессов (метод Климонтовича).
3. Неравновесная термодинамика граничных условий (420).
 - 3.1. Общие замечания. 3.2. Микроскопические граничные условия. 3.3. Уравнения баланса на межфазной поверхности. 3.4. Феноменологический вывод макроскопических граничных условий (метод Вальдмана). 3.5. Кинетический вывод макроскопических граничных условий. 3.6. Граничные условия для тангенциальных потоков. Примеры течений. 3.7. Граничные условия для нормальных к поверхности потоков. 3.8. Граничные условия на поверхности раздела жидкость – пар.
4. Неравновесная термодинамика и кинетическая теория прерывных систем (429).
 - 4.1. Феноменологические соотношения. 4.2. Кинетические выражения для усредненных потоков в канале. 4.3. Теорема взаимности и соотношения симметрии.

5. Неравновесная термодинамика и задачи внешнего обтекания тел (433).

5.1. Общие замечания. 5.2. Неравновесная термодинамика движения частиц в неоднородном газе. 5.3. Учет произвольного распределения скорости газа.

6. Заключение (436).

Список литературы (437).

1. Введение

Неравновесная термодинамика (НТ) и кинетическая теория (КТ) — два тесно связанных подхода к описанию неравновесных процессов в реальных физических средах. Известно, что НТ, будучи феноменологической теорией, позволяет установить лишь общую структуру уравнений, описывающих неравновесные явления, а также некоторые взаимосвязи (соотношения симметрии) между кинетическими коэффициентами этих уравнений. Непосредственное вычисление кинетических коэффициентов, в основе которого лежит задание определенной модели взаимодействия частиц среды, относится уже к ведению КТ. Однако роль КТ этим не исчерпывается. Формулируя математический аппарат для расчета коэффициентов переноса и релаксации, КТ, развитая, например, для разреженных газов, позволяет установить границы применимости методов НТ в случае произвольных физических сред. Особенно наглядным объектом в этом отношении оказывается слабо разреженный газ, удовлетворяющий условию $l \ll L$ (l — средняя длина свободного пробега частиц, L — характерный размер задачи), для которого хорошо развитые методы решения кинетического уравнения Больцмана (метод Чепмена – Энскога [1], метод Грэда [2]) послужили базой для обоснования как классической формы НТ [3], так и различных ее обобщений [4–9].

Формальным ограничением для обобщения НТ долгое время служили работы [10, 11], где, с одной стороны,

В.М. Жданов. Московский инженерно-физический институт, 115409 Москва, Каширское шоссе 31, Россия
Тел. (095) 323-90-38

В.И. Ролдугин. Институт физической химии РАН, 117915 Москва, Ленинский просп. 31, Россия
Тел. (095) 955-46-47
E-mail: roldughin@lmm.phyche.msk.su

Статья поступила 19 июня 1997 г., после доработки 20 ноября 1997 г.

было продемонстрировано совпадение феноменологических выражений для потока энтропии и производства энтропии с кинетическими только на уровне первого (линейного) приближения теории Чепмена–Энскога (ЧЭ), а с другой, показано, что барнеттовские уравнения следующего приближения не совместимы с обычной формой соотношений симметрии Онзагера. Эти возражения относились, строго говоря, к классической формулировке НТ, в которой локальная энтропия системы зависит только от обычных термодинамических переменных: плотности, внутренней энергии (или температуры) и концентраций компонентов (в случае смеси).

Вместе с тем еще Грэдом на основе развитого им метода моментов [2, 12] была отмечена возможность применения методов НТ в более общей ситуации, когда неравновесное состояние газа (и неравновесная энтропия) определяются не только локальными значениями указанных термодинамических переменных, но и любым числом дополнительных переменных состояния (моментов функции распределения). Подобный же вывод следовал из работ [13, 14], основанных на решении линеаризованного уравнения Больцмана с помощью разложения функции распределения частиц по скоростям в ряд по системе собственных функций линеаризованного оператора столкновений [15, 16]. В последнем случае легко обосновывается объединение феноменологических картин Онзагера–Казимира [17, 18] и кинетического описания [19].

В работе [20] была, по-видимому, впервые выдвинута идея такого обобщения НТ (Ю. Каган), когда в число независимых термодинамических сил должны включаться не только члены, пропорциональные первым производным от термодинамических параметров и скорости (как в классической схеме НТ [3]), но и величины соответствующей тензорной размерности, пропорциональные производным от потоков или, что то же самое, вторым производным от исходных параметров. Этот вывод следовал, в частности, из анализа вклада вязкого переноса импульса в скорость диффузии смеси, который рассчитывался в [20] на основе 13-моментного приближения Грэда. Указанная идея была развита позднее в работах [21–27], где показана совместимость принципов НТ с результатами, полученными при использовании высших приближений метода ЧЭ на уровне линеаризованного барнеттовского приближения [22–26], а также линеаризованных уравнений моментов метода Грэда [7, 27]. При этом в выражении для производства энтропии, входящем в правую часть уравнения баланса энтропии, появляются дополнительные члены, содержащие производные по координатам выше первого порядка от основных термодинамических переменных и скорости. Соответственно расширяется и система феноменологических уравнений для потоков и сил [22–24, 26].

Начиная с работ [4, 6], независимое развитие получила так называемая обобщенная термодинамика необратимых процессов (ЕИТ)¹. Отправным пунктом для нее также послужили уравнения моментов Грэда [2], но в их нестационарном варианте. В обычных условиях из-за малости времени релаксации (среднего времени между столкновениями молекул) состояние газа быстро стремится к квазиравновесию. Однако возможны ситуации,

когда характерное время задачи сравнимо с временем релаксации, что и определяет специфическую область применимости ЕИТ. Вместе с тем основная идеология ЕИТ остается той же: выражения для энтропии, потока энтропии и производства энтропии обобщаются таким образом, чтобы включить дополнительные независимые переменные состояния, в качестве которых обычно берутся реальные физические потоки: поток тепла и тензор вязких напряжений [4, 7].

В последние годы в связи с развитием статистической теории открытых систем возник и развивается альтернативный подход в КТ, основанный на обобщенном кинетическом уравнении [28–30]. Наряду с обычным больцмановским интегралом столкновений в это уравнение вводится дополнительный диссипативный член, обусловленный перераспределением частиц в пространстве и отражающий факт перемешивания частиц в фазовом пространстве. На основе такого подхода записывается система газодинамических уравнений, при выводе которой формально не требуется использовать возмущения по числу Кнудсена, поскольку диссипативные члены в уравнениях возникают при использовании уже достаточно ограниченного класса функций распределения, изотропных по относительной скорости частиц (к ним относится и локальное максвелловское распределение). Специфический вид приобретают и выражения для потока и производства энтропии в таком газе. Мы кратко коснемся следствий такого подхода и сравним полученные при таком подходе результаты с данными классической теории в разделе 2.8.

Методы НТ нашли широкое применение и при исследовании процессов переноса в конкретных средах (газе, жидкости) при наличии ограничивающих их течение поверхностей раздела фаз. Это относится, в первую очередь, к так называемой НТ прерывных систем [3], где формулируются общие соотношения, описывающие перенос массы и тепла между двумя объемами, соединенными узкой капиллярной трубкой, пористой перегородкой или мембраной.

Кроме того, как было показано впервые Вальдманом [21, 31–33], методы НТ могут эффективно применяться и при анализе состояния газа вблизи поверхностей раздела фаз. И в том, и в другом случае подходы НТ и КТ тесно переплетаются между собой. Так, формулировка граничных условий на уровне функции распределения, а также использование кинетического выражения для энтропии, в котором учитывается конечность толщины слоя Кнудсена вблизи поверхности раздела фаз [34–36], позволяют определить пределы применимости введенных Вальдманом феноменологических представлений о граничном производстве энтропии и уравнениях баланса на межфазной границе. При этом в производстве энтропии появляется ряд новых членов, учитывающих локализованные в слое Кнудсена потоки массы и тепла, соответственно расширяется и система феноменологических уравнений, связывающих различные виды потоков и сопряженные им термодинамические силы [26, 34, 35].

Органичное сочетание методов НТ и результатов строгой КТ при исследовании течений разреженных газов позволяет не только объяснить, но и предсказать ряд новых физических эффектов. Полезно подчеркнуть при этом, что большинство эффектов не могут быть описаны с помощью часто используемых в элементарной КТ простых физически правдоподобных рассужде-

¹ Extended Irreversible Thermodynamics.

ний. Здесь уместно согласиться с замечанием Крамерса [37] об "... этих безупречных рассуждениях, которые привели к совершенно неправильным выводам в кинетической теории".

Известно, например, что барнеттовские вклады в гидродинамических уравнениях соответствуют, как правило, поправкам следующего (по сравнению с первым) порядка по числу Кнудсена ($Kn = l/L$). Достаточно неожиданным поэтому оказывается тот факт, что в выражении для теплового потока (в случае медленных течений газа) наряду с обычным членом, зависящим от градиента температуры, появляется член, пропорциональный градиенту давления, того же первого порядка величины, что и основной член. Еще более любопытным следствием учета барнеттовских вкладов является перепределение постоянной бародиффузии в выражении для диффузионного потока, которая становится существенно кинетической величиной [20]. Заметим, что эти результаты органично входят в схему обобщенной НТ, рассматриваемой в настоящем обзоре.

Широкие возможности описания новых эффектов открываются при рассмотрении граничных явлений в разреженных газах. Давно известно, что учет явлений вязкого, теплового и диффузионного скольжения, а также скачка температуры на границе газа и твердой стенки приводит к эффектам первого порядка по числу Кнудсена [34, 36]. Развитие НТ граничных условий в сочетании с кинетическими методами решения граничных задач позволяет дать последовательное объяснение ряду явлений, возникающих при течении газов в каналах и внешнем обтекании тел. Любопытно, например, что именно учет барнеттовских вкладов и граничных поправок скольжения позволяет получить корректные результаты, описывающие так называемую термическую транспирацию газа в канале и перекрестный ей термомеханический эффект как в первом, так и следующем порядке по числу Кнудсена (учет эффекта скольжения второго порядка). То же самое относится и к таким перекрестным явлениям, как диффузионное скольжение и бародиффузия газовой смеси в канале.

Обобщенные системы феноменологических уравнений, вытекающие из выражения для граничного производства энтропии, приводят к выявлению ряда необычных эффектов, например к выводу о существовании неравновесного поверхностного натяжения на непроницаемой границе газ–твердое тело или к объяснению обращенного профиля температуры в паровой фазе между двумя жидкими поверхностями. Важную роль в описании новых явлений играют соотношения взаимности Онзагера, именно их использование позволило, в частности, предсказать эффекты тепловой и диффузионной поляризации тел, обтекаемых однородным газом, которые оказываются перекрестными по отношению к известным явлениям термо- и диффузиофореза.

К сожалению, ограниченность рамок обзора не позволила включить в него описание целого класса явлений, анализ которых также тесно связан с одновременным использованием методов НТ и КТ. Речь идет об экспериментально наблюдаемых эффектах (термомагнитном вращении цилиндра в неоднородно нагретом газе — эффекте Скотта, вязкомагнитном тепловом и диффузионном потоках в плоском канале, термомагнитном крипе и термомагнитной разности давлений) для молекулярных газов в магнитном поле.

Теоретическое описание этих эффектов, подобно упомянутому выше, требует, как правило, одновременного учета как барнеттовских вкладов, так и граничных поправок. Специально интересующихся этим вопросом читателей можно отослать к недавно вышедшей в свет монографии [38].

Приведенных примеров, по-видимому, достаточно, чтобы подчеркнуть важность проблемы обобщения НТ и ее применения вместе с КТ для решения конкретных задач. Современному состоянию этой проблемы и посвящен настоящий обзор. При этом кинетический аспект теории основывается на использовании линеаризованного кинетического уравнения Больцмана, что оставляет в стороне некоторые нелинейные явления [39, 40], но оказывается достаточным для описания весьма широкого круга явлений. Известно, что результаты, полученные на основе такого подхода, находят применение не только в случае разреженных газов, но и при описании кинетики электронов и ионов в плазме, электронов и фононов в твердом теле. Все это расширяет возможности использования методов НТ применительно к различным физическим средам. Заметим, что мы лишь в малой степени касаемся здесь проблем ЕИТ и не рассматриваем попыток нелинейных обобщений НТ. Интересующую информацию по этим вопросам читатель может найти в обзорах и книгах [5, 7–9].

2. Обобщенная неравновесная термодинамика

2.1. Кинетическая теория и принцип Онзагера

Напомним некоторые положения НТ в формулировке Онзагера [17]. Как известно, принцип Онзагера постулирует линейную релаксацию средних значений экстенсивных термодинамических переменных к их равновесным значениям. Если обозначить отклонения этих величин от их равновесных значений a_i (назовем их переменными состояниями), то поведение a_i во времени описывается линейными феноменологическими уравнениями [3]

$$\frac{da_i}{dt} = \sum_k L_{ik} X_k, \quad (2.1)$$

где $J_i = da_i/dt$ — средний термодинамический поток, X_i — термодинамическая сила, а кинетические коэффициенты L_{ik} удовлетворяют соотношениям взаимности Онзагера ($L_{ik} = L_{ki}$).

Для случая малых отклонений системы от равновесия выражение для отклонения ΔS энтропии от ее равновесного значения можно представить в виде квадратичной формы по переменным состояниям

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_k g_{ik} a_i a_k, \quad (2.2)$$

где g_{ik} — положительно полуопределенная матрица вторых производных. При этом соотношения взаимности Онзагера имеют место, если термодинамические силы определены соотношением [3]

$$X_i = \frac{\partial \Delta S}{\partial a_i} = - \sum_k g_{ik} a_k. \quad (2.3)$$

На самом деле при записи (2.1)–(2.3) не учитывается то обстоятельство, что переменные состояния могут быть

как четными, так и нечетными функциями скоростей частиц. В этом случае необходимо ввести два типа переменных состояния a_i и b_i , и обобщенный принцип Онзагера формулируется в виде [3]

$$\begin{aligned}\frac{da_i}{dt} &= \sum_k L_{ik}^{aa} X_k + \sum_k L_{ik}^{ab} Y_k, \\ \frac{db_i}{dt} &= \sum_k L_{ik}^{ba} X_k + \sum_k L_{ik}^{bb} Y_k.\end{aligned}\quad (2.4)$$

(Соответствующие обобщенные выражения для ΔS и термодинамических сил X_i и Y_i вводятся очевидным образом [3].)

Соотношения взаимности Онзагера–Казимира [17, 18] записываются при этом в форме

$$L_{ik}^{aa} = L_{ki}^{aa}, \quad L_{ik}^{bb} = L_{ki}^{bb}, \quad L_{ik}^{ab} = -L_{ki}^{ba}, \quad (2.5)$$

т.е. перекрестные коэффициенты являются взаимно антисимметричными.

Заметим, что производная по времени от энтропии (2.2) (производство энтропии) может быть представлена в виде

$$\frac{d\Delta S}{dt} = - \sum_i \sum_k g_{ik} a_k \frac{da_i}{dt} = \sum_i J_i X_i, \quad (2.6)$$

т.е. описывается билинейным выражением относительно потоков и термодинамических сил, входящих в феноменологические уравнения, для которых справедливы соотношения Онзагера (обобщение на случай двух типов переменных очевидно).

Таким образом, вычисление производства энтропии дает рецепт правильного выбора потоков и сопряженных им термодинамических сил. С учетом (2.1) соотношение (2.6) можно переписать в виде

$$\frac{d\Delta S}{dt} = \sum_i \sum_k L_{ik} X_i X_k \geq 0, \quad (2.7)$$

где последнее неравенство представляет собой фактически формулировку второго начала термодинамики для изолированной системы. При этом L — положительно определенная матрица.

Обратимся теперь к кинетическому рассмотрению. Будем предполагать, что состояние разреженного газа (для простоты считаем его одноатомным) слабо отклоняется от равновесного, так что его можно описывать с помощью функции распределения

$$f = f_0(1 + \phi), \quad f_0 = n_0 \left(\frac{\beta_0}{\pi} \right)^{3/2} \exp(-\beta_0 v^2), \quad (2.8)$$

где f_0 — абсолютное максвелловское распределение молекул по скоростям, ϕ — малая добавка ($|\phi| \ll 1$). При этом $\beta_0 = m/2kT_0$, а плотность n_0 и температура T_0 предполагаются постоянными. Поправка $\phi(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t)$ удовлетворяет линеаризованному кинетическому уравнению Больцмана, которое в отсутствии внешних сил записывается в виде [39, 40]

$$\begin{aligned}\frac{\partial \phi}{\partial t} + (\mathbf{v} \nabla_r) \phi &= L(\phi), \\ L(\phi) &= \int (\phi' + \phi'_1 - \phi - \phi_1) f_{01} g \sigma(g, \Omega) d\Omega d\mathbf{v}_1.\end{aligned}\quad (2.9)$$

Полезно ввести определение скалярного произведения функций в гильбертовом пространстве:

$$(g, h) = \frac{1}{n_0} \int f_0(\mathbf{v}) g(\mathbf{v}) h(\mathbf{v}) d\mathbf{v}. \quad (2.10)$$

Легко показать, что для линеаризованного оператора столкновений L справедливо соотношение симметрии [40]

$$(\psi, L\phi) = (L\psi, \phi), \quad (2.11)$$

которое тесно связано с симметрией ядра оператора столкновений $K(\mathbf{v}, \mathbf{v}')$. Последнее определяется таким образом, что [13]

$$- \int K(\mathbf{v}, \mathbf{v}') f_0(\mathbf{v}') \phi(\mathbf{v}') d\mathbf{v}' = L(\phi). \quad (2.12)$$

Другое известное свойство оператора L выражается условием [39, 40]

$$(\phi, L\phi) \leq 0. \quad (2.13)$$

Равенство в этом соотношении обеспечивается, когда ϕ является инвариантом столкновений. При этом инварианты столкновений (масса, импульс, энергия частиц) или их линейные комбинации оказываются собственными функциями оператора столкновений L , соответствующими собственному значению $\lambda = 0$, остальные собственные значения, если они существуют, должны быть в силу (2.13) отрицательными.

Как известно, энтропия слабо неравновесного газа определяется выражением [41]

$$S(t) = \int s(r, t) d\mathbf{r} = -k \iint f \ln(f) d\mathbf{v} d\mathbf{r} + NK, \quad (2.14)$$

где K — константа, N — число частиц в системе.

Поскольку энтропия максимальна в состоянии равновесия, отклонение энтропии от равновесного значения S_0 с точностью до членов второго порядка по ϕ может быть представлено в виде (линейные по ϕ члены исчезают)

$$\Delta S = S(t) - S_0 = -\frac{k}{2} \iint a^2 d\mathbf{v} d\mathbf{r}, \quad (2.15)$$

где $a = f_0^{1/2} \phi$.

Величину $a(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t)$ (или ϕ) можно формально рассматривать как обобщенную переменную состояния, характеризующую отклонение функции распределения от равновесной. Поскольку этот параметр является некоторым полем в пространстве скоростей, требуется определенная модификация обычных соотношений Онзагера, которая, впрочем, достаточно очевидна. Заметим, что сопряженная возмущению a величина ("термодинамическая сила") определена как

$$x = \frac{\delta \Delta S}{\delta a} = -ka. \quad (2.16)$$

Представим ϕ в виде суммы четной (ϕ_a) и нечетной (ϕ_b) функций относительно скорости частиц. Тогда

$$\Delta S = -\frac{k}{2} \left(\iint \phi_a^2 f_0 d\mathbf{v} d\mathbf{r} + \iint \phi_b^2 f_0 d\mathbf{v} d\mathbf{r} \right),$$

а термодинамические силы, сопряженные a_a и a_b , есть

$$x_a = -ka_a, \quad x_b = -ka_b. \quad (2.17)$$

В соответствии со схемой Онзагера – Казимира [3, 19] мы можем тогда записать

$$\begin{aligned} \frac{\partial a_a}{\partial t} &= -k(L^{aa}a_a + L^{ab}a_b), \\ \frac{\partial a_b}{\partial t} &= -k(L^{ba}a_a + L^{bb}a_b), \end{aligned} \quad (2.18)$$

где операторы L^{aa} и L^{bb} должны быть симметричными, а L^{ab} и L^{ba} — взаимно антисимметричными.

Собственно НТ не дает никакой информации о структуре линейных операторов L . В случае разреженного газа их вид легко устанавливается, если использовать линейризованное кинетическое уравнение (2.9) и определение (2.12). В результате

$$\begin{aligned} L^{aa}a_a &= \iint \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') K(\mathbf{v}, \mathbf{v}') f_0(\mathbf{v}') a_a(\mathbf{v}', \mathbf{r}') d\mathbf{v}' d\mathbf{r}', \\ L^{bb}a_b &= \iint \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') K(\mathbf{v}', \mathbf{v}) f_0(\mathbf{v}) a_b(\mathbf{v}, \mathbf{r}) d\mathbf{v} d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Для перекрестных операторов L^{ab} и L^{ba} имеем

$$\begin{aligned} L^{ab}a_b &= \iint (\mathbf{v} \nabla_r) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}') a_b(\mathbf{v}', \mathbf{r}') d\mathbf{r}' d\mathbf{v}', \\ L^{ba}a_a &= \iint (\mathbf{v}' \nabla_{r'}) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \delta(\mathbf{v}' - \mathbf{v}) a_a(\mathbf{v}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{v}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Симметрия каждого из операторов L^{aa} и L^{bb} непосредственно следует из симметрии ядра оператора столкновений $K(\mathbf{v}, \mathbf{v}')$. Операторы L^{ab} и L^{ba} взаимно антисимметричны, поскольку антисимметричны их ядра

$$\mathbf{v}' \nabla_{r'} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \delta(\mathbf{v}' - \mathbf{v}) = -\mathbf{v} \nabla_r \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}').$$

Последнее следует из правила дифференцирования δ -функции: $\nabla_{r'} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) = -\nabla_r \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, при этом δ -функция, зависящая от скоростей, коммутирует с дифференциальным оператором.

Полученные результаты объединяют феноменологическую картину Онзагера и кинетическое описание, основанное на линейризованном уравнении Больцмана. Заметим, что это объединение никак не связано с введением какого-либо параметра возмущений, а предполагает лишь малость отклонения состояния газа от равновесия ($|\phi| \ll 1$).

2.2. Разложение по тензорным полиномам.

Уравнения моментов

Связь результатов, полученных при кинетическом рассмотрении, с выводами НТ становится более наглядной, если использовать разложение неравновесной поправки к функции распределения в ряд по системе ортогональных тензорных полиномов от скорости молекул

$$\phi = \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{a}^{(n)}(\mathbf{r}, t) \mathbf{P}^{(n)}(\mathbf{v}). \quad (2.21)$$

Из ортогональности полиномов $\mathbf{P}^{(n)}$ с весовой функцией f_0 следует, что

$$\mathbf{a}^{(n)} = \frac{1}{n_0} \int \mathbf{P}^{(n)} f_0 \psi d\mathbf{v} = (\mathbf{P}^{(n)}, \phi). \quad (2.22)$$

При этом полиномы нормированы условием $(\mathbf{P}^{(n)}, \mathbf{P}^{(n)}) = \delta_{nk} \Delta^{(n)}$, где $\Delta^{(n)}$ — единичный проекционный тензор соответствующего ранга [38] (для скалярных полиномов $\Delta^{(0)} = 1$).

Параметры $\mathbf{a}^{(n)}(r, t)$ играют роль переменных состояния, определяя неравновесное состояние системы. Для неравновесной энтропии $S(t)$ с помощью (2.14) и (2.21) получаем

$$S(t) = S_0 - \frac{k}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \int [\mathbf{a}^{(n)}]^2 d\mathbf{r}. \quad (2.23)$$

Сопряженными неравновесным параметрам $\mathbf{a}^{(n)}$ оказываются величины

$$\mathbf{b}^{(n)} = \frac{\delta \Delta S}{\delta \mathbf{a}^{(n)}} = -k \mathbf{a}^{(n)}, \quad (2.24)$$

и соответствующая система феноменологических уравнений принимает вид ($R^{nk} = -k L^{nk}$)

$$\frac{\partial \mathbf{a}^{(n)}}{\partial t} = \sum_k L^{nk} \mathbf{b}^{(k)} = - \sum_k R^{nk} \mathbf{a}^{(k)}. \quad (2.25)$$

Уравнения для коэффициентов $\mathbf{a}^{(n)}$ (уравнения моментов) могут быть получены с помощью кинетического уравнения (2.9) умножением последнего на $f_0 \mathbf{P}^{(n)}$ с последующим интегрированием по скоростям. В результате имеем

$$\frac{\partial \mathbf{a}^{(n)}}{\partial t} + \sum_k (\mathbf{P}^{(n)}, \mathbf{v} \mathbf{P}^{(k)}) \otimes \nabla_r \mathbf{a}^{(k)} = \sum_k (\mathbf{P}^{(n)}, L \mathbf{P}^{(k)}) \otimes \mathbf{a}^{(k)}, \quad (2.26)$$

где значок \otimes определяет скалярное произведение тензоров.

Сопоставление (2.25) и (2.26) дает

$$R^{nk} = (\mathbf{P}^{(n)}, \mathbf{v} \mathbf{P}^{(k)}) \otimes \nabla_r - (\mathbf{P}^{(n)}, L \mathbf{P}^{(k)}) \otimes, \quad (2.27)$$

откуда следует, что соотношения симметрии Онзагера – Казимира действительно выполняются: антисимметричность первого (потокowego) оператора в (2.27) определяется антисимметричностью дифференциального оператора ∇_r , а симметричность второго оператора (2.27) связана с соотношением взаимности (2.11) для линейризованного оператора столкновений.

Для получения более конкретных результатов с помощью уравнений моментов (2.26) необходимо определиться с выбором тензорных полиномов $\mathbf{P}^{(n)}$. В качестве последних можно использовать, например, тензорные полиномы Эрмита $\mathbf{H}^{(n)}(\mathbf{v})$, предложенные впервые Грэдом [2, 12]. Более удобной оказывается ортонормированная система собственных функций оператора $K(\mathbf{v}, \mathbf{v}')$, которые представляют собой просто свертки полиномов Эрмита [12]. В этом случае [13]

$$K(\mathbf{v}, \mathbf{v}') = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n \mathbf{P}^{(n)}(\mathbf{v}) \mathbf{P}^{(n)}(\mathbf{v}').$$

Такой выбор полиномов оказывается особенно полезным в частном случае "максвелловских молекул", потенциал взаимодействия которых $U = \alpha/r^4$. При этом

$$\sum_k (\mathbf{P}^{(n)}, L\mathbf{P}^{(k)}) \mathbf{a}^{(k)} = \lambda_n \mathbf{a}^{(n)}. \quad (2.28)$$

Собственные значения λ_n действительны и отрицательны, за исключением $\lambda_0 = 0$. Собственному значению $\lambda_0 = 0$, как уже отмечалось, соответствуют пять независимых собственных функций, которые являются сумматорными инвариантами столкновений.

В сферической системе координат собственные функции записываются в виде произведения радиальной функции от модуля скорости на сферическую функцию угловых переменных [15]. Их применение оказывается оправданным и в случае произвольного закона взаимодействия молекул [12, 15]. При этом вместо угловой части собственных функций удобно использовать тензорные сферические гармоники от скорости молекул [15]. В результате вместо разложения (2.21) возникает разложение в двойной ряд по полиномам $\mathbf{P}^{mn}(\mathbf{v})$ с двумя индексами

$$\phi = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \mathbf{a}^{mn}(\mathbf{r}, t) \mathbf{P}^{mn}(\mathbf{v}). \quad (2.29)$$

При этом $\mathbf{a}^{mn} = (\mathbf{P}^{mn}, \phi)$, а сами полиномы² имеют вид [15, 38]

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{mn}(\mathbf{W}) &= (-1)^n \left[\frac{2^{m+n} n! (2m+1)!!}{m! (2m+2n+1)!!} \right]^{1/2} \times \\ &\times S_{m+1/2}^{(n)}(W^2) \mathbf{R}^{(m)}(\mathbf{W}), \end{aligned} \quad (2.30)$$

где $\mathbf{W} = \beta_0^{1/2} \mathbf{v}$, а $S_{m+1/2}^{(n)}(W^2)$ — полиномы Сонина [1], $\mathbf{R}^{(m)}(\mathbf{W})$ — тензорные сферические гармоники. Первые несколько гармоник записываются как

$$\mathbf{R}^{(0)} = 1, \quad \mathbf{R}^{(1)} = \mathbf{W}, \quad \mathbf{R}^{(2)} = \overline{\mathbf{W}\mathbf{W}}, \quad \mathbf{R}^{(3)} = \overline{\mathbf{W}\mathbf{W}\mathbf{W}}, \quad (2.31)$$

где $\overline{aaa\dots}$ используется для обозначения неприводимости тензора, в частности

$$\begin{aligned} R_{ik}^{(2)} &= W_i W_k - \frac{1}{3} \delta_{ik} W^2, \\ R_{ikl}^{(3)} &= W_i W_k W_l - \frac{1}{5} W^2 (\delta_{ik} W_l + \delta_{il} W_k + \delta_{kl} W_i). \end{aligned}$$

Уравнения моментов принимают в этом случае вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{a}^{mn}}{\partial t} + \sum_{m'n'} (\mathbf{P}^{mn}, \mathbf{v} \mathbf{P}^{m'n'}) \otimes \nabla_r \mathbf{a}^{m'n'} &= \\ = \sum_{m'n'} (\mathbf{P}^{mn}, L\mathbf{P}^{m'n'}) \otimes \mathbf{a}^{m'n'}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Можно показать [38], что для симметричных неприводимых тензоров \mathbf{P}^{mn} потоковый член в левой части (2.32)

представляет собой линейную комбинацию производных по координатам от коэффициентов $m+1$ -й и $m-1$ -й тензорности.

Правые части (2.32) (кроме первых пяти, для которых они равны нулю) могут быть выражены через так называемые интегральные скобки A_{mnk} от полиномов \mathbf{P}^{mn} [38]. В результате уравнения (2.32) записываются в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{a}^{mn}}{\partial t} + \sum_{k=0}^{\infty} (\mathbf{A}_{mn}^{m+1,k} \nabla_r \mathbf{a}^{m+1,k} + \mathbf{B}_{mn}^{m-1,k} \overline{\nabla_r \mathbf{a}^{m-1,k}}) &= \\ = - \sum_k n_0 A_{mnk} \mathbf{a}^{mn}, \end{aligned} \quad (2.33)$$

где операторы \mathbf{A} и \mathbf{B} даются выражениями

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{mn}^{m+1,k} &= \frac{1}{2m+3} (\mathbf{P}^{mn} \otimes, \mathbf{v} \mathbf{P}^{m+1,k}), \\ \mathbf{B}_{mn}^{m-1,k} &= \frac{1}{2m+1} (\mathbf{P}^{mn} \otimes, \mathbf{v} \mathbf{P}^{m-1,k}). \end{aligned} \quad (2.34)$$

Первые пять полиномов \mathbf{P}^{mn} (два скалярных и один векторный), отвечающие собственному значению λ_0 , есть

$$P^{00} = 1, \quad \mathbf{P}^{10} = \mathbf{W}, \quad P^{01} = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} \left(W^2 - \frac{3}{2}\right). \quad (2.35)$$

Соответствующие им коэффициенты разложения определены через термодинамические (гидродинамические) переменные — локальную плотность n , скорость \mathbf{u} и температуру T :

$$\begin{aligned} a^{00} &= n_0^{-1} [n(\mathbf{r}, t) - n_0] = n_0^{-1} \Delta n(\mathbf{r}, t), \quad \mathbf{a}^{10} = \beta_0^{1/2} \mathbf{u}(\mathbf{r}, t), \\ a^{01} &= \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} T_0^{-1} [T(\mathbf{r}, t) - T_0] = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} T_0^{-1} \Delta T. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Уравнения (2.33) для этих коэффициентов с правой частью, обращаемой в нуль, есть обычные уравнения сохранения или уравнения гидродинамики:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} + \nabla n \mathbf{u} &= 0, \quad \rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla p + \nabla \pi = 0, \\ \frac{3}{2} \left(\frac{dp}{dt} + p \nabla \mathbf{u} \right) + P_{rs} \frac{\partial u_r}{\partial x_s} + \nabla \mathbf{q} &= 0, \end{aligned} \quad (2.37)$$

где $P_{rs} = p \delta_{rs} + \pi_{rs}$. При этом $\rho = mn$, $p = nkT$, $d/dt = \partial/\partial t + (\mathbf{u} \nabla)$, π — тензор вязких напряжений, \mathbf{q} — тепловой поток, определяемые выражениями

$$\pi = \rho(\mathbf{v}\mathbf{v}, \phi), \quad \mathbf{q} = \frac{\rho}{2} \left(\mathbf{v} \left(v^2 - \frac{5kT}{m} \right), \phi \right), \quad (2.38)$$

при этом $(\nabla \pi)_r = \partial \pi_{rs} / \partial x_s$.

Уравнения (2.33) для моментов более высокого порядка (с правой частью, не равной нулю) имеют релаксационный характер, что отчетливо проявляется, если рассмотреть однородное состояние газа. В этом случае

$$\frac{\partial \mathbf{a}^{mn}}{\partial t} = - \sum_k n_0 A_{mnk} \mathbf{a}^{mn}. \quad (2.39)$$

Как известно, интегральные скобки A_{mnk} для реальных потенциалов взаимодействия могут быть представлены

² Эти полиномы с точностью до нормировки совпадают с неприводимыми тензорными полиномами Эрмита $\mathbf{H}^{mn}(\mathbf{v})$, также используемыми в методе моментов Грэда [42].

в виде линейных комбинаций известных интегралов Чепмена – Каулинга Ω^L [1]. Другая удобная форма представления этих коэффициентов связана с введением эффективных сечений столкновений

$$\sigma \begin{pmatrix} m & n \\ m & k \end{pmatrix},$$

характеризующих тот или иной тип релаксации [38]. При этом

$$A_{mnk} = \langle v_r \rangle \sigma \begin{pmatrix} m & n \\ m & k \end{pmatrix}, \quad \langle v_r \rangle = 4 \left(\frac{kT_0}{\pi m} \right)^{1/2}. \quad (2.40)$$

Легко заметить, что $n_0 A_{mnk}$ имеет порядок величины характерной частоты столкновений в газе. Система (2.39) описывает тогда релаксацию переменных состояния \mathbf{a}^{mn} к нулю от их первоначальных значений с характерными временами порядка времени среднего свободного пробега частиц между столкновениями. Особенно простой вид имеют релаксационные уравнения для коэффициентов $\mathbf{a}^n(t)$ в случае "максвелловских молекул", поскольку при этом выполняется соотношение (2.28). Решение уравнений (2.26) для однородного состояния газа в этом случае есть

$$\mathbf{a}^n = \mathbf{a}^n(0) \exp(-|\lambda_n|t).$$

Если $\tau_n = |\lambda_n|^{-1} \ll \tau_L$ (τ_L — характерное время задачи), то переменные состояния достаточно быстро релаксируют к нулю.

2.3. Уравнение баланса энтропии

Как известно, на основе кинетического уравнения Больцмана можно получить уравнение баланса энтропии [3]

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla_r \mathbf{J}^s = \sigma, \quad (2.41)$$

где $s(r, t)$ — плотность энтропии, \mathbf{J}^s — плотность полного потока энтропии, σ — локальное производство энтропии за счет столкновений молекул в газе. Для линейаризованного кинетического уравнения (2.9) уравнение (2.41) нетрудно получить, если умножить (2.9) на $(-kf_0\phi)$ и проинтегрировать по скоростям. В этом случае (с точностью до констант)

$$s(r, t) = -\frac{kn_0}{2}(\phi, \phi), \quad \mathbf{J}^s = -\frac{kn_0}{2}(\phi, \mathbf{v}\phi), \quad (2.42)$$

$$\sigma = -kn_0(\phi, L\phi). \quad (2.43)$$

Из условия (2.13) при этом следует

$$\sigma \geq 0. \quad (2.44)$$

Подставляя в (2.42), (2.43) разложения для ϕ (2.29), имеем

$$s(r, t) = -\frac{kn_0}{2} \sum_{m,n} (\mathbf{a}^{mn})^2, \quad (2.45)$$

$$\mathbf{J}^s = -\frac{kn_0}{2} \sum_{mn} \sum_{m'n'} \mathbf{a}^{mn} (\mathbf{P}^{mn}, \mathbf{v} \mathbf{P}^{m'n'}) \mathbf{a}^{m'n'}, \quad (2.46)$$

$$\sigma = -kn_0 \sum_{mn} \sum_{m'n'} \mathbf{a}^{mn} (\mathbf{P}^{mn}, L \mathbf{P}^{m'n'}) \mathbf{a}^{m'n'}. \quad (2.47)$$

Заметим, что непосредственная линейаризация кинетического выражения для плотности энтропии $s(r, t) = -k \int f \ln f \, dv + nk$ приводит к результату [43]

$$s(r, t) = s_0 - \frac{\mu_0}{T_0}(n - n_0) + \frac{3}{2} \frac{1}{T_0}(p - p_0) - \frac{kn_0}{2}(\phi, \phi), \quad (2.48)$$

где μ_0 — химический потенциал (на одну частицу). Это выражение обеспечивает правильную нормировку для квадратичного члена (2.42), который входит в уравнение (2.41). Учет такой перенормировки приводит к уравнению баланса энтропии, в котором плотность потока энтропии \mathbf{J}^s должна быть также перенормирована. Мы вернемся к этому вопросу ниже, сейчас же заметим, что уравнение баланса энтропии в форме (2.41) соответствует локальной формулировке второго закона термодинамики. Для полной энтропии $S(t) = \int s(\mathbf{r}, t) \, d\mathbf{r}$ нормировка (2.48) не играет роли, поскольку $N = N_0$ и $T = T_0$ в силу сохранения полного числа частиц и энергии в замкнутой системе. Интегрируя уравнение (2.41) по объему, находим

$$\frac{dS}{dt} + \int_{\Omega} \mathbf{J}^s \, d\Omega = \int_V \sigma \, d\mathbf{r}, \quad (2.49)$$

где Ω — поверхность, окружающая выделенный объем V . Для изолированной системы (не обменивающейся с окружающей средой тепловой энергией и веществом) интеграл по поверхности в левой части обращается в нуль. Тогда, используя (2.23), имеем

$$\frac{dS}{dt} = \int \sum_{n=1}^{\infty} (-k\mathbf{a}^{(n)}) \frac{\partial \mathbf{a}^{(n)}}{\partial t} \, d\mathbf{r} = \int_V \sigma \, d\mathbf{r} \geq 0. \quad (2.50)$$

С учетом определения потоков $\partial \mathbf{a}^{(n)} / \partial t$ и сопряженных им термодинамических сил (2.24) соотношение (2.50) находится в соответствии с приводившимися выше феноменологическими соотношениями (2.6) и (2.7). Оно согласуется также с известным выводом теории Онзагера – Казимира о том, что антисимметричная часть матрицы R^{nk} (соответствующая в нашем случае потоковому оператору в (2.27)) не дает вклада в возрастание энтропии изолированной системы [19].

Вернемся теперь к локальному уравнению баланса энтропии. Дифференцируя соотношение (2.48) по времени, находим

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{\mu_0}{T_0} \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{3}{2} \frac{1}{T_0} \frac{\partial p}{\partial t} + \dots,$$

где мы опустили пока производную от квадратичного члена. С помощью уравнений сохранения (2.37) получаем

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x_l} \left[\frac{1}{T_0} \left(-\mu_0 n + \frac{3}{2} p \right) u_l + P_{rl} u_r + q_l \right] + \dots$$

Используя опять (2.48), имеем

$$\begin{aligned} \left(-\mu_0 n + \frac{3}{2} p \right) u_l &= \left[-\mu_0 n_0 + \frac{3}{2} p_0 + T_0(s - s_0) \right] u_l = \\ &= (T_0 s - p_0) u_l. \end{aligned}$$

В результате полное локальное уравнение баланса энтропии принимает обычный вид (2.41), но с перенормиро-

ванными выражениями для s и \mathbf{J}^s [43]:

$$s = s_0 - \frac{\mu_0}{T_0} (n - n_0) + \frac{3}{2} \frac{1}{T_0} (p - p_0) - \frac{kn_0}{2} \sum_{m,n} (\mathbf{a}^{mn})^2, \quad (2.51)$$

$$\begin{aligned} J_r^s = u_r s + \frac{1}{T_0} \pi_{rl} u_l + \frac{1}{T_0} q_r - \\ - \frac{kn_0}{2} \sum_{mn} \sum_{m'n'} \mathbf{a}^{mn} (\mathbf{P}^{mn}, v_r \mathbf{P}^{m'n'}) \mathbf{a}^{m'n'}. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Выражение для плотности производства энтропии σ сохраняет форму (2.43) или (2.47), но благодаря тому, что $(\phi, L\phi) = 0$ для пяти собственных функций (2.35), суммирование в выражении (2.47) не включает члены с коэффициентами a^{00} , a^{01} и \mathbf{a}^{10} . Можно исключить аналогичные пять членов и из суммирования по m и n в выражении для s , объединив их с первыми тремя членами. Вместе они образуют разложение в ряд Тейлора локально равновесной энтропии $s_{\text{eq}}(n, T)$ относительно абсолютного распределения с точностью до квадратичных членов включительно.

В результате выражение для неравновесной плотности энтропии можно представить в виде [43]

$$s = s_{\text{eq}}(n, T) - \frac{kn_0}{2} \sum_{mn} (\mathbf{a}^{mn})^2, \quad (2.53)$$

где суммирование содержит только члены, связанные с диссипативными потоками π_{rs} , q_r и т.п. Аналогичное выражение можно получить, если сразу использовать разложение функции распределения относительно локального, а не абсолютного распределения Максвелла (см. раздел 2.6).

2.4. Обобщенная термодинамика необратимых процессов (ЕИТ)

Из проведенного выше анализа следует, что для малых отклонений состояния газа от равновесия использование методов НТ справедливо для достаточно общей ситуации, когда неравновесное состояние газа (и неравновесная энтропия) определяется не только локальными значениями плотности, скорости и температуры газа (т.е. фактически первых пяти коэффициентов a^{00} , a^{01} и \mathbf{a}^{10}), но и бесконечным числом дополнительных переменных состояния $\mathbf{a}^{(n)}$ или \mathbf{a}^{mn} , удовлетворяющих системам моментных уравнений (2.26) или (2.33). Сокращение в описании состояния газа достигается соответствующим ограничением ряда в разложениях (2.21) или (2.29). Способы такого ограничения (например, обрыв ряда с помощью предположения, что $\mathbf{a}^n = 0$ при $n > k$ или интерполяция от n -го к $n+1$ -му порядку [39, 40]) должны, очевидно, удовлетворять основным требованиям НТ (выполнение соотношений Онзагера, положительность производства энтропии). Таким образом, методы НТ дают определенный рецепт для проверки корректности приближенных методов решения кинетического уравнения [44–46].

Наиболее характерным примером сокращенного описания может служить приближение 13 моментов Грэда [2], когда помимо a^{00} , a^{01} и \mathbf{a}^{10} в разложении (2.29) оставлены коэффициенты \mathbf{a}^{20} и \mathbf{a}^{11} . Соответствующие им полиномы записываются как

$$\mathbf{P}^{20}(\mathbf{W}) = \sqrt{2} \sqrt{\mathbf{W}\mathbf{W}}, \quad \mathbf{P}^{11}(\mathbf{W}) = \left(\frac{4}{5}\right)^{1/2} \mathbf{W} \left(W^2 - \frac{5}{2}\right). \quad (2.54)$$

Коэффициенты \mathbf{a}^{20} и \mathbf{a}^{11} линейно связаны с тензором вязких напряжений π и тепловым потоком \mathbf{q} :

$$\mathbf{a}^{20} = (2)^{-1/2} \frac{\pi}{p}, \quad \mathbf{a}^{11} = \left(\frac{4}{5}\right)^{1/2} \beta_0^{1/2} \frac{\mathbf{q}}{p}. \quad (2.55)$$

Таким образом, приближение 13 моментов соответствует представлению функции распределения с помощью конечной совокупности моментов, имеющих реальный физический смысл. Уравнения моментов (2.33) для \mathbf{a}^{20} и \mathbf{a}^{11} принимают в этом случае вид [12]

$$\begin{aligned} \frac{\partial \pi}{\partial t} + 2p \left(\nabla \mathbf{u} + \frac{2}{5} \frac{1}{p} \nabla \mathbf{q} \right) &= -\frac{1}{\tau_\eta} \pi, \\ \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} + \frac{5}{2} \frac{k}{m} p \left(\nabla T + \frac{2}{5} \frac{T}{p} \nabla p \right) &= -\frac{1}{\tau_\lambda} \mathbf{q}. \end{aligned} \quad (2.56)$$

Характерные времена столкновений τ_η и τ_λ выражаются через коэффициенты вязкости η и теплопроводности λ (вычисленные в первом приближении Чепмена–Каулинга³):

$$\begin{aligned} [\eta]_1 = p\tau_\eta &= \frac{kT}{\langle v_r \rangle \sigma \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}} = \frac{5}{8} \frac{kT}{\Omega^{(2,2)}}, \\ [\lambda]_1 = \frac{5}{2} \frac{k}{m} p\tau_\lambda &= \frac{5}{2} \frac{k}{m} \frac{kT}{\langle v_r \rangle \sigma \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}} = \frac{75}{32} \frac{k^2 T}{m\Omega^{(2,2)}}. \end{aligned} \quad (2.57)$$

Уравнения (2.56) могут быть получены и в рамках стандартного метода моментов Грэда, в котором используется разложение функции распределения относительно локального, а не абсолютного распределения Максвелла [12]. Как уже отмечалось во введении, их структура послужила для авторов работ [4–8] основой при формулировке нового направления в феноменологической теории неравновесных процессов (ЕИТ). Центральная идея ЕИТ заключается в том, что потоки π и \mathbf{q} являются независимыми переменными состояния наряду с обычными термодинамическими переменными и их учет дополняет выражения для энтропии, потока и производства энтропии новыми членами, а также изменяет вид соотношения Гиббса, используемого в классической НТ. Собственно, подобная идеология уже содержится в предыдущем обсуждении, из которого следует, что все указанные величины являются функциями произвольного числа независимых переменных состояния.

Одно из важных соображений в пользу уравнений (2.56) заключается в том, что если пренебречь в них членами порядка $\nabla \pi$ и $\nabla \mathbf{q}$, считая их величинами второго порядка малости (см. ниже), то использование их вместе с уравнениями сохранения (2.37) приводит к выводу о конечной скорости распространения возмущений температуры (тепловых сигналов) и вязких возмущений [7], что разрешает парадокс о бесконечной скорости распространения этих сигналов, вытекающей из обычных линейных

³ Имеется в виду порядок приближения при использовании разложений по полиномам Сонина [1].

соотношений классической НТ (закона Фурье и соотношения Навье–Стокса). Вообще говоря, область применимости ЕИТ связана больше с анализом ситуаций, в которых характерное время релаксации, отвечающее какому-либо диссипативному процессу в среде, оказывается сравнимым с характерным временем задачи. Известно, например, что использование уравнений 13 моментов приводит к несколько лучшему совпадению с экспериментом при анализе распространения ультразвуковых волн в газе в условиях, когда их частота становится сравнимой со средней частотой столкновений молекул [39]. Еще лучшее согласие обеспечивается при учете большего числа коэффициентов разложения (2.29) и соответствующих им линейризованных моментных уравнений, что было показано достаточно давно в известной работе Ван-Чанг и Уленбека [16].

Мы не будем здесь касаться других проблем, затрагиваемых ЕИТ (связанных, например, с анализом флуктуаций диссипативных потоков), отсылая читателя к имеющейся литературе [5–9].

2.5. Линейные соотношения переноса.

Вклад пространственных производных от потоков

Помимо описанного выше подхода, рассматриваемого в ЕИТ, существует еще один аспект проблемы обобщения НТ (связанный с использованием уравнений моментов), который впервые обсуждался в [20]. Характерные времена столкновений молекул в газе обычно малы ($\tau \sim 10^{-10}$ с при нормальных условиях). Это означает, что даже в пространственно неоднородной системе по истечении относительно короткого промежутка времени (порядка нескольких τ) в газе наступает квазиравновесие, приближенно описываемое уравнениями (2.33), в которых могут быть опущены производные по времени (это не относится, разумеется, к уравнениям для a^{00} , a^{10} и a^{01} , т.е. к системе (2.37)). В результате возникает система стационарных связанных уравнений, в каждое из которых входят производные по координате от момента более высокого порядка по отношению к порядку первого (ведущего) момента в правой части соответствующего уравнения. Если ограничиться в разложении конечным числом членов, то появляется возможность выразить любой момент более высокого порядка через совокупность моментов, оставленных в разложении, благодаря чему система уравнений становится замкнутой [12, 39].

Типичный пример такого подхода — использование рассмотренного выше приближения 13 моментов. Опущая в уравнениях (2.56) производные от потоков по времени, имеем⁴

$$\pi = -2\eta \left[\overline{\nabla \mathbf{u}} + \frac{2}{5} \frac{1}{p} \overline{\nabla \mathbf{q}} \right], \quad \mathbf{q} = -\lambda \left[\nabla T + \frac{2}{5} \frac{T}{p} \nabla \pi \right]. \quad (2.58)$$

Существенно, что соотношения (2.58) выходят за рамки стандартных линейных соотношений переноса, получаемых в обычном (небарнеттовском) приближении метода ЧЭ и используемых в классической НТ. Это отличие связано с появлением в них дополнительных членов,

пропорциональных производным от потока тепла и тензора вязких напряжений. Если, как обычно принято [1, 39], считать эти члены второго порядка малости по числу Кнудсена $\text{Kn} = l/L$ (l — средняя длина свободного пробега молекул, L — характерная длина задачи), можно воспользоваться итерационной процедурой. Подставим в члены с производными от потоков в (2.58) значения \mathbf{q} и π , получаемые в первом приближении при отбрасывании членов второго порядка малости [39]. В этом случае

$$\pi = -2\eta \overline{\nabla \mathbf{u}} + \frac{4}{5} \frac{\eta \lambda}{p} \overline{\nabla \nabla T}, \quad \mathbf{q} = -\lambda \nabla T + \frac{2}{5} \frac{\eta \lambda T}{p} \nabla^2 \mathbf{u}. \quad (2.59)$$

Представление (2.59) полностью соответствует, как известно, результатам линейризованного барнеттовского приближения метода ЧЭ [1].

Следует подчеркнуть, что соотношения (2.58) являются более общими, чем (2.59). Это легко проследить, например, в случае установившегося вязкого течения газа, когда из уравнения движения (2.37) следует $\nabla \pi = -\nabla p$. Выражение для \mathbf{q} (2.58) принимает в этом случае вид

$$\mathbf{q} = -\lambda \left[\nabla T - \frac{2}{5} \frac{T}{p} \nabla p \right], \quad (2.60)$$

откуда следует, что дополнительный член (перенос тепла за счет градиента давления, который возникает, например, в узких каналах-капиллярах) имеет тот же (первый) порядок малости, что и обычный член, описывающий перенос тепла за счет градиента температуры. Формально тот же результат следует из (2.59), поскольку $\eta \nabla^2 \mathbf{u} = \nabla p$. Напомним, однако, что выражение для \mathbf{q} (2.59) получено в предположении малости числа Кнудсена.

К еще более любопытным результатам приводит учет пространственных производных от потоков в случае газовой смеси [20]. При этом набор неравновесных параметров, соответствующих, например, приближению $12N+1$ моментов (N — число компонентов смеси) помимо обычных переменных (плотности числа частиц n_α , среднемаассовой скорости \mathbf{u} и температуры T) состоит из диффузионных потоков $\mathbf{J}_\alpha = \rho_\alpha \mathbf{w}_\alpha$, где $\mathbf{w}_\alpha = \mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u}$, $\rho_\alpha = m_\alpha n_\alpha$, парциальных тензоров вязких напряжений $\pi_{\alpha rs}$ и приведенных тепловых потоков $\mathbf{h}_\alpha = \mathbf{q}_\alpha - (5/2)p_\alpha \mathbf{w}_\alpha$, где α — индекс компонента. Решение стационарных линейризованных уравнений моментов с использованием итерационной процедуры по числу Кнудсена имеет в этом случае вид [20]

$$\begin{aligned} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{n_\alpha n_\beta k T}{n [D_{\alpha\beta}]_1} (\mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u}_\beta) = & - \left(\nabla p_\alpha - \frac{\rho_\alpha}{p} \nabla p \right) + \\ & + \left(\eta_\alpha - \frac{\rho_\alpha}{p} \eta \right) \nabla^2 \mathbf{u} + \sum_{\beta} \xi_{\alpha\beta} \left(\frac{\lambda_\alpha}{\rho_\alpha} - \frac{\lambda_\beta}{\rho_\beta} \right) \nabla T, \\ \pi = & -2\eta \overline{\nabla \mathbf{u}} + \frac{4}{5} \sum_{\alpha} \frac{\eta_\alpha \lambda_\alpha}{p_\alpha} \overline{\nabla \nabla T}, \\ \mathbf{q} = & \frac{5}{2} k T \sum_{\alpha} p_\alpha \mathbf{w}_\alpha = -\lambda \nabla T + T \sum_{\beta} \sum_{\alpha} \frac{\lambda_\alpha}{\rho_\alpha} \xi_{\alpha\beta} (\mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u}_\beta) + \\ & + \frac{2}{5} T \sum_{\alpha} \frac{\eta_\alpha \lambda_\alpha}{p_\alpha} \nabla^2 \mathbf{u}. \end{aligned} \quad (2.61)$$

⁴ Коэффициенты η и λ соответствуют первому приближению Чепмена–Каулинга, для простоты мы опускаем в дальнейшем обозначение $[\dots]_1$.

Здесь $[D_{\alpha\beta}]_1$ — коэффициент взаимной диффузии бинарной смеси α - и β -молекул (первое приближение Чепмена — Каулинга), η_α и λ_α — парциальные коэффициенты вязкости и теплопроводности [1], $\eta = \sum_\alpha \eta_\alpha$, $\lambda = \sum_\alpha \lambda_\alpha$ — те же коэффициенты для смеси, коэффициенты $\xi_{\alpha\beta}$ образуют линейные комбинации интегралов $\Omega_{\alpha\beta}^{lr}$ [1]. В выражениях (2.61) опущены некоторые члены, дающие малые поправки второго приближения к кинетическим коэффициентам [20].

Заметим, что для установившегося вязкого течения газа, когда $\eta \nabla^2 \mathbf{u} = \nabla p$, первые два члена справа в первом уравнении (2.61) приводятся к виду $-\nabla p_\alpha - (\eta_\alpha/\eta) \nabla p$. Учет производных от тензора вязких напряжений при вторых производных от скорости приводит, таким образом, к переопределению коэффициента бародиффузии (коэффициента при градиенте давления в выражении для диффузионного потока). Так, в случае бинарной смеси получаем

$$\mathbf{J}_{1D} = n y_1 y_2 (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) = -n [D_{12}]_1 (\nabla y_1 + [\alpha_p^v]_1 y_1 y_2 \nabla \ln p + [\alpha_T]_1 y_1 y_2 \nabla \ln T), \quad (2.62)$$

где $[\alpha_p^v]_1 = \eta^{-1} [(\eta_2/y_2) - (\eta_1/y_1)]$ — постоянная бародиффузии в вязком потоке [20], $[\alpha_T]_1$ — постоянная термодиффузии (первое не исчезающее приближение Чепмена — Каулинга [1]), $y_\alpha = n_\alpha/n$. Заметим, что в отличие от результата, даваемого классической НТ, и первого (небарнеттовского) приближения метода Чепмена — Энскога, $[\alpha_p^v]_1$ является существенно кинетической величиной, зависящей от характера взаимодействия молекул между собой [20].

Для потока тепла в бинарной смеси имеем

$$\mathbf{h} = \mathbf{q} - \frac{5}{2} p (y_1 \mathbf{w}_1 + y_2 \mathbf{w}_2) = -\lambda \nabla T + kT [\alpha_T]_1 \mathbf{J}_{1D} + \frac{2}{5} \sum_{\alpha=1}^2 \frac{\eta_\alpha \lambda_\alpha}{\eta p_\alpha} \nabla p. \quad (2.63)$$

После подстановки \mathbf{J}_{1D} (2.62) в правую часть (2.63) нетрудно убедиться, что коэффициенты при $\nabla \ln T$ и ∇y_1 в перекрестных членах выражений для \mathbf{J}_{1D} и \mathbf{h} удовлетворяют соотношениям взаимности Онзагера (что является хорошо известным результатом [3]). Вместе с тем система уравнений (2.62), (2.63) оказывается неполной, так как в ней отсутствуют дополнительные термодинамические потоки, пропорциональные градиенту давления. Как будет видно из дальнейшего, последовательный учет членов барнеттовского приближения приводит к появлению еще одного "нефизического" потока, включение которого в систему трех векторных уравнений обеспечивает выполнение всех необходимых соотношений симметрии (см. ниже).

2.6. Линеаризация вблизи локального равновесия.

Производство энтропии

Реализация традиционных методов кинетической теории газов (метода ЧЭ [1], метода Грэда [2]) связана обычно с разложением функции распределения относительно локального (а не абсолютного) распределения Максвелла. Такой подход в большей степени отвечает локальной формулировке законов самой НТ. Полезно рассмотреть следствия, вытекающие из применения метода моментов в этом случае.

Представим функцию распределения в виде

$$f = f^{(0)} (1 + \Phi), \quad f^{(0)} = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m}{2kT} c^2 \right), \quad (2.64)$$

где $\mathbf{c} = \mathbf{v} - \mathbf{u}$, а n , \mathbf{u} , T являются функциями \mathbf{r} и t . Линеаризованное кинетическое уравнение для Φ ($|\Phi| \ll 1$) в отсутствии внешних сил записывается в этом случае как

$$\frac{D\Phi}{Dt} + \frac{D \ln f^{(0)}}{Dt} = L\Phi, \quad (2.65)$$

где $D/Dt = \partial/\partial t + (\mathbf{v} \nabla)$.

Введем опять скалярное произведение вида (2.10), но уже с $f^{(0)}$ вместо f_0 :

$$[\Psi, \Phi] = \frac{1}{n} \int \Psi f^{(0)} \Phi d\mathbf{v}. \quad (2.66)$$

В силу определений локальной плотности, скорости и температуры имеем

$$[1, \Phi] = 0, \quad [\mathbf{v}, \Phi] = 0, \quad [v^2, \Phi] = 0. \quad (2.67)$$

Далее без большого ограничения общности будут рассматриваться лишь медленные течения газа, когда выполнено условие

$$|u| \ll \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2}. \quad (2.68)$$

Это позволяет, в частности, как и в предыдущем изложении, использовать в соответствующих уравнениях переменную \mathbf{v} вместо \mathbf{c} . Заметим, что если одновременно с (2.68) выполнены условия $\Delta n/n_0 \ll 1$, $\Delta T/T_0 \ll 1$, то $f^{(0)}$ можно приближенно записать в виде

$$f^{(0)} \cong f_0 \left[1 + \frac{\Delta n}{n_0} + \frac{m}{kT} \mathbf{v} \mathbf{u} + \left(\frac{mv^2}{2kT_0} - \frac{3}{2} \right) \frac{\Delta T}{T} \right]. \quad (2.69)$$

Такое представление очевидным образом соответствует учету первых членов (с коэффициентами a^{00} , a^{01} , \mathbf{a}^{10}) в разложении относительно абсолютного равновесия (2.29). В этом случае вследствие малости членов разложения можно считать практически совпадающими определения (Ψ, ϕ) и $[\Psi, \Phi]$.

Разложим поправку Φ в двойной ряд по полиномам $\mathbf{P}^{mn}(\mathbf{W})$, где $\mathbf{W} = (m/2kT)^{1/2} \mathbf{v}$. Формально такое разложение совпадает с (2.29), однако T в определении \mathbf{W} является в общем случае функцией \mathbf{r} и t . Кроме того, в силу условий (2.67) имеем $a^{00} = a^{01} = \mathbf{a}^{10} = 0$, т.е. разложение начинается с полиномов (2.54) и соответствующих им коэффициентов \mathbf{a}^{20} и \mathbf{a}^{11} .

Хотя уравнение баланса энтропии сохраняет свою форму (2.41), выражение для плотности энтропии $s(\mathbf{r}, t)$ содержит член s_{eq} , соответствующий локально-равновесному распределению и неявно зависящий от \mathbf{r} и t через плотность и температуру, так что

$$s(\mathbf{r}, t) = s_{\text{eq}}(n, T) - \frac{kn}{2} [\Phi, \Phi]. \quad (2.70)$$

Соответствующие выражения для плотности потока энтропии и производства энтропии записываются как

$$\mathbf{J}^s = \mathbf{u} s + \frac{\mathbf{q}}{T} - \frac{kn}{2} [\Phi, \mathbf{v} \Phi], \quad (2.71)$$

$$\sigma = -kn [\Phi, L\Phi]. \quad (2.72)$$

В частности, для приближения 13 моментов выражения для s и \mathbf{J}^s принимают вид [12]

$$s = s_{\text{eq}}(n, T) - \frac{1}{2pT} \pi \pi - \frac{2m}{5pkT^2} \mathbf{q} \mathbf{q},$$

$$\mathbf{J}_r^s = u_r s + \frac{q_r}{T} - \frac{2}{5pT} q_s \pi_{rs} \quad (2.73)$$

(выражение для производства энтропии обсудим ниже).

Любопытно, что плотность потока энтропии \mathbf{J}^s (2.73) наряду с обычными членами содержит вклад, который проявляется при одновременном наличии как напряжений π , так и теплового потока \mathbf{q} в газе, что было отмечено еще Грэдом [12]. Последний может играть, как мы увидим ниже, заметную роль в неравновесной термодинамике граничных условий.

Обратимся теперь к уравнениям моментов. С учетом обсуждавшегося выше быстрого установления квазиравновесия в газе ограничимся рассмотрением лишь стационарного состояния. Опуская в кинетическом уравнении (2.65) частные производные по времени, представим его в виде

$$(\mathbf{v} \nabla) \ln f^{(0)} + (\mathbf{v} \nabla) \Phi = L \Phi, \quad (2.74)$$

где

$$\nabla \ln f^{(0)} = \nabla \ln p + \left(\beta v^2 - \frac{5}{2} \right) \nabla \ln T + 2\beta (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{u}. \quad (2.75)$$

Умножая (2.74) слева и справа на $f^{(0)} \mathbf{P}^{mn}$ и интегрируя по скоростям, приходим к системе уравнений моментов вида

$$[\mathbf{P}^{mn}, (\mathbf{v} \nabla) \ln f^{(0)}] + \sum_{m'n'} [\mathbf{P}^{mn}, \mathbf{v} \mathbf{P}^{m'n'}] \nabla \mathbf{a}^{m'n'} =$$

$$= - \sum_k n A_{mnk} \mathbf{a}^{mk}. \quad (2.76)$$

Для первых пяти полиномов \mathbf{P}^{00} , \mathbf{P}^{10} и \mathbf{P}^{01} уравнения (2.76) (с правой частью, равной нулю) соответствуют уравнениям сохранения, которые в случае рассматриваемых установившихся медленных течений газа принимают вид

$$\nabla \mathbf{u} = 0, \quad \nabla p + \nabla \pi = 0, \quad \nabla \mathbf{q} = 0. \quad (2.77)$$

Вычислим локальное производство энтропии σ , подставляя в него разложение для Φ и заменяя интеграл столкновений левой частью (2.75). В результате имеем

$$T\sigma = -kT \sum_{mn} n \mathbf{a}^{mn} \left\{ [\mathbf{P}^{mn}, (\mathbf{v} \nabla) \ln f^{(0)}] + \right.$$

$$\left. + \sum_{m'n'} [\mathbf{P}^{mn}, \mathbf{v} \mathbf{P}^{m'n'}] \nabla \mathbf{a}^{m'n'} \right\}, \quad (2.78)$$

или с учетом (2.75) и (2.33)

$$T\sigma = -\frac{1}{T} \mathbf{q} \nabla T - \pi \otimes \nabla \mathbf{u} -$$

$$- p \sum_{mn} \mathbf{a}^{mn} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\mathbf{A}_{mn}^{m+1,k} \nabla \mathbf{a}^{m+1,k} + \mathbf{B}_{mn}^{m-1,k} \nabla \mathbf{a}^{m-1,k} \right). \quad (2.79)$$

Первые два члена в правой части (2.79) соответствуют обычному представлению производства энтропии в виде билинейной комбинации потоков \mathbf{q} и π и сопряженных им термодинамических сил, которые получаются в рамках классической схемы НТ для векторных и тензорных явлений [3]. Новым является то обстоятельство, что эти же потоки ($\mathbf{a}^{11} \sim \mathbf{q}$ и $\mathbf{a}^{20} \sim \pi$) фигурируют вместе с сопряженными для них дополнительными силами в следующих членах выражения (2.79).

Рассмотрим в качестве иллюстрации случай 20-моментного приближения, когда в разложении для Φ наряду с полиномами \mathbf{P}^{11} и \mathbf{P}^{20} учитывается тензорный полином третьего ранга $\mathbf{P}^{30} = (4/3)^{1/2} \overline{\mathbf{W}\mathbf{W}\mathbf{W}}$ с соответствующим ему коэффициентом \mathbf{a}^{30} . Последний связан с моментом функции распределения третьего порядка $\mathbf{S} = m \int \overline{\mathbf{v}\mathbf{v}\mathbf{v}} f d\mathbf{v}$, так что $\mathbf{a}^{30} = (1/3)^{1/2} \beta^{1/2} \mathbf{S}/p$. Вычисление производства энтропии (2.79) в этом приближении дает [27]

$$T\sigma = -\mathbf{q} \left(\frac{\nabla T}{T} + \frac{2}{5p} \nabla \pi \right) -$$

$$- \pi \left(\nabla \mathbf{u} + \frac{2}{5} \frac{1}{p} \nabla \mathbf{q} + \frac{1}{2p} \nabla \mathbf{S} \right) - \frac{1}{2Tp} \mathbf{S} \nabla \pi. \quad (2.80)$$

Здесь

$$(\nabla \pi)_{ijk} = \left(\frac{\partial \pi_{ik}}{\partial x_j} + \frac{\partial \pi_{jk}}{\partial x_i} + \frac{\partial \pi_{ij}}{\partial x_k} \right) -$$

$$- \frac{2}{5} \left(\frac{\partial \pi_{il}}{\partial x_l} \delta_{jk} + \frac{\partial \pi_{jl}}{\partial x_l} \delta_{ik} + \frac{\partial \pi_{kl}}{\partial x_l} \delta_{ij} \right).$$

Соответствующие представлению (2.80) линейные феноменологические уравнения записываются как

$$\mathbf{q} = -A_{11} \left[\frac{\nabla T}{T} + \frac{2}{5p} \nabla \pi \right],$$

$$\pi = -A_{22} \left[\nabla \mathbf{u} + \frac{2}{5p} \nabla \mathbf{q} + \frac{1}{2p} \nabla \mathbf{S} \right], \quad (2.81)$$

$$\mathbf{S} = -A_{33} \frac{\nabla \pi}{p}.$$

В приближении 13 моментов ($\mathbf{S} = 0$) выражения (2.81) полностью согласуются с соотношениями (2.58), которые следуют из решения уравнений моментов (2.33) или (2.76). При этом $A_{11} = \lambda T$, $A_{22} = 2\eta$. Сравнение с известным решением для 20-моментного приближения [12, 27] дает также $A_{33} = (2/3)(kT/m)\eta$.

Отметим, что усложнение вида термодинамических сил за счет производных от потоков в первых двух уравнениях (2.81) не вызвало необходимости в ревизии значений коэффициентов A_{11} и A_{22} , которые по-прежнему определяются значениями обычных теплопроводности и вязкости.

Напомним, что выражение для потока тепла \mathbf{q} может быть представлено в форме (2.60):

$$\mathbf{q} = -\lambda \left(\nabla T - \frac{2T}{5p} \nabla p \right). \quad (2.60')$$

В известной монографии [47] при обсуждении общего уравнения переноса тепла делается вывод о том, что поток тепла должен определяться только градиентом

температуры и не может зависеть от градиента давления. Аргументы, приведенные в пользу такого заключения, состоят в том, что ([47], с. 274) "если бы в \mathbf{q} входил член, пропорциональный ∇p , то в выражении для изменения энтропии (имеется в виду производство энтропии — Авт.) прибавился бы еще один член, содержащий... произведение $\nabla p \nabla T$. Поскольку это последнее может быть как положительным, так и отрицательным, то и производная от энтропии по времени не была бы существенно положительной, что невозможно". На самом деле, как легко заметить, если \mathbf{q} имеет форму (2.60'), то соответствующая ему часть производства энтропии (2.80) принимает вид

$$T\sigma = \lambda T \left(\frac{\nabla T}{T} - \frac{2T}{5p} \nabla p \right)^2,$$

т.е. остается при всех условиях положительной, поскольку $\lambda > 0$. Этот же вывод справедлив и для остальных потоков (2.81), поскольку производство энтропии всегда может быть представлено в виде суммы квадратичных форм от обобщенных термодинамических сил, фигурирующих в (2.81), и ее положительность обеспечивается лишь положительностью коэффициентов η и λ , что подтверждается конкретным расчетом и экспериментом.

В системе (2.81) отсутствуют перекрестные члены, для коэффициентов которых обычно выполняются соотношения Онзагера. Это связано с тем, что системе (2.81) отвечает набор минимального числа полиномов, имеющих одинаковую тензорную размерность (первого, второго и третьего порядков). Перекрестные члены появляются, как мы видели, уже в этом приближении, если рассмотреть случай газовой смеси, поскольку диффузионная скорость и тепловой поток образуют систему векторных уравнений (т.е. соответствуют тензорности первого порядка). Легко убедиться, что и в случае чистого газа можно получить набор линейных феноменологических уравнений, в которых будут существовать перекрестные члены, если использовать большее число коэффициентов разложения и соответствующие им "нефизические" потоки. Так, если в качестве формальных выражений для потоков \mathbf{J}^{mn} выбрать коэффициенты \mathbf{J}^{mn} , а в качестве термодинамических сил \mathbf{F}^{mn} — выражения

$$-k \left[(\mathbf{P}^{mn}(\mathbf{v}\nabla) \ln f^{(0)}) + \sum_{m'n'} (\mathbf{P}^{mn}, \mathbf{v}\mathbf{P}^{m'n'}) \nabla \mathbf{a}^{m'n'} \right],$$

то система линейных феноменологических уравнений различной тензорной размерности, которые связывают термодинамические потоки и силы, будет иметь вид

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^{1n} &= \sum_k L_{nk}^{(1)} \mathbf{F}^{1k}, \\ \mathbf{J}^{2n} &= \sum_k L_{nk}^{(2)} \mathbf{F}^{2k}, \\ &\dots\dots\dots \\ \mathbf{J}^{mn} &= \sum_k L_{nk}^{(m)} \mathbf{F}^{mk}, \end{aligned} \quad (2.82)$$

где перекрестные кинетические коэффициенты должны удовлетворять соотношениям Онзагера $L_{nk}^{(m)} = L_{kn}^{(m)}$.

Линейные соотношения (2.82) имеют ту же структуру, что и непосредственное решение уравнений для коэффи-

циентов \mathbf{J}^{mn} (2.76). Более того, матрица феноменологических коэффициентов $L_{nk}^{(m)}$ отвечает обратной матрице L_{mnk}^{-1} . Поскольку матрица коэффициентов L_{mnk} симметрична (в силу условия (2.11)), симметрична и обратная ей матрица коэффициентов $L_{nk}^{(m)}$, что и доказывает выполнение соотношений Онзагера.

От линейных соотношений (2.82), правые части которых содержат производные от потоков, можно перейти к линейным соотношениям между потоками и силами, в которых термодинамические силы выражаются через производные первого и более высокого порядков от исходных термодинамических переменных и скорости. Для этого достаточно применить обычную итерационную процедуру с использованием малого параметра (числа Кнудсена) либо разложить потоки на составляющие, содержащие вклады первого и следующих порядков малости [22–24, 26]. Более наглядным оказывается использование явной процедуры приближенного решения линеаризованного кинетического уравнения с помощью метода ЧЭ. Результаты барнеттовского приближения в методе ЧЭ и их соответствие выводам НТ обсуждаются в следующем разделе.

2.7. Метод Чепмена–Энскога и неравновесная термодинамика

В методе ЧЭ решение линеаризованного уравнения (2.74) ищется, как известно, в виде

$$\Phi = \sum_{n=1}^{\infty} \Phi_n = \Phi_1 + \Phi_2 + \dots,$$

где Φ_n находятся методом последовательных приближений [1]:

$$\sum_{k=0}^{n-1} D^{(k)} \Phi_{n-k-1} = -(\mathbf{v}\nabla) \Phi_{n-1} + L(\Phi_n). \quad (2.83)$$

Структура оператора $D^{(k)}$ определяется при этом преобразованием первого члена в левой части (2.74) с учетом уровня приближения, используемого при записи уравнений сохранения (2.37) (уравнений Эйлера, Навье–Стокса и т.д.).

Рассмотрим выражение для производства энтропии (2.72). Учитывая (2.83), перепишем его в виде

$$\sigma = -k \sum_{n=1}^{\infty} \left[\Phi_n, \left[\sum_{k=0}^{n-1} D^{(k)} \Phi_{n-k-1} + (\mathbf{v}\nabla) \Phi_{n-1} \right] \right]. \quad (2.84)$$

Воспользуемся выражениями для Φ в первом и втором (барнеттовском) приближениях [1]:

$$\Phi_1 = \Phi_i(\mathbf{v}\nabla) \ln T + \Phi_p \overline{\mathbf{v}\mathbf{v}} \otimes \overline{\nabla \mathbf{u}}, \quad (2.85)$$

где Φ_i и Φ_p находятся из решения интегральных уравнений

$$\mathbf{v} \left(\beta v^2 - \frac{5}{2} \right) = L(\mathbf{v}\Phi_i), \quad 2\beta \overline{\mathbf{v}\mathbf{v}} = L(\overline{\mathbf{v}\mathbf{v}} \Phi_p), \quad (2.86)$$

и

$$\Phi_2 = \Phi_B^T \otimes \frac{\overline{\nabla \nabla} T}{T} + \mathbf{v} \Phi_B^u \otimes \overline{\nabla \nabla \mathbf{u}} + \mathbf{v} \Phi_B^v \nabla^2 \mathbf{u}, \quad (2.87)$$

где Φ_B^T , Φ_B^u и Φ_B^v определяются из уравнений вида

$$\begin{aligned} \Phi_t \mathbf{v} \mathbf{v} + \frac{T}{p} \left(\frac{2}{3} \beta v^2 - 1 \right) \lambda \delta &= L(\Phi_B^T), \\ \Phi_p \overline{\mathbf{v} \mathbf{v} \mathbf{v}} &= L(\mathbf{v} \Phi_B^u), \quad \left(\Phi_p \frac{v^2}{5} + \frac{\eta}{p} \right) \mathbf{v} = L(\mathbf{v} \Phi_B^v). \end{aligned} \quad (2.88)$$

Учитывая известные представления для $D^{(0)}\Phi_0$ и $D^{(1)}\Phi_0$ [1], нетрудно получить [22–24]

$$\begin{aligned} T\sigma &= - \left[(\mathbf{q}^{(1)} \nabla) \ln T + \pi^{(1)} \otimes \overline{\nabla \mathbf{u}} + \mathbf{J}^T \otimes \frac{\overline{\nabla \nabla T}}{T} + \right. \\ &\quad \left. + \mathbf{J}^u \otimes \overline{\nabla \nabla u} + \mathbf{J}^v \nabla^2 \mathbf{u} \right], \end{aligned} \quad (2.89)$$

где $\mathbf{q}^{(1)}$ и $\pi^{(1)}$ определены выражениями (2.38) и

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^T &= kT[\Phi_t \overline{\mathbf{v} \mathbf{v}}, \Phi], \quad \mathbf{J}^u = kT[\Phi_p \overline{\mathbf{v} \mathbf{v} \mathbf{v}}, \Phi], \\ \mathbf{J}^v &= kT \left[\left(\Phi_p \frac{v^2}{5} + \frac{\eta}{kT} \right) \mathbf{v}, \Phi \right]. \end{aligned} \quad (2.90)$$

Тензорные размерности потоков \mathbf{J}^T , \mathbf{J}^u и \mathbf{J}^v очевидны

Система линейных феноменологических уравнений, отвечающая представлению (2.89), распадается на три подсистемы различной тензорной размерности [24, 26]:

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= -A_{11} \nabla \ln T - A_{12} \nabla^2 \mathbf{u}, \\ \mathbf{J}^v &= -A_{21} \nabla \ln T - A_{22} \nabla^2 \mathbf{u}; \end{aligned} \quad (2.91)$$

$$\begin{aligned} \pi &= -\lambda_{11} \overline{\nabla \mathbf{u}} - \lambda_{12} \frac{\overline{\nabla \nabla T}}{T}, \\ \mathbf{J}^T &= -\lambda_{21} \overline{\nabla \mathbf{u}} - \lambda_{22} \frac{\overline{\nabla \nabla T}}{T}; \end{aligned} \quad (2.92)$$

$$\mathbf{J}^u = -L_{11} \overline{\nabla \nabla \mathbf{u}}. \quad (2.93)$$

Конкретный вид кинетических коэффициентов устанавливается после подстановки выражения для $\Phi = \Phi_1 + \Phi_2$ в (2.90). При этом из условия симметрии для линейаризованного оператора столкновений следуют соотношения симметрии Онзагера для коэффициентов $A_{12} = A_{21}$ и $\lambda_{12} = \lambda_{21}$. Более того, легко убедиться, что $\lambda_{12} = 2A_{12}$. Так, например,

$$\lambda_{12} = -\frac{1}{10} m [\overline{\mathbf{v} \mathbf{v}} \otimes \Phi_B^T] = -\frac{2}{15} kT [v^4 \Phi_p, \Phi_t] = 2A_{12}.$$

Таким образом, четыре коэффициента из девяти в уравнениях (2.91)–(2.93) оказываются одинаковыми. Это подтверждается и сравнением с результатами 13-моментного приближения (2.59). В этом случае

$$\begin{aligned} A_{11} &= [\lambda]_1 T, \quad A_{12} = -\frac{2}{5} \frac{T}{p} [\eta]_1 [\lambda]_1, \\ \lambda_{11} &= 2[\eta]_1, \quad \lambda_{12} = -\frac{4}{5} \frac{T}{p} [\eta]_1 [\lambda]_1. \end{aligned} \quad (2.94)$$

Улучшенная оценка с использованием большего числа полиномов [33] дает $A_{12} = [A_{12}]_1 (1 + \varepsilon)$, где $\varepsilon = -0,205$ для модели молекул — твердых упругих шаров и $\varepsilon = -0,10$ для потенциала Леннард-Джонса.

Заметим, что по сравнению с рассматриваемой ранее системой феноменологических уравнений (2.81), полученной в приближении 20 моментов, построенная в рамках последовательного барнеттовского приближения система (2.91)–(2.93) включает в себя ряд нефизиче-

ских потоков \mathbf{J}^v , \mathbf{J}^T и \mathbf{J}^u . Их появление в подсистемах уравнений одной и той же тензорной размерности необходимо для обеспечения корректных соотношений симметрии Онзагера. Аналогичная ситуация имеет место и при использовании уравнений моментов, если, как мы уже видели, брать ряд моментов более высокого порядка.

Приведенные выше результаты легко обобщаются на случай многокомпонентной газовой смеси [26]. При этом выражение для производства энтропии имеет вид [26]

$$\begin{aligned} \sigma T &= - \left[\mathbf{h} \nabla \ln T + \pi \otimes \overline{\nabla \mathbf{u}} + p \sum_{\beta=1}^{N-1} (\mathbf{w}_\beta - \mathbf{w}_N) \mathbf{d}_\beta + \right. \\ &\quad \left. + \mathbf{J}^T \otimes \frac{\overline{\nabla \nabla T}}{T} + \mathbf{J}^u \otimes \overline{\nabla \nabla \mathbf{u}} + \mathbf{J}^v \nabla^2 \mathbf{u} + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\beta=1}^{N-1} (\mathbf{J}_\beta^D - \mathbf{J}_N^D) \nabla \mathbf{d}_\beta \right]. \end{aligned} \quad (2.95)$$

Как и в случае чистого газа, в системе феноменологических уравнений, построенных на основе производства энтропии (2.95), появляется ряд новых "нефизических" потоков, число которых соответственно возрастает. Помимо обычных соотношений симметрии, характерных для векторных потоков в смеси, в этой системе появляются новые взаимосвязи между коэффициентами в каждой подсистеме уравнений, обеспечивающие выполнение соотношений Онзагера. Вид этих уравнений и новых соотношений легко установить из производства энтропии (2.95).

2.8. О едином описании кинетических и гидродинамических процессов (метод Климонтовича)

Как уже было отмечено во введении, недавно Ю. Климонтович предложил альтернативный подход в кинетической теории. Основанием для его развития, по мнению автора [28–30], является то обстоятельство, что при переходе от кинетического к газодинамическому описанию в рамках традиционных способов рассмотрения производится неявно подмена одного, более тонкого, определения структуры сплошной среды на кинетическом уровне другим, более грубым, определением ее в газодинамике. В результате вместо обычного числа Кнудсена, используемого в качестве параметра возмущений в стандартной теории, в новом подходе применяется так называемый физический параметр Кнудсена, определяемый отношением размеров "точки" сплошной среды к характерному параметру задачи. При этом оказывается возможным описание кинетических и газодинамических процессов на основе обобщенного кинетического уравнения, полученного с помощью "осреднения" (сглаживания) динамических уравнений по физически бесконечно малому объему с использованием соответствующего неравновесного ансамбля Гиббса. Существенной особенностью этого уравнения является наличие в нем дополнительного "интеграла столкновений", который обусловлен перераспределением частиц не в пространстве скоростей, а в обычном пространстве. Последний в отсутствии внешних сил может быть представлен в виде [29]

$$I_R = \nabla(D \nabla f),$$

где D — коэффициент самодиффузии. Учет самодиффузии приводит при этом к переопределению потока

энтропии, который состоит из суммы конвективного и диффузионного вкладов:

$$\mathbf{J}_{\text{conv}}^s = (\rho \mathbf{u} - D \nabla \rho) \bar{s}, \quad \mathbf{J}_{\text{diff}}^s = -\rho D \nabla \bar{s}, \quad (2.96)$$

где $\bar{s} = s/\rho$.

Для локального максвелловского распределения тепловой поток определяется выражением [29]

$$\mathbf{q} = -\rho D T \nabla \bar{s}. \quad (2.97)$$

При этом обращается в нуль та часть производства энтропии σ , которая связана с больцмановским интегралом столкновений, однако сохраняется производство энтропии, обусловленное дополнительным "диссипативным интегралом" I_R .

Если использовать выражение для плотности энтропии $\rho \bar{s}$ в локальном равновесии, то из (2.97) следует

$$\mathbf{q} = \frac{k}{m} T D \nabla \rho - \frac{3}{2} \frac{k}{m} \rho \chi \nabla T. \quad (2.98)$$

В выражении (2.98) фактически полагается $\chi = D$, где χ — коэффициент температуропроводности.

Существенная особенность рассматриваемого подхода состоит в том, что замкнутая система диссипативных газодинамических уравнений для параметров ρ , \mathbf{u} и T формально следует из кинетического уравнения без использования теории возмущений по числу Кнудсена. Этому соответствует и отличное от нуля производство энтропии даже в том случае, когда состояние газа определяется локальным равновесием.

Любопытно, что выражение для потока тепла (2.98) может быть приведено к тому же виду, что и выражение (2.60), соответствующее приближению 13 моментов или барнеттовскому приближению. Действительно, используя уравнение состояния $\rho = mp/kT$, вместо (2.98) получаем ($\chi = D$)

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T + D \nabla p, \quad (2.99)$$

где $\lambda = (5k/2m)\rho\chi$ — теплопроводность газа. Легко заметить, что (2.99) совпадает с (2.60).

3. Неравновесная термодинамика граничных условий

3.1. Общие замечания

Учет барнеттовских членов в уравнениях переноса дает возможность более корректно описать эффекты разреженности газа, проявляющиеся не только во втором, но и первом порядке разложения по малому числу Кнудсена (поток тепла за счет градиента давления, бародиффузия в вязком потоке). Эти эффекты можно назвать объемными, поскольку формально они не зависят от присутствия ограничивающих газ поверхностей. Не менее важные явления, обусловленные разреженностью газа, имеют место вблизи поверхности раздела фаз (например, на границе газа и твердой стенки [39–41]). Хорошо известно, что для неоднородных разреженных газов значения их макроскопических параметров — скорости, температуры, состава и т.д. — непосредственно у поверхности обтекаемого тела отличаются от соответствующих параметров, характеризующих состояние поверхно-

сти. Это отличие обусловлено конечностью средней длины свободного пробега молекул и может быть описано введением некоторых эффективных граничных условий, которые имеют вид разного рода кажущихся разрывов макроскопических параметров у границ конденсированной фазы. Фактически это означает, что вместо граничных условий прилипания вводятся граничные условия "скольжения" [39, 41]. Следует заметить, что эффекты скольжения носят достаточно общий характер и играют заметную роль не только для газов, но и для конденсированных сред [49, 50].

В случае слабо разреженных газов значительный прогресс в корректной формулировке граничных условий был достигнут благодаря развитию приближенных методов решения граничных задач на основе линеаризованного уравнения Больцмана [39, 40]. При этом объемные решения (полученные с помощью метода ЧЭ либо Грэда) остаются справедливыми вне пределов так называемого слоя Кнудсена (тонкого пристеночного слоя газа, толщина которого составляет несколько длин свободного пробега). Исследование поведения функции распределения (ФР) в слое Кнудсена представляет собой отдельную задачу, к которой неприменимы обычные методы теории возмущений, из-за чего, как правило, для ее решения используются упрощенные кинетические уравнения с модельным интегралом столкновений. Обзор существующих методов и результатов в этом направлении можно найти, например, в монографиях [39, 40]. Отметим также цикл работ Соне [51–56], который провел детальный анализ граничных условий с учетом поправок на конечность толщины слоя Кнудсена вплоть до членов второго порядка малости.

Вместе с тем для определения общей структуры граничных условий и получения на приемлемом уровне точности некоторых кинетических коэффициентов (коэффициентов скольжения) непосредственное решение уравнения Больцмана не всегда необходимо. Один из возможных подходов заключается в использовании законов сохранения (постоянства потока импульса или энергии в газе) и предположения о том, что ФР падающих на стенку молекул сохраняет свой объемный вид, не меняясь в пределах слоя Кнудсена. Впервые такой подход был использован еще Максвеллом [57] при расчете вязкого и теплового скольжений, проявляющихся при движении неоднородно нагретого газа вблизи твердой поверхности. Грэд получил более общие условия скольжения с использованием для объемной ФР приближения 13 моментов [2, 12]. Для течений смеси и многоатомных газов схема Грэда применялась затем в [58, 59]. К сожалению, пренебрежение изменением ФР в слое Кнудсена приводит к потере ряда эффектов в граничных условиях. Улучшенные результаты можно получить с помощью модифицированного метода Максвелла (известного как приближенный метод Лоялки [60, 61]), который практически эквивалентен простейшему выбору пробной функции в вариационном методе, часто используемом при решении граничных задач [40, 62, 63].

Как и в предыдущем обсуждении объемных эффектов, наша главная задача заключается в установлении применимости методов НТ и демонстрации взаимосвязи методов НТ и КТ при формулировке граничных условий. Возможность использования НТ при решении некоторых граничных задач (течение Куэтта, течение Пуазейля) обсуждалась впервые в [64, 65]. К сожалению, чисто

технические ошибки, допущенные при вычислении коэффициентов скольжения, породили первоначальные сомнения в применимости НТ к граничным задачам [66, 67], однако последующий анализ [68, 69] показал полную совместимость методов КТ и НТ при их рассмотрении.

Общая схема применения НТ для постановки граничных условий к уравнениям гидродинамики в случае медленных течений газа была предложена Вальдманом [21, 31–33]. В его исходной работе [31] вводилось производство энтропии ΔS_w на поверхности раздела фаз, которое определяется как проинтегрированная по межфазной поверхности разность полных потоков энтропии в газе и конденсированной фазе. С учетом законов сохранения массы, импульса и энергии при переходе через межфазную поверхность и инвариантности ΔS_w относительно преобразования Галилея Вальдман свел выражение для ΔS_w к билинейной комбинации термодинамических потоков и сил. Потоками оказались скачок температуры, скорость скольжения и сингулярный поток тепла в поверхностном слое, а силами — недиагональная часть тензора напряжений, а также тангенциальный и нормальный к поверхности градиенты температуры. В дальнейшем оказалось, что для обеспечения выполнимости соотношений Онзагера необходимо учесть вклад в поток энтропии (и в поверхностное производство энтропии) от барнеттовских членов⁵. Получающаяся при учете этих членов система феноменологических уравнений в случае неизотермического плоского течения Пуазейля была затем подтверждена методами КТ в работах [70–72].

Предложенный Вальдманом метод использовался в дальнейшем для постановки граничных условий на поверхности раздела жидких фаз [73], многокомпонентных смесей [74–77] и газов, обладающих внутренними степенями свободы [78–80]. Методы НТ применялись также для описания фазовых переходов [81–83].

Существенным недостатком метода Вальдмана оказывается то, что при формулировке граничных условий в нем фактически пренебрегается конечностью толщины слоя Кнудсена и локализованным в этом слое потоком массы. Это пренебрежение, как было отмечено еще в [84, 85], приводит к потере ряда членов в граничных условиях того же порядка величины, что и полученные в рамках самого метода. Схема вывода граничных условий, в которой учитывается конечность толщины слоя, может быть развита без особого труда, при этом несколько меняется структура самих выражений и появляется ряд новых соотношений между кинетическими коэффициентами [26, 34–36]. Рассмотрению такого обобщения посвящены следующие разделы. Вначале, однако, как и в первой части обзора, мы обсудим связь между микроскопическим (т.е. на уровне ФР) и макроскопическим (гидродинамическим) описаниями.

3.2. Микроскопические граничные условия

При постановке микроскопических граничных условий методом НТ будем исходить из производства энтропии ΔS_σ , связанного со столкновениями молекул с обтекаемыми поверхностями. Производство энтропии ΔS_σ опре-

деляется путем интегрирования в стационарном случае уравнения баланса (2.41) по бесконечно тонкому элементу поверхности. Применяя теорему Гаусса, нетрудно получить для локального производства энтропии, отнесенного к единице поверхности, выражение

$$\Delta S_\sigma = J^s - J_s^s, \quad (3.1)$$

где $J^s = (\mathbf{J}^s \mathbf{n})$, \mathbf{n} — внешняя нормаль к поверхности, \mathbf{J}_s^s — плотность потока энтропии в конденсированной фазе. Для плотности потока энтропии, направленного из конденсированной фазы в отсутствие переноса массы через межфазную поверхность, имеем

$$J_s^s = \frac{\mathbf{n} \mathbf{J}_q^s}{T_0}, \quad (3.2)$$

где \mathbf{J}_q^s — поток тепла, T_0 — температура поверхности. Представим ФР молекул в газе в виде $f = f_{0w}(1 + \phi)$, где f_{0w} — абсолютное максвелловское распределение, равновесное с поверхностью, ϕ — поправка к нему. Тогда, используя классическое выражение (2.42) для потока энтропии в газе и учитывая равенство (в отсутствии химических реакций на поверхности) потока тепла в конденсированной фазе и плотности потока энергии в газе, после несложных преобразований приходим к следующему выражению для производства энтропии при столкновении молекул с поверхностью [43, 45]:

$$\Delta S_\sigma = -k \int (\mathbf{v} \mathbf{n}) f_{0w} \frac{\phi^2}{2} d\mathbf{v}. \quad (3.3)$$

Представим ϕ в виде $\phi = \phi^+ + \phi^-$, где ϕ^+ — неравновесная добавка к ФР вылетающих с поверхности стенок молекул, а ϕ^- — добавка к ФР падающих на стенку молекул. Тогда мы можем записать (3.3) как

$$\Delta S_\sigma = -k \int f_{0w}(\mathbf{v} \mathbf{n}) \frac{(\phi^+)^2}{2} d\mathbf{v} - k \int f_{0w}(\mathbf{v} \mathbf{n}) \frac{(\phi^-)^2}{2} d\mathbf{v}. \quad (3.4)$$

Рассматривая $(\mathbf{v} \mathbf{n}) f_{0w} \phi^+$ и $(\mathbf{v} \mathbf{n}) f_{0w} \phi^-$ как термодинамические потоки, а ϕ^+ и ϕ^- как термодинамические силы, мы можем записать феноменологические уравнения НТ в следующей форме [45]:

$$\begin{aligned} (\mathbf{v} \mathbf{n}) f_{0w} \phi^+ &= \int_{(\mathbf{v} \mathbf{n}) > 0} \chi_{11}(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) \phi^+(\mathbf{v}') d\mathbf{v}' + \\ &+ \int_{(\mathbf{v} \mathbf{n}) < 0} \chi_{12}(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) \phi^-(\mathbf{v}') d\mathbf{v}', \\ (\mathbf{v} \mathbf{n}) f_{0w} \phi^- &= \int_{(\mathbf{v} \mathbf{n}) > 0} \chi_{21}(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) \phi^+(\mathbf{v}') d\mathbf{v}' + \\ &+ \int_{(\mathbf{v} \mathbf{n}) < 0} \chi_{22}(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) \phi^-(\mathbf{v}') d\mathbf{v}'. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Соотношения Онзагера сводятся при этом к равенству

$$\chi_{21}(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) = \chi_{12}(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}). \quad (3.6)$$

Поскольку операторы χ_{ij} связаны некоторым образом с оператором рассеяния молекул на поверхности, интересно выяснить свойство оператора, отвечающее равенству (3.6). В традиционной форме граничные усло-

⁵ К сожалению, это обстоятельство было упущено при изложении поверхностных эффектов в слабо разреженных газах в известной монографии [41, с. 74], где воспроизведен ошибочный результат исходной работы Вальдмана [31].

вия записываются, как известно, в виде [35]

$$(\mathbf{v}\mathbf{n})f_{0w}\phi^+ = \int_{(\mathbf{v}\mathbf{n})<0} R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v})|v'_n|f_{0w}\phi^-(\mathbf{v}') d\mathbf{v}', \quad (3.7)$$

где $R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v})$ — оператор рассеяния. Сравнение (3.7) и (3.5) дает

$$\chi_{12}(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) = R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v})|v'_n|f_{0w}(\mathbf{v}'), \quad \chi_{11} = 0. \quad (3.8)$$

Используя принцип обратимости микроскопического движения и рассматривая движение молекул, обратное переходу $\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}$, мы можем записать граничное условие для ФР обращенного движения

$$(\mathbf{v}\mathbf{n})f_{0w}\phi_T^- = \int_{(\mathbf{v}\mathbf{n})<0} R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v})|v'_n|f_{0w}\phi_T^+(\mathbf{v}') d\mathbf{v}'. \quad (3.9)$$

Поскольку $\phi_T^-(\mathbf{v}) = \phi^-(-\mathbf{v})$ и $\phi_T^+(\mathbf{v}) = \phi^+(-\mathbf{v})$, то сравнение (3.9) с (3.5) дает

$$\chi_{21}(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) = R(-\mathbf{v}' \rightarrow -\mathbf{v})|v'_n|f_{0w}(\mathbf{v}'), \quad \chi_{22} = 0. \quad (3.10)$$

Как следует из (3.10) и (3.6),

$$|v'_n|f_{0w}(\mathbf{v}')R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) = |v'_n|f_{0w}(\mathbf{v}')R(-\mathbf{v}' \rightarrow -\mathbf{v}), \quad (3.11)$$

т.е. соотношения Онзагера (3.6) эквивалентны соотношению взаимности для оператора рассеяния, полученному ранее другим путем [86].

Методы неравновесной термодинамики дают наиболее простое по сравнению с существующими [38] доказательство соотношения взаимности (3.11).

Граничных условий (3.5) достаточно для нахождения замкнутого решения кинетического уравнения Больцмана. Из него, в частности, можно получить решение, соответствующее гидродинамическому приближению. В свою очередь, это решение может быть найдено из гидродинамических уравнений переноса, дополненных соответствующими граничными условиями. Представляется достаточно очевидным, что граничные условия к этим уравнениям должны "содержаться" в граничных условиях (3.5). Иначе говоря, можно осуществить переход от микроскопических к гидродинамическим граничным условиям.

Возможность перехода от микроскопических к гидродинамическим граничным условиям детально исследовалась в работах Вальдмана [43, 78, 87–90], где были подробно проанализированы свойства симметрии, их связь со структурой решения уравнения Больцмана и полученные решения некоторых конкретных задач (течение Куэтта и теплоперенос между параллельными пластинами). При этом микроскопическое граничное условие положено в основу вывода граничных условий для моментов ФР [89]. Следует, однако, отметить, что несмотря на некоторые успехи в решении конкретных задач в [89, 90] не удалось перекинуть надежный мостик от микроскопического подхода к гидродинамическим граничным условиям. Основная причина этого заключалась в использовании единой ФР как для объема, так и для граничных (кнудсеновских) слоев. Это упущение было устранено в [34–36], где с помощью микроскопического производства энтропии на межфазной поверхности получены гидродинамические граничные условия, при-

чем структура граничных условий оказалась тесно связанной со структурой объемной ФР.

Этот подход положен в основу вывода макроскопических граничных условий, который дается ниже.

3.3. Уравнения баланса на межфазной поверхности

Следуя [34, 35], введем в ФР поправку, отражающую резкое изменение параметров газа у границы (в пределах кнудсеновского слоя), и запишем ФР в виде

$$f = f^{(0)}(1 + \Phi + \varphi), \quad (3.12)$$

где Φ — объемная (например, чепмен-энскоговская) поправка к локальной максвелловской ФР $f^{(0)}$, φ — кнудсеновская поправка, обращающаяся в нуль вдали от поверхности (вне пределов кинетического граничного слоя).

Функция $f^{(0)}$ в (3.12) определена при значениях плотности, скорости и температуры, отвечающих объемному решению, справедливому за пределами кнудсеновского слоя (назовем эти параметры гидродинамическими). При экстраполяции этих параметров до поверхности обтекания их значения могут не совпадать с истинными, а также со значениями параметров, равновесных со стенкой, что приводит к естественному представлению о скачках плотности, скорости и температуры на границе [39].

Поправка φ очевидным образом удовлетворяет однородному уравнению, следующему из (2.74),

$$(\mathbf{v}\mathbf{V})\varphi = L(\varphi) \quad (3.13)$$

и граничным условиям, которые в отсутствии химических реакций на поверхности могут быть записаны в виде [39, 40]

$$(\mathbf{v}\mathbf{n})f(\mathbf{v}, \mathbf{x}_0) = \int_{(\mathbf{v}'\mathbf{n})<0} R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v})|\mathbf{v}'\mathbf{n}|f(\mathbf{v}', \mathbf{x}_0) d\mathbf{v}', \quad (\mathbf{v}\mathbf{n}) > 0. \quad (3.14)$$

Здесь \mathbf{x}_0 — координата на поверхности, принадлежащая элементу поверхности δS .

Для медленных течений и с учетом малости скачков плотности и температуры на границе

$$f(\mathbf{v}) = f_{0w}(\mathbf{v}) \left[1 + \frac{\delta p(0)}{p_0} + \frac{\delta T(0)}{T_0} \left(\beta v^2 - \frac{5}{2} \right) + \frac{m(\mathbf{v}\mathbf{u}(0))}{kT_0} + \Phi(0) + \varphi(0) \right], \quad (3.15)$$

где $\delta p(0)$ и $\delta T(0)$ — скачки гидродинамических параметров на границе относительно равновесных со стенкой значений p_0 и T_0 .

Рассмотрим задачу внешнего обтекания газом слабо искривленной поверхности и введем ортогональную систему координат в точке \mathbf{x}_0 с осью x , направленной по внутренней нормали, и осями y и z , направленными вдоль поверхности. Элемент длины в такой системе зададим соотношением

$$dl^2 = dx^2 + h_y^2 dy^2 + h_z^2 dz^2, \quad (3.16)$$

где h_y и h_z — метрические коэффициенты.

Записывая в этих координатах левую часть уравнения (3.13), умножая обе части (3.13) на $h_y h_z$ и интегрируя по x

от 0 до ∞ , находим

$$v_x \varphi(0) = -\frac{1}{h_y(0)h_z(0)} \int_0^\infty h_y h_z L(\varphi) dx + \operatorname{div}_\tau \hat{\mathbf{j}}_\tau^\varphi, \quad (3.17)$$

где используется определение двумерной дивергенции потока

$$\operatorname{div}_\tau \hat{\mathbf{j}}_\tau = \frac{1}{h_y(0)h_z(0)} \left[\frac{\partial}{\partial y} (h_z(0) \hat{j}_y) + \frac{\partial}{\partial z} (h_y(0) \hat{j}_z) \right] \quad (3.18)$$

и вводится двумерный поток

$$\hat{\mathbf{j}}_\tau^\varphi = h_z^{-1}(0) \mathbf{e}_y \int_0^\infty h_z v_y \varphi dx + h_y^{-1}(0) \mathbf{e}_z \int_0^\infty h_y v_z \varphi dx. \quad (3.19)$$

Воспользуемся соотношениями (3.17)–(3.19) для получения уравнений баланса массы, импульса и энергии на межфазной поверхности. С этой целью проинтегрируем (3.17) по полупространству скоростей $v_x > 0$. Используя (3.14) и свойство оператора рассеяния

$$\int_{v_x > 0} R(\mathbf{v}' \rightarrow \mathbf{v}) d\mathbf{v} = 1,$$

нетрудно получить

$$\int v_x f_{0w} \left[\frac{\delta p(0)}{p_0} + \frac{\delta T(0)}{T_0} \left(\beta v^2 - \frac{5}{2} \right) + \frac{m \mathbf{v} \mathbf{u}(0)}{k T_0} + \Phi(0) + \varphi(0) \right] d\mathbf{v} = 0, \quad (3.20)$$

где интегрирование проводится по всему пространству скоростей. Учитывая, что $\Phi(0)$ не вносит вклада в макроскопическую скорость газа, имеем

$$m u_x(0) + \int v_x f_{0w} \varphi(0) d\mathbf{v} = 0. \quad (3.21)$$

Воспользовавшись известным свойством интеграла столкновений $(1, L(\varphi)) = 0$, с помощью (3.17) находим

$$m u_x(0) = -\operatorname{div}_\tau \hat{\mathbf{j}}_\tau^n, \quad (3.22)$$

где

$$\hat{\mathbf{j}}_\tau^n = h_z^{-1}(0) \mathbf{e}_y \int_0^\infty h_z n u_y^{\text{Kn}} dx + h_y^{-1}(0) \mathbf{e}_z \int_0^\infty h_y n u_z^{\text{Kn}} dx, \\ \mathbf{u}^{\text{Kn}} = \frac{1}{n} \int \mathbf{v} f_{0w} \varphi d\mathbf{v}. \quad (3.23)$$

Величина $\hat{\mathbf{j}}_\tau^n$ представляет собой плотность потока числа частиц, локализованного в слое Кнудсена. Уравнение (3.22) формально означает, что нормальная компонента гидродинамической скорости $u_x(0)$ на поверхности раздела фаз не обращается в нуль. Это непосредственно следует и из соотношения (3.21), которое соответствует равенству нулю скорости газа, определяемой на полной ФР (непроницаемость поверхности).

Уравнения баланса импульса и энергии на поверхности раздела фаз получаются, если умножить (3.17) на $m\mathbf{v}$ и $mv^2/2$ и проинтегрировать по полупространству скорос-

тей. Дальнейшие операции аналогичны использованным выше. В результате мы имеем для плотности потока энергии

$$Q_x(0) - Q_x^f = -\operatorname{div}_\tau \hat{\mathbf{j}}_\tau^q, \quad (3.24)$$

где $Q_x = q_x + P_{xj} u_j$ — гидродинамическая плотность потока энергии, Q_x^f — та же величина, определенная на полной ФР, или, что то же самое, плотность потока энергии в обтекаемом твердом теле. Величина $\hat{\mathbf{j}}_\tau^q$ представляет собой плотность потока энергии, локализованного в слое Кнудсена. Ее определение аналогично (3.23) с заменой $n u_i^{\text{Kn}}$ на

$$Q_i^{\text{Kn}} = \int \frac{mv^2}{2} v_i f_{0w} \varphi d\mathbf{v} \quad (i = y, z).$$

Для потока импульса, в силу его тензорной природы, получаем более громоздкое уравнение баланса, которое для тонкого кнудсеновского слоя может быть представлено двумя соотношениями

$$P_{xx}(0) - P_{xx}^f = -\operatorname{div}_\tau \hat{\mathbf{j}}_{\tau\tau}^p + \hat{j}_{\tau\tau}^p K_{\tau\tau'} \delta_{\tau\tau'}, \\ P_{xt}(0) - P_{xt}^f = -\operatorname{div}_\tau \hat{\mathbf{j}}_{\tau t}^p + \hat{j}_{x\mu}^p K_{\mu\mu'} \delta_{\mu\mu'}, \quad (3.25)$$

где под $\operatorname{div}_\tau \hat{\mathbf{j}}_{\tau j}^p$ подразумевается дивергенция тензора, а K_{ij} — тензор кривизны поверхности:

$$K_{yy} = \frac{1}{h_y(0)} \frac{\partial}{\partial x} h_y(0), \quad K_{zz} = \frac{1}{h_z(0)} \frac{\partial}{\partial x} h_z(0). \quad (3.26)$$

Первое равенство (3.25) можно трактовать как обобщенное уравнение Лапласа, а в качестве поверхностного натяжения здесь выступает тензор кнудсеновских напряжений.

Приведенные выше соотношения показывают, что нормальные компоненты гидродинамических потоков терпят разрыв на поверхности обтекания. Чисто феноменологическое представление об этих разрывах было дано впервые в [31] для плотностей потока энергии и импульса, а в [84, 85] — для потока массы.

Феноменологические граничные уравнения баланса для потоков массы, энергии и импульса по внешнему виду не отличаются от полученных выше в рамках микроскопического подхода. Из этого, на первый взгляд, можно сделать заключение об избыточности микроскопического подхода. В действительности же дело обстоит несколько иначе. Феноменологический подход [31] предполагает равной нулю толщину слоя Кнудсена. Это допущение само по себе вносит определенную ошибку в граничные условия. В этом случае не вполне ясно также, к какому участку граничного слоя, имеющего толщину порядка l , следует относить макроскопические потоки на границе: непосредственно к поверхности твердого тела, внешней границе слоя Кнудсена или к некоторой эффективной плоскости скольжения в средней его части. Все это вносит неопределенность в физический смысл граничных потоков и неконтролируемую ошибку в расчет физических характеристик при использовании феноменологических граничных условий.

Только микроскопический подход позволяет придать четкий физический смысл граничным потокам и поста-

вить граничные условия непосредственно на поверхности твердого тела.

Для получения дополнительной к уравнениям баланса группы граничных условий, включающих условия для потоков, тангенциальных к поверхности обтекания, воспользуемся методами НТ. Будем исходить из выражения (3.1) для производства энтропии на поверхности раздела фаз. По способу расчета потока энтропии в газе различаются предложенные разными авторами подходы к постановке граничных условий. Начнем с метода, развитого в работах [21, 31–33].

3.4. Феноменологический вывод макроскопических граничных условий (метод Вальдмана)

Вид выражения для потока энтропии в газе определяет в конечном итоге структуру получающихся граничных условий. На характер граничных условий влияет и вид уравнений баланса на межфазной поверхности. Формально уравнения баланса были записаны еще в первой работе Вальдмана по НТ граничных условий [31] в рамках феноменологической модели. Однако в этих уравнениях баланса не учитывался перенос массы в граничном слое и отсутствовало строгое определение межфазных потоков импульса и энергии.

Поток энтропии в газе Вальдман [31] первоначально рассчитывал в рамках гидродинамического приближения. Получаемые при этом граничные условия выглядели вполне разумно, однако соотношения Онзагера в них, как показали прямые расчеты, не выполнялись даже для первого приближения по числу Кнудсена, отвечающего выбранному способу расчета потока энтропии.

Для устранения этого противоречия Вальдман с сотрудниками [21, 32, 33] предложил использовать для расчета потока энтропии барнеттовские уравнения переноса (2.58), получаемые в приближении 13 моментов. Этим уравнениям переноса поставлен в соответствие поток энтропии в газе из (2.73)

$$\mathbf{J}^s = + \frac{\mathbf{q}}{T} - \frac{2}{5} \frac{\mathbf{q}\mathbf{p}}{pT}.$$

Используя это выражение для потока энтропии и уравнения баланса, можно преобразовать производство энтропии на межфазной поверхности к виду

$$\begin{aligned} \Delta S_w &= \int \Delta S_\sigma d\Sigma = \\ &= \int d\Sigma \left[\frac{1}{2} (J_{qn}^s + q_n) \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T(0)} + \frac{2}{5pT_0} \sigma_{nn} \right) + \right. \\ &+ \frac{\sigma_{\tau n}}{T_0} \left(\mathbf{u}_\tau + \frac{2}{5p} \mathbf{q}_\tau \right) + \frac{\hat{\mathbf{j}}_\tau^n}{n} \frac{1}{T_0} \frac{\partial}{\partial \tau} (p + \sigma_{nn}) - \\ &\left. - \frac{1}{2} \hat{\mathbf{j}}_\tau^q \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{1}{T_0} + \frac{1}{T(0)} - \frac{2}{5pT_0} \sigma_{nn} \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Выберем в качестве потоков выражения

$$\begin{aligned} I_0 &= \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T(0)} + \frac{2}{5pT_0} \sigma_{nn}, \quad I_1 = \frac{1}{T_0} \left(\mathbf{u}_\tau + \frac{2}{5p} \mathbf{q}_\tau \right), \\ I_2 &= \hat{\mathbf{j}}_\tau^q = \hat{\mathbf{j}}_\tau^e - \frac{5}{2} \frac{p}{n} \hat{\mathbf{j}}_\tau^n, \quad I_3 = \frac{\hat{\mathbf{j}}_\tau^n}{n}. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Тогда выражения для сил принимают вид

$$\begin{aligned} X_0 &= \frac{1}{2} (J_{qn}^s + q_n), \quad X_2 = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{1}{T_0} + \frac{1}{T(0)} - \frac{2}{5pT_0} \sigma_{nn} \right), \\ X_1 &= \sigma_{\tau n}, \quad X_3 = \frac{1}{T_0} \frac{\partial}{\partial \tau} \pi_{nn}. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Феноменологические уравнения (граничные условия) таковы:

$$I_0 = L_{00} X_0, \quad (3.30)$$

$$I_k = \sum_{i=1}^3 L_{ki} X_i, \quad k = 1, 2, 3, \quad (3.31)$$

и согласно принципу Онзагера $L_{ik} = L_{ki}$.

В представленном виде феноменологические уравнения были получены в [84, 85], где использовался метод Вальдмана. Они отличаются от найденных в [21, 32] дополнительным потоком $\hat{\mathbf{j}}_\tau^n$ и силой $\partial \pi_{nn} / \partial \tau$. Отсутствие этих членов в вальдмановских граничных условиях связано с пренебрежением переносом массы в граничном слое.

Уравнение (3.30) описывает скачок температуры, вызванный нормальным к поверхности потоком тепла. Первое уравнение (3.31) связано с изотермическим (X_1), тепловым (X_2) и бароскольжением (X_3). Два других уравнения характеризуют перенос тепла в кнудсеновском слое и устанавливают соотношение между этими потоками и эффектами скольжения различной природы.

В первоначальном варианте [31] Вальдман получил граничные условия не только без третьей термодинамической силы, но и без слагаемого $(2/5p)\mathbf{q}_\tau$ в первом потоке. Легко обнаружить, что для этих усеченных уравнений соотношения Онзагера не выполняются, поскольку член $(2/5p)\mathbf{q}_\tau$ вносит доминирующий вклад в величину коэффициента теплового скольжения K_{TS} (заметим, что $L_{12} + 2\lambda/5p = (\eta/\rho)K_{TS}$): он дает величину $3/2$, а слагаемое с L_{12} вносит добавку, примерно равную $-0,33$ [68].

При реализации метода Вальдмана мы сталкиваемся и с другим противоречием: для получения граничных условий скольжения первого порядка необходимо исходить из барнеттовских уравнений переноса. Далее, граничные условия (3.31) предсказывают и некоторые эффекты скольжения второго порядка, например скольжение, связанное с температурными напряжениями, однако значения соответствующих кинетических коэффициентов, как показывают прямые расчеты, оказываются некорректными. Избежать этих противоречий можно, воспользовавшись предложенным в [34, 35] кинетическим подходом к постановке граничных условий методами НТ.

3.5. Кинетический вывод макроскопических граничных условий

В [34, 35] предложено использовать для вычисления ΔS_σ кинетическое выражение для потока энтропии в газе, взятого непосредственно на поверхности твердого тела. Подставив в выражение для \mathbf{J}^s (2.71) полную функцию распределения $f = f^{(0)}(1 + \Phi + \varphi)$, с учетом вида $f^{(0)}$ нетрудно получить

$$\Delta S_\sigma = (\mathbf{Q}^f \mathbf{n}) \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T(0)} \right] - \frac{1}{T(0)} u_i(0) n_k [P_{ik}^f - p(0) \delta_{ik}] - \frac{k}{2} \int (\mathbf{v} \mathbf{n}) f^{(0)} (\Phi + \varphi)^2 d\mathbf{v}. \quad (3.32)$$

Напомним, что \mathbf{Q}^f и P_{ik}^f определены на полной ФР, включающей кнудсеновскую поправку, а $p(0) = n(0)kT(0)$, при этом $n(0)$, $\mathbf{u}(0)$, $T(0)$ — экстраполированные значения гидродинамических параметров на стенке.

Второй член в (3.32) удобно разбить на части, соответствующие нормальным и тангенциальным к поверхности компонентам \mathbf{u} и P_{ik}^f . Далее для преобразования последнего члена в (3.32) необходимо подставить известное выражение для объемной ФР $\Phi(0)$. Структура кнудсеновской ФР может быть в каждом конкретном случае выявлена благодаря ее связи с $\Phi(0)$ через граничное условие (3.14) с учетом представления (3.15). Анализ показывает (см., например, [34]), что учет членов $\sim \varphi^2$ в (3.32) приводит лишь к перенормировке кинетических коэффициентов в соответствующих феноменологических уравнениях без потери свойств симметрии для перекрестных коэффициентов. По этой причине члены $\sim \varphi^2$ в (3.32) могут быть опущены, и окончательное выражение для ΔS_σ можно представить в виде

$$\Delta S_\sigma = (\mathbf{Q}^f \mathbf{n}) \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T(0)} \right] - \frac{1}{T(0)} (\mathbf{u}(0) \mathbf{n}) [P_{nn}^f - p(0)] - \frac{1}{T(0)} \pi_{nt}^f \mathbf{u}_t(0) - \frac{k}{2} \int (\mathbf{v} \mathbf{n}) f^{(0)} (\Phi^2 + 2\Phi\varphi) d\mathbf{v}, \quad (3.33)$$

где $\mathbf{u}_t(0)$ — тангенциальная компонента гидродинамической скорости газа, фактически соответствующая скорости скольжения у стенки, π_{nt}^f — недиагональная часть тензора P_{ik}^f .

Покажем теперь, как можно использовать (3.33) для получения ряда феноменологических соотношений между потоками и силами на межфазной границе, которые служат как бы системой граничных условий для гидродинамических уравнений и дают соответствующий вклад в полный перенос массы, импульса и энергии за счет учета потоков, локализованных в слое Кнудсена. С этой целью полезно проанализировать некоторые характерные частные случаи.

3.6. Граничные условия для тангенциальных потоков.

Примеры течений

Проиллюстрируем переход к граничным условиям на примере течения простого газа вдоль плоской поверхности при наличии неоднородности температуры и скорости (задача Крамерса). При постоянных градиенте температуры $\nabla_\tau T$ и поперечном градиенте продольной скорости $\mathbf{u}'_t = d\mathbf{u}_t/dx$ (ось x направлена по нормали к поверхности, вектор τ — вдоль поверхности) объемная поправка имеет вид

$$\Phi = v_x \mathbf{v}_\tau \Phi_p \mathbf{u}'_t + \Phi_t \mathbf{v}_\tau \nabla_\tau \ln T. \quad (3.34)$$

Поправке (3.34) отвечает следующее производство энтропии:

$$\Delta S = \frac{1}{T} \mathbf{u}_t(0) \eta \mathbf{u}'_t + [v_x^2 \mathbf{v}_\tau^2 \Phi_p \Phi_t] \frac{d\mathbf{u}_t}{dx} \nabla_\tau \ln T - [v_x^2 \mathbf{v}_\tau \varphi(0) \Phi_p] \mathbf{u}'_t + [v_x \mathbf{v}_\tau \Phi_t \varphi(0)] \nabla_\tau \ln T. \quad (3.35)$$

Преобразуем последние два слагаемые в (3.35). Воспользовавшись равенством (2.86) и свойством симметрии оператора столкновений (2.11), имеем

$$[v_x \mathbf{v}_\tau \Phi_t \varphi(0)] = - \int_0^\infty [\mathbf{v}_\tau \Phi_t L(\varphi)] dx = \int_0^\infty [\varphi L(\mathbf{v}_\tau \Phi_t)] dx = \int_0^\infty \left[\varphi \mathbf{v}_\tau \left(c^2 - \frac{5}{2} \right) \right] dx = \frac{\hat{\mathbf{j}}_\tau^q}{kT}, \quad (3.36)$$

где $\hat{\mathbf{j}}_\tau^q$ — поток тепла, локализованный в слое Кнудсена.

Процедура, аналогичная (3.36), позволяет показать, что

$$[v_x^2 \mathbf{v}_\tau \Phi_p \varphi(0)] = 0.$$

В результате производство энтропии приобретает вид

$$\Delta S = \left[\frac{\eta \mathbf{u}_t(0)}{kT_0} - a_B \nabla_\tau \ln T \right] \mathbf{u}'_t - \frac{\hat{\mathbf{j}}_\tau^q}{kT_0} \nabla_\tau \ln T, \quad (3.37)$$

где $a_B = -[v_x^2 \mathbf{v}_\tau^2 \Phi_p \Phi_t]$. Этому производству энтропии отвечают следующие феноменологические уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{\eta \mathbf{u}_t(0)}{kT_0} - a_B \nabla_\tau \ln T &= A_{11} \mathbf{u}'_t + A_{12} \nabla_\tau \ln T, \\ \frac{\hat{\mathbf{j}}_\tau^q}{kT} &= A_{21} \mathbf{u}'_t + A_{22} \nabla_\tau \ln T, \end{aligned} \quad (3.38)$$

где кинетические коэффициенты удовлетворяют соотношениям Онзагера $A_{12} = A_{21}$. Значения кинетических коэффициентов, входящих в (3.38), рассчитывались многими авторами [39, 40, 70, 71, 91]. Заметим прежде всего, что расчет барнеттовского коэффициента a_B с использованием Φ_p и Φ_t в первом приближении Чепмена — Каулинга [1] дает

$$a_B = \frac{3}{2} \frac{\eta^2}{mp}.$$

Для остальных коэффициентов приведем результаты расчетов, выполненных вариационным методом для максвелловской модели зеркально-диффузного отражения молекул от стенки [70, 71]:

$$\begin{aligned} A_{11} &= \frac{l\eta}{kT} C_m = \frac{l\eta}{kT} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{2-\varepsilon}{\varepsilon} \left(1 + \frac{4-\pi}{2\pi} \varepsilon \right), \\ A_{12} + a_B &= \frac{\eta^2}{mp} K_{TS} = \frac{\eta^2}{mp} \frac{3}{4} (1 + 0,5\varepsilon), \\ A_{21} &= -\frac{\eta^2}{mp} \frac{3}{4} (1 - 0,5\varepsilon), \quad A_{22} = \frac{l}{k} \lambda C_q = \frac{l}{k} \lambda \frac{9}{10\sqrt{\pi}} \varepsilon, \end{aligned} \quad (3.39)$$

где ε — коэффициент аккомодации импульса, $l = \eta/\beta^{1/2}p$ — длина свободного пробега и введены обозначения C_m , K_{TS} и C_q для коэффициентов изотермического и теплового скольжений, а также кнудсеновского потока тепла. Эти общепринятые обозначения потребуются в дальнейшем. Легко заметить, что $A_{12} = A_{21}$.

Система (3.38) эквивалентна первым двум уравнениям (3.31), полученным в феноменологическом методе Вальдмана. Важно, однако, отметить следующие принципиальные отличия этих систем. Во-первых, уравнения (3.38) получены в первом приближении теории ЧЭ, тогда

как для вывода системы (3.31) потребовалось использовать барнеттовские уравнения переноса. Таким образом, в кинетическом подходе устанавливается прямое соответствие между структурой (приближением) объемной функции распределения и соответствующими граничными условиями, а феноменологический метод такого соответствия не дает. Более того, в методе Вальдмана требуемая точность расчета потока энтропии заранее не очевидна. Это отразилось, например, в уже упоминавшемся факте получения некорректных граничных условий первого порядка [41] при использовании формально правильных физических рассуждений и гидродинамического приближения для потока энтропии. Иначе говоря, в чисто феноменологическом подходе приходится подгонять точность расчета энтропии под заранее известные граничные условия, что лишает смысла применение методов НТ.

Во-вторых, в уравнениях (3.38) соотношения Онзагера выполняются точно, тогда как в системе (3.31) имеет место лишь приближенное равенство кинетических коэффициентов L_{12} и L_{21} . Это связано с различием коэффициента $(2/5)\lambda/p$ в уравнениях Вальдмана и аналогичного коэффициента $(kT/\eta)a_B$ в системе (3.38). Они совпадают лишь в том случае, если Φ_t и Φ_p в выражении для a_B взять в первом приближении Чепмена – Каулинга. Хотя различие коэффициентов L_{12} и L_{21} в данном случае мало, оно носит принципиальный характер, поскольку демонстрирует неполную согласованность феноменологических коэффициентов со строгими соотношениями кинетической теории и неравновесной термодинамики. При переходе к более высоким приближениям эта рассогласованность усиливается.

Пример граничных условий для барнеттовского приближения рассмотрим для случая течения газа при наличии тангенциального градиента температуры и отличных от нуля первой и второй производных скорости: $\mathbf{u}'_t = d\mathbf{u}_t/dx$ и $\mathbf{u}''_t = d^2\mathbf{u}_t/dx^2$. Объемная поправка имеет в этом случае вид

$$\Phi = \mathbf{v}_t \Phi_t \nabla_t \ln T + v_x \mathbf{v}_t \Phi_p \mathbf{u}'_t + (\Phi_{B_{xxt}}^u + \mathbf{v}_t \Phi_B^v) \mathbf{u}''_t. \quad (3.40)$$

Расчет производства энтропии с использованием процедуры (3.36) дает

$$\Delta S = \mathbf{u}'_t \left[\frac{\eta}{kT_0} \mathbf{u}_t(0) - a_B \nabla_t \ln T - c_B \mathbf{u}''_t \right] + \frac{1}{kT} \hat{\mathbf{j}}_t^q \nabla_t \ln T + \frac{\eta}{nkT_0} \hat{\mathbf{j}}_t^n \mathbf{u}''_t, \quad (3.41)$$

где введено обозначение

$$c_B = -[\mathbf{v}_t \Phi_B^v + \Phi_{B_{xxt}}^u, v_x^2 \mathbf{v}_t \Phi_p]. \quad (3.42)$$

Систему феноменологических уравнений, отвечающую производству энтропии (3.41), можно записать в виде

$$\begin{aligned} \left[\frac{\eta}{kT_0} \mathbf{u}_t(0) - a_B \nabla_t \ln T - c_B \mathbf{u}''_t \right] &= \\ &= A_{11} \mathbf{u}'_t + A_{12} \nabla_t \ln T + A_{13} \mathbf{u}''_t, \\ \frac{\hat{\mathbf{j}}_t^q}{kT_0} &= A_{21} \mathbf{u}'_t + A_{22} \nabla_t \ln T + A_{23} \mathbf{u}''_t, \\ \frac{\eta \hat{\mathbf{j}}_t^n}{nkT_0} &= A_{31} \mathbf{u}'_t + A_{32} \nabla_t \ln T + A_{33} \mathbf{u}''_t. \end{aligned} \quad (3.43)$$

Значения входящих в (3.43) дополнительных к (3.39) кинетических коэффициентов, рассчитанных вариационным методом, таковы [70]:

$$\begin{aligned} c_B &= -\frac{3}{2} \frac{\eta l^2}{kT}, \quad A_{13} = A_{31} = \frac{18 - 5\varepsilon}{24} \frac{\eta l^2}{kT}, \\ A_{32} = A_{23} &= -\frac{\eta^2}{\rho} l C_v = -\frac{\eta^2}{mp} l \frac{7}{4\sqrt{\pi}} \varepsilon, \\ A_{33} &= -\frac{\eta l^3}{kT} \frac{3}{4\sqrt{\pi}} \varepsilon. \end{aligned} \quad (3.44)$$

Формально системы феноменологических уравнений (3.31) и (3.43) совпадают: каждому члену в (3.43) можно поставить в соответствие слагаемое из (3.31). Однако коэффициенты в соответствующих системах оказываются существенно различными. Это опять приводит к тому, что, например, соотношение $L_{13} = L_{31}$ не выполняется. И если для коэффициентов L_{12} и L_{21} различие было незначительным, то коэффициенты L_{13} и L_{31} различаются в несколько раз. Это связано с тем, что величина c_B в несколько раз отличается от соответствующего коэффициента в (3.31). Отсюда можно сделать вывод, что феноменологический метод Вальдмана перестает работать уже в барнеттовском приближении.

Система уравнений (3.43) позволяет полностью замкнуть гидродинамические уравнения переноса в первом приближении по числу Кнудсена (напомним, что $\eta u'' = \nabla p$). Проиллюстрируем это на примере течения простого газа в плоском канале шириной d под действием заданных градиентов температуры ∇T и давления ∇p . При малых значениях числа Кнудсена $\text{Kn} = l/d$ профиль скорости течения $\mathbf{u}_H(x)$ (x — координата поперек канала) остается пуазейлевским. Отличие от обычного гидродинамического приближения связано с наличием скольжения на стенках и граничных профилей в потоках массы и тепла. Объемная скорость и поток тепла даются соотношениями [71]

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_H(x) &= \frac{\nabla p}{2\eta} \left[x^2 - \left(\frac{d}{2} \right)^2 \right] + \mathbf{u}_t(0), \\ \mathbf{q}_H &= -\lambda \nabla T + \frac{2}{5} \frac{\lambda T}{p} \nabla p, \end{aligned} \quad (3.45)$$

где последний член в первом уравнении есть скорость скольжения на стенке, а во втором — барнеттовский объемный поток тепла (см. (2.60)).

Усредненные по сечению канала потоки массы и тепла с учетом потоков в двух граничных (кнудсеновских) слоях определяются выражениями

$$\langle \mathbf{u} \rangle = \langle \mathbf{u}_H(x) \rangle + \frac{2}{n} \hat{\mathbf{j}}_t^n, \quad \langle \mathbf{q} \rangle = \langle \mathbf{q}_H \rangle + 2 \hat{\mathbf{j}}_t^q.$$

Используя (3.45) и (3.43), удобно представить $\langle \mathbf{u} \rangle$ и $\langle \mathbf{q} \rangle$ в виде, характерном для соотношений прерывных систем (см. раздел 4):

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{u} \rangle &= -A_{mm} \frac{\nabla p}{T} - A_{mq} \frac{\nabla T}{T^2}, \\ \langle \mathbf{q} \rangle &= -A_{qm} \frac{\nabla p}{T} - A_{qq} \frac{\nabla T}{T^2}, \end{aligned} \quad (3.46)$$

где

$$\begin{aligned} A_{mm} &= \frac{d^2 T}{12\eta} \left[1 + 6C_m \text{Kn} + 5\varepsilon \text{Kn}^2 - \frac{18\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \text{Kn}^3 \right], \\ A_{mq} &= -K_{TS} \frac{\eta T}{\rho} \left[1 - \frac{14}{3\sqrt{\pi}(1+0,5\varepsilon)} \text{Kn} \right], \\ A_{qm} &= \frac{2}{5} \frac{\lambda T^2}{p} \left[1 - \frac{1}{2}(1-0,5\varepsilon) - \frac{7}{3\sqrt{\pi}} \text{Kn} \right], \\ A_{qq} &= -\lambda T^2 \left[1 - \frac{9\varepsilon}{5\sqrt{\pi}} \text{Kn} \right]. \end{aligned} \quad (3.47)$$

Здесь $\text{Kn} = \beta^{1/2}(\eta/pd)$, $\lambda = (15/4)(k/m)\eta$.

Каждый из коэффициентов матрицы Онзагера содержит ряд членов по степеням Kn до квадратичных по числу Кнудсена включительно (напомним, что $\eta \sim \text{Kn}$ и $\lambda \sim \text{Kn}$). Наиболее очевидной выглядит структура коэффициента A_{mm} . В этом случае параболический профиль дает слагаемое $(-d^2/12\eta)\nabla p$, а эффекты скольжения, связанные с первой и второй производными гидродинамической скорости (изотермическое скольжение первого и второго порядка соответственно), вносят вклад порядка Kn и Kn^2 . Кроме того, имеется вклад в $\langle \mathbf{u} \rangle$, обусловленный искажениями профиля скорости течения газа в слое Кнудсена. Здесь также есть два различных по порядку величины члена, связанных соответственно с \mathbf{u}_H' и \mathbf{u}_H'' и вносящих вклад порядка Kn^2 и Kn^3 по отношению к объемному потоку.

Для потока тепла, обусловленного градиентом температуры, вклад кнудсеновских членов составляет величину порядка Kn по отношению к объемному слагаемому, соответствующему переносу тепла по обычному механизму теплопроводности. Этот вклад определяется искажением в граничном слое профиля потока тепла, который остается постоянным в объеме.

Любопытная ситуация реализуется в случае перекрестных явлений — переноса массы за счет градиента температуры и изотермического переноса тепла под действием градиента давления. Легко обнаружить, что для перекрестных коэффициентов выполняются соотношения Онзагера ($A_{mq} = A_{qm}$). Однако природа отдельных вкладов в каждый из этих коэффициентов оказывается различной. Так, в первом порядке по числу Kn в выражении для $\langle \mathbf{u} \rangle$ главным является член, связанный с коэффициентом $K_{TS} = (3/4)(1+0,5\varepsilon)$, который описывает тепловое скольжение. Поправка к нему порядка Kn определяется искажением в граничном слое профиля скорости.

Что же касается изотермического потока тепла, то выполнение соотношений Онзагера в первом порядке по числу Кнудсена обеспечивается учетом двух членов, а именно, объемного (барнеттовского) потока $\sim (2/5)(\lambda T \nabla p/p)$ и кнудсеновского потока тепла, связанного с \mathbf{u}_H' , который вносит вклад того же порядка, что и объемный член. Следующий по порядку Kn член порожден искажением в кнудсеновском слое однородного по сечению изотермического объемного потока тепла.

Система (3.43) демонстрирует также структуру граничных условий, которая может быть получена при использовании других барнеттовских и супербарнеттовских поправок к ФР. Вид граничных условий в барнеттов-

ском приближении для простого газа достаточно подробно рассматривался в [35], а для смеси — в [26, 71, 92, 93]. Отметим основные особенности барнеттовских граничных условий, дополнительных к описанным соотношениями (3.43). В барнеттовских граничных условиях появляются слагаемые двух типов. Так, в дополнение ко второй производной скорости $d^2 \mathbf{u}_\tau/dx^2$ появляются термодинамические силы, выраженные через другие частные производные скорости. В набор термодинамических сил входят также вторые производные температуры газа, причем они проявляются двояким образом: они, с одной стороны, отражают структуру объемной ФР барнеттовского приближения, а с другой — обусловлены изменением вдоль поверхности кнудсеновской ФР (появление этих членов связано со вторым слагаемым в правой части (3.17)). Дополнительные члены отражают эффекты скольжения нового типа, в частности коэффициенты скольжения второго порядка начинают зависеть от коэффициентов аккомодации энергии, а от коэффициентов аккомодации импульса — граничные тепловые потоки и т.д.

Часть из этих эффектов принципиально не может быть предсказана в рамках феноменологического подхода, поскольку в этом подходе в граничных условиях может фигурировать лишь конечное число интегральных характеристик граничного слоя, входящих в уравнения баланса. Нефизические потоки в кнудсеновском слое в принципе не могут появиться в граничных условиях чисто феноменологического происхождения. В то же время в кинетическом подходе они естественным образом через слагаемое

$$\frac{k}{2} \int \Phi(0) \varphi(0)(\mathbf{v}\mathbf{n}) f^{(0)} d\mathbf{v}$$

возникают в граничном производстве энтропии и, следовательно, в граничных условиях. Мы опять приходим к выводу, что феноменологический метод Вальдмана перестает работать при рассмотрении эффектов, выходящих за рамки гидродинамического приближения.

3.7. Граничные условия для нормальных к поверхности потоков

Обсудим дополнительные особенности граничных условий, получаемых из кинетического производства энтропии, на примере нормальных к поверхности потоков. Если не учитывать последнего члена в (3.32), напрямую связанного со структурой Φ , выражение для производства энтропии принимает вид

$$\Delta S_\sigma = -\frac{Q_n^f}{T_0} \frac{T(0) - T_0}{T_0} - \frac{1}{T_0} u_n(0) [P_{nn}^f - p(0)], \quad (3.48)$$

где $u_n(0)$ — проекция гидродинамической скорости на внешнюю нормаль. Этому производству энтропии соответствует пара феноменологических уравнений для скачков на границе температуры и нормальных компонент тензора напряжений вида

$$\begin{aligned} \frac{T(0) - T_0}{T_0} &= L_{00} \frac{Q_n^f}{T_0} + L_{01} \frac{u_n(0)}{T_0}, \\ P_{nn}^f - p(0) &= L_{10} \frac{Q_n^f}{T_0} + L_{11} \frac{u_n(0)}{T_0}. \end{aligned} \quad (3.49)$$

В отличие от чисто феноменологических уравнений [31 – 33, 84, 85], из (3.49) следует, что скачок температуры определяется не только потоком тепла через поверхность, но и значением новой термодинамической силы $u_n(0)$, которая, как было показано выше, в общем случае отлична от нуля и для непроницаемых поверхностей. Ранее соотношения вида (3.49) возникали при наличии на поверхности фазовых переходов (например, для случаев испарения и конденсации [94]). Второе уравнение (3.49) описывает эффект различия давления в газе и нормальных напряжений, действующих на обтекаемую поверхность. В случае поверхности испарения аналогом ему служит скачок давления пара. Этот эффект может трактоваться как некоторое неравновесное поверхностное натяжение в неравновесном газе. Его появление в случае нормального к поверхности градиента температуры обусловлено наличием профиля температуры в кнудсеновском слое. В общем случае оно тесно связано с кнудсеновскими напряжениями, развивающимися в неравновесных газах, находящихся вблизи межфазных поверхностей. В [35] показано, что неравновесное поверхностное натяжение проявляется подобно классическому межфазному натяжению, обусловленному поверхностными напряжениями [95].

Отметим, что в методе Вальдмана, несмотря на учет переноса массы в кнудсеновском слое, в граничных условиях отсутствует второе уравнение (3.49), хотя эта система получена в низшем приближении кинетического метода. При учете же следующих членов в производстве энтропии расхождение между результатами кинетического и феноменологического подходов нарастает [35]. Таким образом, феноменологический подход не воспроизводит не только корректных значений кинетических коэффициентов, но и собственно граничных условий.

Причина неудовлетворительности феноменологического подхода ясна из проведенного в разделе 2 анализа. При выходе за рамки гидродинамического приближения в уравнениях НТ, в том числе и в граничных условиях, должны появиться нефизические потоки. В рамках чисто феноменологического подхода нельзя обосновать введение нефизических потоков. Это связано с тем, что неравновесная функция распределения несет в себе существенно больше информации, чем любой конечный набор уравнений переноса. Основываясь на известной связи информации и энтропии, мы можем утверждать, что феноменологический метод, опирающийся на гидродинамические уравнения переноса, имеет дело с неполной информацией (энтропией), поэтому и полученные с его помощью граничные условия неполны. В кинетическом же подходе такой потери информации (энтропии) не происходит, что и позволяет воспроизвести в требуемом приближении корректные граничные условия.

3.8. Граничные условия на поверхности раздела жидкость – пар

Развитый подход может быть использован для постановки граничных условий и на поверхности раздела жидкость – пар. В случае плоских неподвижных поверхностей граничные условия в рамках метода Вальдмана получены в [81, 82] в форме, близкой к уравнениям (3.49). Жидкие поверхности, однако, имеют дополнительные степени свободы по сравнению с твердыми поверхно-

стями, связанные с их сложным движением. По этой причине при расчете производства энтропии на жидкой поверхности появляются дополнительные потоки и силы. Они имеют скалярную, векторную и тензорную размерности. Термодинамические силы образуются комбинациями операторов ∇ и скорости движения жидкой поверхности. Появление этих дополнительных сил имеет вполне определенный физический смысл. При неупругом рассеянии (или вылете) молекул на неоднородно движущейся поверхности они приобретают распределение, отличное от максвелловского. Это отличие должно сказаться на переносе массы, импульса и энергии в граничных слоях, т.е. в конечном итоге на гидродинамических граничных условиях. Достаточно подробно граничные условия на жидких поверхностях были рассмотрены в [96] в рамках феноменологического подхода и в [97] — на базе кинетического производства энтропии. Мы отсылаем интересующегося читателя к этим работам. Здесь же мы обсудим одно интересное следствие, происходящее от наличия эффектов скачков температуры и давления пара на поверхности испарения.

Речь идет о предсказанном [98] эффекте инверсии профиля температуры: в паровой фазе между двумя жидкими поверхностями наклон профиля температуры может быть противоположным задаваемому разностью температур жидкостей. Этот эффект достаточно подробно обсуждался в рамках КТ [99 – 102] и в рамках НТ [103, 104]. Было показано, что этот эффект находится в согласии со вторым началом термодинамики. Нам понадобятся феноменологические уравнения на поверхности испарения. Они имеют вид [104]

$$\begin{aligned} T(0) - T_0 &= -l_{11}Q_n - l_{12}u_n(0), \\ \frac{T_0[p(0) - p_0]}{\rho_0} &= -l_{21}Q_n - l_{22}u_n(0), \end{aligned} \quad (3.50)$$

где p_0 — равновесное давление пара над плоской поверхностью жидкости, имеющей температуру T_0 , $T(0)$ и $p(0)$ — экстраполированные значения температуры и давления на поверхности жидкости, Q_n — поток тепла через поверхность, $\rho u_n(0)$ — скорость испарения. Мы поставили знаки минус в (3.50), чтобы подчеркнуть положительность значений коэффициентов l_{ij} .

Удобно ввести температуру, отвечающую равновесию жидкости с паром при давлении $p(0)$, T_p . Тогда с использованием уравнения Клапейрона–Клаузиуса можно записать

$$\frac{T_0[p(0) - p_0]}{\rho_0} = (T_p - T_0)L, \quad (3.51)$$

где L — теплота испарения.

Рассмотрим теперь следующую ситуацию. Пусть между двумя жидкими объемами находится плоская щель, заполненная паром. Жидкости поддерживаются при температурах T_1 и T_2 (рис. 1). Определим профиль температуры пара в щели. Мы принимаем, что температуры T_1 и T_2 в жидкости фактически поддерживаются на некотором расстоянии от межфазных поверхностей, а температуры поверхностей T_{01} и T_{02} находятся из самосогласованного решения проблемы. Пусть для определенности $T_1 > T_2$, тогда жидкость испаряется с поверхности 1 и конденсируется на поверхности 2. Будем

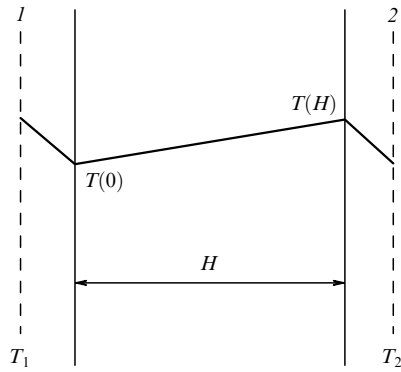


Рис. 1. Профиль температуры, формирующийся в задаче об испарении при $T_1 > T_2$.

считать малой скорость испарения и длину свободного пробега по сравнению с H . Очевидно, что в первом приближении давление пара в щели постоянно. Это означает, что T_p также постоянна, а поток тепла равен нулю. Для температур жидких поверхностей с помощью (3.50) и (3.51) находим

$$T_{01} = T_p + \frac{l_{22}}{L} u_n, \quad T_{02} = T_p - \frac{l_{22}}{L} u_n. \quad (3.52)$$

С помощью первого уравнения (3.50), примененного к поверхностям при $x = 0$ и $x = H$, можно получить

$$\begin{aligned} T(0) &= -\frac{l_{12} - l_{22}}{L} u_n + T_p, \\ T(H) &= \frac{l_{12} - l_{22}}{L} u_n + T_p. \end{aligned} \quad (3.53)$$

Из (3.53) видно, что при $L > l_{22}/l_{12}$ профиль температуры в паровой фазе имеет наклон, противоположный задаваемому внешним перепадом температуры.

Кинетические коэффициенты l_{ij} рассчитывались разными авторами. Для случая полной аккомодации, например в [94], получено

$$\begin{aligned} l_{12} &= T_0 \frac{1}{\rho_0 \sqrt{2RT_0}} \frac{1}{8} \sqrt{\pi} \left(1 + \frac{16}{5\pi} \right), \\ l_{22} &= RT_0^2 \frac{1}{\rho_0 \sqrt{2RT_0}} \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \left(\frac{9}{8} + \frac{4}{\pi} \right). \end{aligned} \quad (7.54)$$

Обратный профиль получается при $L > 4,73RT_0$. Поскольку всегда $L > 10RT_0$, для всех жидкостей мы должны наблюдать обращенный профиль температуры.

Из рассмотренного также ясно, что обращенный профиль температуры должен формироваться и у отдельной поверхности испарения.

4. Неравновесная термодинамика и кинетическая теория прерывных систем

4.1. Феноменологические соотношения

Методы НТ находят широкое применение и в случае так называемых прерывных систем, образованных из двух замкнутых объемов, соединенных узкой капиллярной трубкой, пористой перегородкой или мембраной [3]. Пусть система заполнена N -компонентной газовой сме-

сью, причем между объемами существуют разности (перепады) давления, температуры и концентрации компонентов. Характер изменения параметров смеси в объемах определяется уравнениями баланса вещества и энергии, которые записываются с учетом переноса массы и тепла через сечение соединительного канала. Соответствующие потоки, усредненные по сечению канала, записываются в квазистационарном приближении, отвечая обычным стационарным выражениям с медленно меняющимися значениями параметров в объемах (т.е. на входе и выходе из канала). Боковые стенки канала предполагаются адиабатически изолированными и непроницаемыми для вещества, так что перенос происходит лишь вдоль оси канала.

В рамках классической НТ прерывных систем [3] линейные феноменологические выражения для потоков удается получить с помощью усреднения по сечению канала локальных потоков массы и энергии, которые, в свою очередь, находятся из обычных выражений для производства энтропии в газовой смеси. Процедура усреднения отражается лишь на переопределении феноменологических коэффициентов, для которых по-прежнему выполняются соотношения Онзагера. КТ, основанная на линеаризованном уравнении Больцмана, позволяет не только обосновать подобные линейные соотношения между потоками и термодинамическими силами, но и установить явный вид кинетических коэффициентов матрицы Онзагера. Методы вычисления этих коэффициентов при задании определенных граничных условий на стенках канала рассматривались для произвольных чисел Кнудсена ($Kn = 1/a$, где a — характерный поперечный размер канала) и каналов различной геометрии в целом ряде работ [44, 71, 105–113]. При этом использовались, как правило, модельные представления для линеаризованного интеграла столкновений. Вместе с тем, могут быть получены достаточно общие соотношения для потоков массы и тепла в канале на основе кинетического уравнения с точным интегралом столкновений. Эта проблема рассматривалась в [72, 92, 93, 114, 115]. Проведенный анализ, основанный в том числе на кинетическом выражении для производства энтропии в канале, позволяет существенно расширить систему линейных феноменологических уравнений для потоков. При этом появляется возможность явного выделения вкладов в потоки, связанных с барнеттовскими членами и переносом массы и тепла, локализованным в слое Кнудсена [72, 92, 93]. Как и в предыдущем обсуждении, методы КТ позволяют заметно обогатить содержание и смысл результатов, получаемых при чисто феноменологическом подходе в рамках НТ.

Напомним некоторые соотношения НТ прерывных систем на примере бинарной газовой смеси. Феноменологическое выражение для производства энтропии в единице объема канала записывается в этом случае в виде [3, 44]

$$\langle \Delta S \rangle = -\langle u_m \rangle \frac{\nabla_z p}{T} - \langle h \rangle \frac{\nabla_z T}{T^2} - \frac{p}{T} (\langle u_1 \rangle - \langle u_2 \rangle) \nabla_z y_1. \quad (4.1)$$

Здесь $\langle u_\alpha \rangle$ — макроскопическая скорость компонента α смеси,

$$n \langle u_m \rangle = \sum_{\alpha=1}^2 n_\alpha \langle u_\alpha \rangle$$

— среднемолярный поток смеси,

$$\langle h \rangle = \langle q \rangle - \frac{5}{2} \sum_{\alpha=1}^2 p_{\alpha} \langle w_{\alpha} \rangle$$

— приведенный поток тепла. При этом $\nabla_z p$, $\nabla_z T$ и $\nabla_z y_1$ — градиенты давления, температуры и относительной концентрации компонента 1 вдоль оси канала (ось z), обозначение $\langle \dots \rangle$ соответствует усреднению по сечению канала. Заметим, что разность скоростей компонентов фактически определяет диффузионный поток компонента 1 в системе отсчета, где $\langle u_m \rangle = 0$, поскольку $J_{1D} = n_1(\langle u_1 \rangle - \langle u_m \rangle) = n y_1 y_2 (\langle u_1 \rangle - \langle u_2 \rangle)$.

Производство энтропии ΔS имеет вид билинейной комбинации потоков и термодинамических сил. Соответствующие ему линейные феноменологические соотношения записываются как

$$\begin{pmatrix} \langle u_m \rangle \\ \langle u_1 \rangle - \langle u_2 \rangle \\ \langle h \rangle \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} A_{mm} & A_{m1} & A_{mq} \\ A_{1m} & A_{11} & A_{1q} \\ A_{qm} & A_{q1} & A_{qq} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T^{-1} \nabla_z p \\ p T^{-1} \nabla_z y_1 \\ T^{-2} \nabla_z T \end{pmatrix}. \quad (4.2)$$

Для коэффициентов A_{ik} справедливы соотношения взаимности Онзагера $A_{ik} = A_{ki}$.

В гидродинамике и кинетической теории газовых смесей удобней использовать среднемассовую скорость $\langle u \rangle = \sum_{\alpha} (\rho_{\alpha} / \rho) \langle u_{\alpha} \rangle$. Легко убедиться, что $\langle u \rangle$ и $\langle u_m \rangle$ для бинарной смеси связаны соотношением

$$\langle u \rangle = \langle u_m \rangle + \frac{m_1 - m_2}{\rho} J_{1D}. \quad (4.3)$$

Тогда вместо системы (4.2) имеем [116–118]

$$\begin{pmatrix} \langle u_m \rangle \\ \langle u_1 \rangle - \langle u_2 \rangle \\ \langle h \rangle \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \lambda_{mm} & \lambda_{m1} & \lambda_{mq} \\ \lambda_{1m} & \lambda_{11} & \lambda_{1q} \\ \lambda_{qm} & \lambda_{q1} & \lambda_{qq} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T^{-1} \nabla_z p \\ p T^{-1} \nabla_z d_{1z} \\ T^{-2} \nabla_z T \end{pmatrix}, \quad (4.4)$$

где $d_{1z} = \nabla_z y_1 + (y_1 - \rho_1 / \rho) \nabla_z \ln p$, а для коэффициентов матрицы Онзагера по-прежнему $\lambda_{ik} = \lambda_{ki}$.

Обратимся теперь к кинетическому анализу проблемы.

4.2. Кинетические выражения для усредненных потоков в канале

Рассмотрим течение многокомпонентной газовой смеси в круглом цилиндрическом капилляре радиусом R под действием градиентов давления ($k = p^{-1} \nabla_z p$), температуры ($\tau = T^{-1} \nabla_z T$) и концентрации ($s_{\alpha} = \nabla_z y_{\alpha}$). Предположим, что p , T и y_{α} слабо меняются на характерной средней длине свободного пробега молекул, так что $|k| \ll 1$, $|\tau| \ll 1$, $|s_{\alpha}| \ll 1$.

Для медленных течений смеси в канале функция распределения молекул сорта α ищется в виде

$$\begin{aligned} f_{\alpha}(\mathbf{v}_{\alpha}, r) &= f_{\alpha}^{(0)} [1 + \Phi_{\alpha}(\mathbf{v}_{\alpha}, \mathbf{x}_{\perp})], \\ f_{\alpha}^{(0)} &= f_{\alpha 0} \left[1 + k z + \left(\beta_{\alpha} v_{\alpha}^2 - \frac{5}{2} \right) \tau z + y_{\alpha}^{-1} s_{\alpha z} \right]. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Здесь \mathbf{x}_{\perp} — двумерный радиус-вектор в поперечном сечении канала, нижний индекс "0" соответствует параметрам абсолютного максвелловского распределения.

Неравновесная добавка Φ_{α} удовлетворяет системе линейаризованных уравнений вида [93, 107]

$$\mathbf{v}_{\alpha \perp} \frac{\partial \Phi_{\alpha}}{\partial \mathbf{x}_{\perp}} + v_{\alpha z} \left(\beta_{\alpha} v_{\alpha}^2 - \frac{5}{2} \right) \tau = \sum_{\beta} L_{\alpha \beta} (\Phi_{\alpha}, \Phi_{\beta}), \quad (4.6)$$

которое должно быть дополнено граничными условиями на стенке канала [107, 119]

$$\Phi_{\alpha}(\mathbf{x}_{\alpha}^F, \mathbf{v}_{\alpha}) = A \Phi_{\alpha}(\mathbf{x}_{\perp}^F, \mathbf{v}_{\alpha}), \quad \mathbf{v}_{\alpha \perp} \mathbf{n}_{\perp}(\mathbf{x}_{\perp}^F) > 0, \quad \mathbf{x}_{\perp}^F \in dF. \quad (4.7)$$

Здесь A — обобщенный граничный оператор, удовлетворяющий свойству взаимности, $\mathbf{n}_{\perp}(\mathbf{x}_{\perp}^F)$ — единичная нормаль в точке \mathbf{x}_{\perp}^F поверхности канала, dF — дифференциальный элемент поверхности.

Воспользуемся известными интегральными соотношениями метода ЧЭ, возникающими при решении задачи диффузии и теплопроводности в неограниченном пространстве [48, 116]:

$$\begin{aligned} \frac{n}{n_{\alpha}} \left(\delta_{\alpha \gamma} - \frac{\rho_{\alpha}}{\rho} \right) v_{\alpha z} &= \sum_{\beta} L_{\alpha \beta} (v_z \Phi_{\beta}^{\gamma}), \\ \left(\beta_{\alpha} v_{\alpha}^2 - \frac{5}{2} \right) v_{\alpha z} &= \sum_{\beta} L_{\alpha \beta} (v_z \Phi_{\beta}). \end{aligned} \quad (4.8)$$

Легко убедиться, что усредненные по сечению канала s диффузионная скорость $\langle w_{\alpha} \rangle = \langle u_{\alpha} \rangle - \langle u \rangle$ и приведенный поток тепла $\langle h \rangle$ определены выражениями

$$\begin{aligned} \langle w_{\gamma z} \rangle &= \frac{1}{s} \int_s ds \left[\frac{1}{n} \sum_{\beta} \frac{n}{n_{\beta}} \left(\delta_{\beta \gamma} - \frac{\rho_{\beta}}{\rho} \right) v_{\beta z} f_{\beta 0} \Phi_{\beta} \right], \\ \langle h_z \rangle &= \frac{kT}{s} \int_s ds \left[\sum_{\alpha} \left(\beta_{\alpha} v_{\alpha}^2 - \frac{5}{2} \right) v_{\alpha z} f_{\alpha 0} \Phi_{\alpha} \right]. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Используя (4.8), а также свойство симметрии линейаризованного оператора столкновений ($[\Phi, L\Psi] = [\Psi, L\Phi]$) можно записать выражения (4.9) в виде

$$\begin{aligned} \langle w_{\gamma z} \rangle &= \frac{1}{ns} \int_s [\Phi, L(v_z \Phi_{\beta}^{\gamma})] ds = \frac{1}{ns} \int_s [\Phi_{\beta}^{\gamma}, L(v_z \Phi)] ds, \\ \langle h_z \rangle &= \frac{kT}{ns} \int_s [\Phi, L(v_z \Phi_t)] ds = \frac{kT}{ns} \int_s [\Phi_t, L(v_z \Phi)] ds, \end{aligned} \quad (4.10)$$

где введены обозначения

$$[\Phi, \Psi] = \sum_{\alpha} \int f_{\alpha 0} \Phi_{\alpha} \Psi_{\alpha} d\mathbf{v}_{\alpha}, \quad L(v_z \Psi_{\alpha}) = \sum_{\beta} L_{\alpha \beta} (v_z \Psi_{\alpha}). \quad (4.11)$$

Заменяя $L(\Phi)$ в подынтегральных выражениях левой частью кинетического уравнения (4.6), после интегрирования по скоростям и сечению канала находим [93]

$$\begin{aligned} \langle w_{\alpha z} \rangle &= - \sum_{\beta} D_{\alpha \beta} d_{\beta z} - D_{T\alpha} \nabla_z \ln T + \frac{2}{nR} M_d^{\alpha}(R), \\ \langle h_z \rangle &= - \lambda' \nabla_z T - kT \sum_{\beta} D_{T\beta} n d_{\beta z} + \frac{2kT}{R} M_q(R). \end{aligned} \quad (4.12)$$

Здесь λ' — коэффициент теплопроводности:

$$\lambda' = -k \left[v_z \Phi_t, v_z \left(\beta v^2 - \frac{5}{2} \right) \right], \quad (4.13)$$

а $D_{\alpha\beta}$ и $D_{T\alpha}$ совпадают с определениями коэффициентов многокомпонентной диффузии и термодиффузии [48]. В правой части (4.12) фигурируют также моменты функции распределения на стенке канала, оказывающиеся функционалами известных решений $\Phi_{d\alpha}^j$ и $\Phi_{t\alpha}$:

$$M_d^\alpha(R) = [v_z \Phi_d^\alpha, v_r \Phi(R)], \quad M_q(R) = [v_z \Phi_t, v_r \Phi(R)]. \quad (4.14)$$

Заметим, что выражения для диффузионной скорости и потока тепла (4.12) формально не содержат слагаемых, связанных с наличием барнеттовских вкладов. Между тем, как следует из результатов, приведенных в разделе 2.5 обзора, эти члены (поток тепла за счет градиента давления, бародиффузия в вязком потоке) должны, безусловно, присутствовать в соответствующих выражениях. Проблема легко разрешается, если учесть, что объемные (барнеттовские) вклады содержатся в значениях моментов функции распределения на стенках канала. Соответствующие вычисления (см. [72, 93]) приводят к результатам

$$\begin{aligned} \langle w_{\alpha z} \rangle &= - \sum_{\beta} D_{\alpha\beta} d_{\beta z} - D_{T\alpha} \nabla_z \ln T - \frac{b_\alpha}{\eta} \nabla_z p + \frac{j_{w\alpha}}{n_\alpha}, \\ \langle h_z \rangle &= -\lambda' \nabla_z T - p \sum_{\beta} D_{T\beta} (d_{\beta z} + K_{T\beta} \nabla_z \ln T) - \\ &\quad - a_B \frac{kT}{\eta} \nabla_z p + j_q. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Здесь введены термодиффузионные отношения, так что

$$\sum_{\beta} D_{\alpha\beta} K_{T\beta} = D_{T\alpha}, \quad \sum_{\alpha} K_{T\alpha} = 0$$

и полный коэффициент теплопроводности смеси

$$\lambda = \lambda' - nk \sum_{\alpha} K_{T\alpha} D_{T\alpha}.$$

Коэффициенты b_α и a_B определяются приведенными ниже соотношениями и соответствуют барнеттовскому приближению, так как могут быть выражены с помощью $\Phi_{B\alpha}$ [93]:

$$\begin{aligned} b_\alpha &= -\langle v_z \Phi_d^\alpha, v_r^2 v_z \Phi_p \rangle = -\frac{1}{2} \frac{n_\alpha}{n} \int v_{\alpha z} f_{\alpha 0} \Phi_{B\alpha} d\mathbf{v}_\alpha, \\ a_B &= -\langle v_z \Phi_t, v_r^2 v_z \Phi_p \rangle = -\frac{1}{2} \left\langle v_z \left(\beta v^2 - \frac{5}{2} \right), v_z \Phi_B \right\rangle. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Моменты кнудсеновской функции распределения $j_{w\alpha}$ и j_q соответствуют локализованным в слое Кнудсена диффузионным и тепловым потокам (см. аналогичные представления в разделе 3.6) и записываются как [93]

$$\begin{aligned} \frac{j_{w\alpha}}{n_\alpha} &= \frac{2}{nR} [v_z \Phi_d^\alpha, v_r \varphi(R)] = \\ &= \frac{1}{s} \int_s ds \int \frac{1}{n} \sum_{\beta} \frac{n}{n_\beta} \left(\delta_{\beta\alpha} - \frac{\rho_\beta}{\rho} \right) v_{\beta z} f_{\beta 0} \varphi_\beta d\mathbf{v}_\beta, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{j_q}{kT} &= \frac{2}{R} [v_z \Phi_t, v_r \varphi(R)] = \\ &= \frac{1}{s} \int_s ds \int \sum_{\beta} \left(\beta_\beta^2 - \frac{5}{2} \right) v_{\beta z} f_{\beta 0} \varphi_\beta d\mathbf{v}_\beta. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Мы не приводим здесь детали вывода выражения для усредненной по сечению канала среднемассовой скорости смеси $\langle u_z \rangle$. Конечный результат может быть представлен в виде [72, 93]

$$\langle u_z \rangle = -\frac{R^2}{8\eta} \nabla_z p + u_h(R) + \frac{j_m}{\rho}, \quad (4.18)$$

где

$$\frac{j_m}{\rho} = \frac{kT}{\eta} \frac{1}{R} [v_z \Phi_B, v_r \varphi(R)] = \frac{1}{s} \int_s ds \int \sum_{\alpha} \frac{m_\alpha}{\rho} v_{\alpha z} f_{\alpha 0} \varphi_\alpha d\mathbf{v}_\alpha. \quad (4.19)$$

Заметим, что барнеттовские коэффициенты a_B и b_α могут быть вычислены с помощью (4.16) на основе известных решений первого приближения метода ЧЭ. Полное определение усредненных по сечению значений скорости и потоков тепла требует нахождения скорости скольжения $u_h(R)$ и локализованных в слое Кнудсена потоков. Вычисление последних можно осуществить в рамках развитых методов решения линеаризованного уравнения для граничных задач [40].

Некоторые результаты таких вычислений приведены в предыдущем разделе на примере течения газа в плоском канале (см. (3.46) и (3.47)). Рассмотрим еще один характерный пример, относящийся к расчету усредненного по сечению канала диффузионного потока при малых числах Кнудсена. Используя (4.15), запишем выражение для $J_{1D} = n y_1 y_2 (\langle w_1 \rangle - \langle w_2 \rangle)$ для бинарной газовой смеси в виде

$$\begin{aligned} J_{1D} &= -n[D_{12}]_1 \left[\nabla_z y_1 + \left(y_1 - \frac{\rho_1}{\rho} \right) \nabla_z \ln p + \right. \\ &\quad \left. + [\alpha_T]_1 y_1 y_2 \nabla_z \ln T \right] - (b_2 - b_1) \frac{1}{\eta} \nabla_z p + (y_2 j_{w1} - y_1 j_{w2}). \end{aligned} \quad (4.20)$$

Член в квадратных скобках соответствует обычному результату первого приближения метода ЧЭ [1, 48]. Непосредственный расчет следующих (барнеттовского и кнудсеновского) членов показывает, что в первом приближении по числу Кнудсена вклады от них оказываются сравнимыми с бародиффузионным членом, входящим в квадратные скобки (4.20). Используя при расчете b_α представление для $\Phi_{d\alpha}^B$, соответствующее учету лишь одного члена в разложении по полиномам Сонина [1, 48], получаем [92]

$$b_2 - b_1 = \frac{nm_1 m_2}{\rho k T} [D_{12}]_1 \left(y_1 \frac{\eta_2}{\eta} - y_2 \frac{\eta_1}{\eta} \right), \quad (4.21)$$

где η_α — парциальный коэффициент вязкости и $[D_{12}]_1$ — коэффициент взаимной диффузии, рассчитанные в первом приближении Чепмена–Каулинга.

Легко заметить, что учет (4.21) приводит к переопределению коэффициента бародиффузии и выражение для J_{1D} совпадает с результатом (2.62), полученным в приближении 13 моментов Грэда [20].

Потоки, локализованные в слое Кнудсена, вычислялись в [71, 120] с использованием приближенного метода Лоялки [60, 61], соответствующего простейшему приближению вариационного метода [119]. Учет вклада от них в первом приближении по числу Кнудсена приводит к следующему окончательному выражению для усредненного диффузионного потока в канале:

$$J_{1D} = -n[D_{12}]_1 [\nabla_z y_1 + \bar{\alpha}_p y_1 y_2 \nabla_z \ln p + [\alpha_T]_1 y_1 y_2 \nabla_z \ln T], \quad (4.22)$$

где постоянная бародиффузии, рассчитанная для модели полностью диффузного рассеяния от стенки ($\varepsilon_\alpha = 1$), имеет вид [92, 120]

$$\bar{\alpha}_p = \frac{1}{2} \left(\alpha_p^B + \frac{m_2^{1/2} - m_1^{1/2}}{m_1^{1/2} y_1 + m_2^{1/2} y_2} \right).$$

Отметим, что выражение (4.22) справедливо для произвольной геометрии сечения канала. Зависимость от геометрии (плоский канал, цилиндрический капилляр) появляется в следующем порядке по числу Кнудсена [71].

Сравнение J_{1D} с феноменологическим соотношением (4.2) дает, в частности, $A_{m1} = T p^{-1} D_{12} \alpha_p$. Симметричным этому коэффициенту оказывается коэффициент A_{1m} , определяющий вклад с градиентом концентрации в среднемольный поток $n\langle u_m \rangle$. В области малых чисел Кнудсена изотермический поток $n\langle u_m \rangle$ можно представить в виде [109]

$$n\langle u_m \rangle = n\langle u_v \rangle + n\sigma_{12} D_{12} (\nabla_z y_1 + \alpha_p^v y_1 y_2 \nabla_z \ln p),$$

где $\langle u_v \rangle$ — усредненный вязкий поток смеси, σ_{12} — коэффициент диффузионного скольжения [121].

Тогда условие симметрии $A_{1m} = A_{m1}$ приводит к соотношению $\sigma_{12} = -\bar{\alpha}_p$. Непосредственные расчеты, проведенные в ряде работ [108–113, 119, 120], подтверждают выполнение этого условия. Заметим, что если расчет σ_{12} связан главным образом с решением кинетической задачи для слоя Кнудсена, то для расчета $\bar{\alpha}$ требуется одновременный учет барнеттовского и кнудсеновского вкладов. Мы уже встречались с аналогичной ситуацией в случае течения чистого газа в канале при анализе выполнения соотношения $A_{mq} = A_{qm}$.

4.3. Теорема взаимности и соотношения симметрии

Симметрия коэффициентов матрицы Онзагера в выражениях для полных потоков (4.2) и (4.4) может быть доказана как в рамках общих статистических представлений НТ, так и на уровне чисто кинетического подхода, если воспользоваться симметрией ядра оператора столкновений, а также для ядра граничного оператора A . Для течений чистого газа симметрия коэффициентов A_{ik} или λ_{ik} доказывалась в [45, 70–72, 107, 115].

Как известно, в гидродинамике и электродинамике существуют общие соотношения, называемые теоремами взаимности [122, 123], которые следуют непосредственно из основных уравнений и могут быть с успехом применены в конкретных расчетах. Подобная ситуация наблюдается и в кинетической теории газов, где использование соотношений взаимности позволяет также значительно упростить расчеты при решении конкретных задач. Помимо этого теоремы взаимности дают возможность сделать определенные заключения о свойствах

симметрии кинетических коэффициентов [122, 124, 125]. Доказательства, основанные на теоремах взаимности, не требуют привлечения соображений НТ, поэтому их можно рассматривать как косвенное подтверждение соотношений взаимности Онзагера.

В кинетической теории соотношения взаимности впервые были сформулированы и использованы в работах Вальдмана [126–128]. Применительно к проблеме течения простого газа в капилляре они были получены в [129], а в [130–133] они использовались при доказательстве симметрии кинетических коэффициентов, связанных с внешним обтеканием газом твердых тел. Здесь мы рассмотрим течение многокомпонентной смеси под действием перепадов давления Δp и температуры ΔT в капилляре, соединяющем два сосуда.

Функции распределения молекул компонентов газа будем искать в виде (2.8) $f_\alpha = f_{\alpha 0}(1 + \phi_\alpha)$, где $f_{\alpha 0}$ — абсолютное максвелловское распределение, а ϕ_α — поправка к нему. Рассмотрим два стационарных течения. Первое вызвано перепадом температуры между сосудами, соответствующую поправку обозначим $\phi_{\alpha T}$, а второе — перепадом давления ($\phi_{\alpha p}$). Функции $\phi_{\alpha T}$ и $\phi_{\alpha p}$ удовлетворяют стационарным уравнениям (ср. (2.9))

$$\mathbf{v}_\alpha \frac{\partial \phi_{\alpha T}}{\partial \mathbf{r}} = L(\phi_T), \quad \mathbf{v}_\beta \frac{\partial \phi_{\beta p}}{\partial \mathbf{r}} = L(\phi_p). \quad (4.23)$$

Умножим первое уравнение (4.23) на $\phi_{\alpha p} I$, а второе — на $\phi_{\beta T} I$, где I — оператор инверсии в пространстве скоростей ($I\phi(\mathbf{v}) = \phi(-\mathbf{v})$), проинтегрируем с весами $f_{\alpha 0}$ и $f_{\beta 0}$ и просуммируем по компонентам смеси. Произведем вычитание второго полученного таким путем равенства из первого, в результате придем к соотношению

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} [\phi_p I \mathbf{v} \phi_T] = 0, \quad (4.24)$$

где мы воспользовались инвариантностью оператора столкновений по отношению к действию оператора I и его симметрией.

Интегрируя написанное равенство по объему газа и используя теорему Остроградского–Гаусса, получаем

$$\int_{\Sigma_g} [\phi_p I \mathbf{v} n_\perp \phi_T] d\Sigma_g + \int_{\Sigma_w} [\phi_p I \mathbf{v} n_\perp \phi_T] d\Sigma_w = 0, \quad (4.25)$$

где интегрирование в первом слагаемом ведется по поверхностям, проходящим через газ, а во втором — по поверхностям стенок капилляра и частично сосудов (рис. 2).

Прежде чем перейти к конкретному использованию равенства (4.25), покажем, что второй интеграл равен нулю. С этой целью переместим поверхности Σ_g непосредственно к стенкам сосудов, тогда получим

$$\int_{\Sigma_{g\infty}} [\phi_p I \mathbf{v} n_\perp \phi_T] d\Sigma_{g\infty} + \int_{\Sigma_w} [\phi_p I \mathbf{v} n_\perp \phi_T] d\Sigma_w = 0. \quad (4.26)$$

Поверхности $\Sigma_{w\infty}$ проходят далеко от устья капилляра, и мы можем считать их температуру постоянной. Через эти поверхности не осуществляется перенос массы и тепла. Примем, что максвелловские распределения $f_{\alpha 0}$ отвечают температуре T_0 левого сосуда. Тогда, как показано в [115], для любой точки на поверхности этого

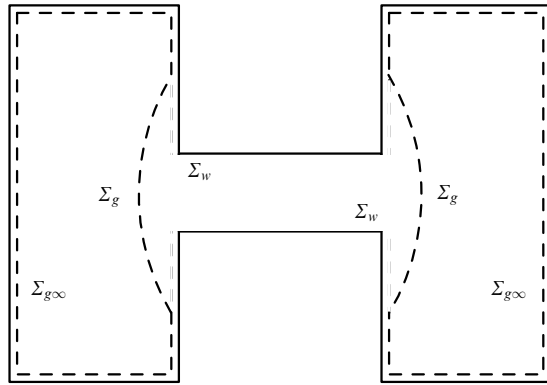


Рис. 2. К доказательству теоремы взаимности.

сосуда имеет место равенство

$$[\phi_p I \mathbf{v}_{\perp} \phi_T] \Big|_{\Sigma_{w\infty}} = 0. \quad (4.27)$$

Очевидно, что аналогичное (4.27) равенство можно получить и для второго сосуда, температура которого $T = T_0 + \Delta T$. Это ясно из общих соображений "симметричности" сосудов и из того, что перенормировка функций f_{x0} к температуре второго сосуда дает поправки к ϕ_{xT} и ϕ_{xp} вида $(\beta v_x^2 - 3/2)\Delta T/T_0$. Поскольку потоки тепла и массы через поверхности стенок сосуда равны нулю, то эта перенормировка не сказывается на виде левой части равенства (4.27).

В результате из (4.27) следует соотношение

$$\int_{\Sigma_w} [\phi_p I \mathbf{v}_{\perp} \phi_T] d\Sigma_w = 0, \quad (4.28)$$

которое для рассмотренного течения было получено несколько иным, более громоздким путем в [129].

Таким образом, равенство (4.25), выражающее теорему взаимности, приобретает вид

$$\int_{\Sigma_g} [\phi_p I \mathbf{v}_{\perp} \phi_T] d\Sigma_g = 0. \quad (4.29)$$

При удалении поверхностей Σ_g от устья капилляра функции $f_x = f_{x0}(1 + \phi_{xT})$ и $f_x = f_{x0}(1 + \phi_{xp})$ достаточно быстро (быстрее, чем $1/R$, где R — расстояние от устья капилляра) стремятся к равновесным распределениям, отвечающим данным значениям температуры и давления в сосудах, т.е. на поверхностях Σ_g значения ϕ_{xp} и ϕ_{xT} , очевидно, равны либо нулю (для сосуда, в котором f_{x0} отвечает заданным T_0 и p_0), либо $\phi_{xp} = \Delta p/p_0$ и $\phi_{xT} = (\beta v_x^2 - 5/2)\Delta T/T_0$ (для сосуда, в котором поддерживаются избыточные давление Δp или температура ΔT). Используя это обстоятельство, можно легко вычислить интегралы в (4.29) и получить равенство

$$\left(\langle u_{mT} \rangle \frac{\Delta p}{T_0} - \langle h_p \rangle \frac{\Delta T}{T_0^2} \right) \Sigma_0 = 0, \quad (4.30)$$

где $\langle u_{mT} \rangle$ и $\langle h_p \rangle$ — средние по сечению капилляра Σ_0 среднемолярная скорость, вызванная градиентом температуры, и поток тепла, обусловленный градиентом давления, соответственно.

Используя (4.2), можно записать

$$\langle u_{mT} \rangle = \Lambda_{mq} \frac{1}{T^2} \frac{\Delta T}{H}, \quad \langle h_p \rangle = \Lambda_{qm} \frac{1}{T} \frac{\Delta p}{H},$$

где H — длина капилляра. Подставляя эти выражения в (4.30) и учитывая, что перепады температуры и давления являются независимыми параметрами, приходим к симметрии кинетических коэффициентов: $\Lambda_{qm} = \Lambda_{mq}$.

5. Неравновесная термодинамика и задачи внешнего обтекания тел

5.1. Общие замечания

Методы НТ и КТ находят широкое применение и при анализе течений разреженных газов вблизи выпуклых тел [39, 40, 91, 134, 135]. Ниже мы рассмотрим лишь медленные течения газов, исследованию которых стали уделять серьезное внимание в последние десятилетия в связи с интенсивным развитием аэрозольных технологий [135–137].

Как известно, центральной проблемой течения газа вблизи конденсированных тел является расчет силы вязкого сопротивления. Для малых чисел Кнудсена и Рейнольдса, отвечающих режиму так называемых ползущих течений, на основе гидродинамического подхода с учетом скольжения, а также с помощью численных и вариационных методов решения кинетического уравнения были получены результаты, воспроизводящие с той или иной точностью известную формулу Стокса [40]. Аналогичные подходы применялись к решению целого ряда родственных задач, к которым относятся задача о движении каплей в собственном паре [138, 139], расчет кинетических тепловых эффектов [132, 140–144], расчет скорости термофореза и диффузиофореза аэрозольных частиц [91, 134–137, 145]. Непосредственное применение методов НТ к анализу движения частиц в разреженных газах позволило предсказать эффекты тепловой [91] и диффузионной [145] поляризации частиц при их движении в однородных газах и газовых смесях, а также их связь с явлениями термо- и диффузиофореза. Наряду с этим была продемонстрирована симметрия тензора подвижности частиц как следствие соотношений взаимности Онзагера [130, 131].

До настоящего времени наиболее развитым в изучении дисперсных систем считался метод, основанный на модели "запыленного газа" (dusty gas model). Первоначально он использовался для анализа диффузии газов в пористых средах и капиллярах при произвольных числах Кнудсена [118, 134]. Полученные в нем соотношения для потоков имеют фактическое отношение к НТ прерывных систем. В дальнейшем была продемонстрирована эффективность метода для описания аэродисперсных систем [135], в частности при анализе явлений термофореза аэрозольных частиц [146, 147], а также электрокинетических [148] и диффузионных явлений [149]. Ниже мы остановимся на другом подходе с применением методов НТ к исследованию дисперсных систем, который был предложен впервые в [150]. В отличие от [147–149], где используется ансамбль большого числа частиц, в нем анализируется движение одиночных частиц в неоднородном по температуре (или концентрации) газе (газовой смеси). В этом случае нет необходимости вовлекать в рассмотрение интегральные феноменологические соот-

ношения для прерывных систем, вместо них используются локальные феноменологические уравнения, позволяющие установить новые связи между различными неравновесными эффектами.

Рассматриваемый подход обобщался также на случай движения сферы в газовой смеси [145]. В [124, 151] на его основе получены общие феноменологические уравнения движения частиц произвольной геометрии в неоднородных многокомпонентных газовых либо жидких средах, способных проводить электрический ток. Возможность обобщения метода на случай течений, в которых необходимо учитывать высшие производные макропараметров газа, показана в [151].

5.2. Неравновесная термодинамика движения частиц в неоднородном газе

Рассмотрим движение частицы произвольной геометрии в многокомпонентной газовой смеси, в которой поддерживаются постоянные внешние градиенты температуры $\nabla_\infty T$ и концентрации $\nabla_\infty C_i$. Примем также, что частица движется с постоянной скоростью \mathbf{u}_∞ относительно среднемассовой скорости смеси под действием внешней силы \mathbf{F} .

Вычислим производство энтропии ΔS_p , связанное с наличием в неоднородном газе посторонней частицы. Уравнение баланса энтропии, справедливое как для газа, так и для находящейся в нем частицы, может быть записано в виде

$$\operatorname{div}(\mathbf{u}s + \mathbf{J}^{s'}) = \sigma.$$

Здесь $\mathbf{J}^{s'}$ — поток энтропии в системе координат, связанной с центром масс движущегося газа. Проинтегрируем это уравнение по объему газа, содержащему частицу. Справа получим полное значение производства энтропии ΔS_V . Левую часть преобразуем по теореме Остроградского–Гаусса в интеграл по окружающей объем поверхности. В качестве такой поверхности удобно взять цилиндр достаточно большого радиуса с центром симметрии, совпадающим с центром масс частицы, и осью, направленной вдоль внешних градиентов температуры и концентрации (ось z). Если принять радиус цилиндра много большим его высоты, то интегрирование по поверхности цилиндра сведется к интегрированию по его торцам, т.е.

$$\Delta S_V = 2\pi \int_0^\infty (u_z s + J_z^{s'}) r dr \Big|_{z=-H}^{z=H}. \quad (5.1)$$

Отметим два важных обстоятельства. Во-первых, в выражение (5.1) входит лишь поток энтропии в газе. Это означает, что, хотя мы и не знаем структуры потока и производства энтропии вблизи поверхности частицы, мы все же можем рассчитывать производство энтропии, связанное с присутствием частицы, но по асимптотическому виду потока энтропии в газе вдали от частицы. Во-вторых, в (5.1) мы можем выбрать торцы цилиндра столь удаленными от частицы, что для потока энтропии можно использовать чисто гидродинамические выражения, поскольку кинетические поправки будут давать вклад $\sim 1/H$ и ими можно пренебречь.

Полный поток энтропии в газовой смеси можно представить в виде [3]

$$J_z^s = u_z s + J_z^{s'} = \frac{u_r(p\delta_{rz} + \pi_{rz})}{T_0} + \frac{q_z}{T} + \sum \frac{J_{iz}(\mu_i - \mu_N)}{T_0}, \quad (5.2)$$

где μ_i — химический потенциал i -го компонента, число которых равно N .

Распределения температуры, давления и концентраций вдали от частицы могут быть найдены из общих решений стационарных уравнений Навье–Стокса для скорости и давления и Лапласа для температуры и концентраций. Общие решения, как известно, могут быть записаны в виде [122, 152, 153]

$$\begin{aligned} p &= p_0 + \sum_{n=-2}^{\infty} p_n, \\ \mathbf{u} &= \mathbf{u}_0 + \sum_{n=-2}^{\infty} \left(\operatorname{rot}[\mathbf{r}\chi_n] + \nabla\beta_n + \frac{n+3}{2\eta^2(n+1)(2n+3)} r^2 \nabla p_n - \right. \\ &\quad \left. - \frac{n}{\eta(n+1)(2n+3)} \mathbf{r}p_n \right), \\ T &= T_0 + \sum_{n=-2}^{\infty} T_n + (\nabla T \mathbf{r}), \quad C_j = C_{j0} + \sum_{n=-2}^{\infty} C_{jn} + (\nabla C_j \mathbf{r}). \end{aligned} \quad (5.3)$$

Здесь $p_n, \chi_n, \beta_n, T_n, C_{jn}$ — сферические гармоники порядка n . Значения $n \leq -2$ предполагают убывание возмущений, вносимых частицей в заданное внешнее распределение, на больших от нее расстояниях $r \rightarrow \infty$.

Введем специальные обозначения для сферических гармоник с $n = -2$

$$T_{-2} = \frac{(\mathbf{A}\mathbf{r})}{r^3}, \quad C_{j-2} = \frac{(\mathbf{B}_j\mathbf{r})}{r^3}, \quad p_{-2} = \frac{(\mathbf{f}\mathbf{r})}{r^3}, \quad (5.4)$$

где величины \mathbf{A} и \mathbf{B} могут быть названы соответствующими температурным и концентрационным дипольными моментами частицы.

Далее мы используем кинетические выражения для величин $\pi, \mathbf{J}_i, \mathbf{q}$, соответствующие первому приближению метода ЧЭ:

$$\begin{aligned} \pi &= -\eta \nabla \mathbf{u}, \quad \mathbf{q} = -\lambda \nabla T - T \sum_{j=1}^{N-1} \chi_j^c \nabla C_j, \\ \mathbf{J}_i &= \rho_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}) = -\frac{\rho_i D_i^T}{T} \nabla T - \rho \sum_{j=1}^{N-1} D_{ij} \nabla C_j, \end{aligned} \quad (5.5)$$

где $\lambda, D_{ij}, D_i^T, \chi_j^c$ — коэффициенты теплопроводности, взаимной диффузии, термодиффузии и эффекта Дюфура. Здесь опущены члены, связанные с бародиффузией, поскольку, как показывают расчеты, из-за отсутствия внешнего градиента давления их вклад оказывается равным нулю.

Подставляя (5.5) в (5.1), получаем следующее выражение для производства энтропии:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{q_H \delta T}{T_0^2} + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{J_{iH} \delta(\mu_i - \mu_N)}{T_0} + \frac{\mathbf{F}\mathbf{u}_m}{T_0} + \frac{\mathbf{P}\nabla T}{T_0} + \\ &+ \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\mathbf{Q}_j \nabla C_j}{T_0}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Здесь введено обозначение для средней молярной скорости газовой смеси \mathbf{u}_m и использовано соотношение $\mathbf{F} = -4\pi\mathbf{f}$, q_H и J_{iH} — полные количества тепла и массы компонентов смеси, переносимые через плоскости

$z = \pm H$. Векторы \mathbf{P} и \mathbf{Q} имеют вид

$$\mathbf{P} = 4\pi \left[\frac{\lambda \mathbf{A}}{T_0} + \sum_k \sum_j \frac{\partial(\mu_k - \mu_N)}{\partial C_j} \mathbf{B}_j \frac{\rho_k D^T}{T_0} \right],$$

$$\mathbf{Q}_i = 4\pi \left[-\rho_0 \sum_k \sum_i D_{ki} \frac{\partial(\mu_k - \mu_N)}{\partial C_j} \mathbf{B}_j + T_0 \chi_i^c \mathbf{A} \right]. \quad (5.7)$$

Первые два слагаемые в (5.6) описывают производство энтропии в отсутствии частицы. Последние три связаны с присутствием частицы в неоднородной смеси. Слагаемое с $\mathbf{F}u_m$ есть классическое выражение для диссипации энергии при движении частицы в вязкой среде. Остальные два члена обусловлены искажением частицей полей температуры и концентраций.

Структура выражения для производства энтропии (5.6) и принцип Кюри позволяют записать следующие феноменологические уравнения движения одиночной частицы в неоднородных средах:

$$\mathbf{u}_m = A_{00}\mathbf{F} + \sum_{j=1}^{N-1} A_{0j}\nabla C_j + A_{0N}\nabla T,$$

$$\mathbf{Q}_i = A_{i0}\mathbf{F} + \sum_{j=1}^{N-1} A_{ij}\nabla C_j + A_{iN}\nabla T,$$

$$\mathbf{P} = A_{N0}\mathbf{F} + \sum_{j=1}^{N-1} A_{Nj}\nabla C_j + A_{NN}\nabla T. \quad (5.8)$$

Отметим несколько необычную форму феноменологических уравнений (5.8). В качестве обобщенных сил здесь выступают типичные для НТ параметры — градиенты температуры, концентрации и обычная механическая сила. В то же время потоками являются отнюдь не потоковые характеристики — дипольные моменты. Правда, в отличие от классического электрического дипольного момента, здесь они имеют неравновесную природу. На наш взгляд, получить феноменологические уравнения (5.8) из "общих соображений" вряд ли представляется возможным. Косвенным подтверждением сказанному может служить то обстоятельство, что перекрестный (в термодинамическом смысле) термофорезу, явлению, известному более ста лет, эффект тепловой поляризации, описываемый вторым уравнением (5.8), был предсказан и обнаружен экспериментально лишь относительно недавно.

Поскольку мы рассматриваем движение тела произвольной геометрии, то коэффициенты A_{ij} в (5.8) являются тензорами. Соотношения Онзагера для них имеют вид $A_{mi} = A_{im}^T$, где символ T означает транспонированную матрицу. Рассмотрим физический смысл этих коэффициентов. Коэффициент A_{00} очевидным образом связан с тензором подвижности частиц в вязкой среде и выражает хорошо известный закон Стокса. Остальные коэффициенты первого уравнения (5.8) определяют эффекты диффузии- и термофореза. Эти явления связаны соотношением Онзагера с эффектами диффузионной и тепловой поляризации, описываемыми вторым и третьим уравнениями. Заметим, что вне зависимости от формы частиц основную роль в этих уравнениях играют "дипольные моменты", а более тонкая структура течения газовой смеси и распределений концентрации и температуры, описываемая высшими мультиполями, отходит на второй план.

Предложенная выше процедура нахождения феноменологических уравнений движения частиц в неоднородных средах может быть легко обобщена на случай проводящей газовой смеси и вращения частицы под действием приложенного момента сил [151]. В [130, 131] рассмотрена ситуация, когда средняя температура газа отличается от средней температуры частицы, т.е. идет обмен тепла между частицей и окружающим газом. Появляющиеся при этом термодинамические потоки и силы являются скалярными величинами. Их также можно довольно легко подключить к системе уравнений (5.8).

5.3. Учет произвольного распределения скорости газа

Еще одна возможность расширить систему (5.8) связана с рассмотрением неоднородных градиентов температуры, концентрации и переменной в пространстве скорости движения газа, т.е. с учетом термодинамических сил вида $\nabla \mathbf{u}$, $\nabla \nabla \mathbf{u}$, $\nabla \nabla T$ и т.д. Эту ситуацию мы проанализируем на примере обтекания неподвижной частицы неоднородным газовым потоком.

Рассмотрим простейший случай течения, отвечающий необходимости учета высших производных макрохарактеристик газа при построении феноменологических уравнений. Именно, пусть исходное распределение скорости течения газа в окрестности точки, в которую помещена частица, описывается некоей произвольной функцией $\mathbf{u}(\mathbf{r})$, которую считаем достаточно гладкой, чтобы ее можно было разложить в ряд Тейлора:

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \mathbf{u}(0) + \mathbf{r} \otimes \nabla \mathbf{u} + \frac{1}{2} \mathbf{r} \mathbf{r} \otimes \nabla \nabla \mathbf{u} + \dots \quad (5.9)$$

Поместим твердую частицу произвольной формы в начало координат. В результате произойдет возмущение поля течения, которое примет вид

$$\mathbf{U}(\mathbf{r}) = \mathbf{u}(\mathbf{r}) + \mathbf{u}'(\mathbf{r}), \quad (5.10)$$

где $\mathbf{u}'(\mathbf{r})$ — вызванное частицей возмущение, убывающее на больших расстояниях.

Мы можем для описания общей структуры возмущений скорости и давления использовать решения (5.3).

Ясно, что в возмущенном газе будет иметь место дополнительное производство энтропии, связанное с присутствием частицы. Расчет этого производства энтропии можно осуществить по описанной выше процедуре. Не останавливаясь на деталях вычисления [151], приведем окончательный результат:

$$\Delta S_p = u_\mu(0) \int_{S_b} \Pi_{\mu\nu}^t n_\nu dS_b + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \nabla^k u_\mu \otimes \int_{S_b} \mathbf{r}^k \Pi_{\mu\nu}^t n_\nu dS_b, \quad (5.11)$$

где \mathbf{n} — нормальный к поверхности частицы вектор, по которой идет интегрирование, Π^t — гидродинамический тензор напряжений, определенный на полной скорости $\mathbf{U}(\mathbf{r})$.

Заметим, что $\int_{S_b} \Pi_{\mu\nu}^t n_\nu dS_b$ представляет собой силу F_μ , действующую со стороны газа на частицу. Обозначая моменты

$$\mathbf{F}_\mu^k = \frac{1}{k!} \int_{S_b} \mathbf{r}^k \Pi_{\mu\nu}^t n_\nu dS_b, \quad (5.12)$$

мы можем на основе производства энтропии (5.11) получить следующую систему феноменологических

2. Grad H *Commun. Pure Appl. Math.* **2** 331 (1949)
3. Де Гроот С, Мазур П *Неравновесная термодинамика* (М.: Мир, 1964)
4. Müller I Z. *Phys.* **198** 329 (1967)
5. Muller I, Ruggeri T *Extended Thermodynamics* (New York: Springer-Verlag, 1992)
6. Lebon G *Bull. Acad. R. Soc. Belg.* **64** 456 (1978)
7. Jou D, Casas-Vazquez J, Lebon G *Rep. Prog. Phys.* **51** 1105 (1988)
8. Jou D, Casas-Vazquez J, Lebon G *Extended Irreversible Thermodynamics* (Berlin, New York: Springer, 1993)
9. Eu B C *Kinetic Theory and Irreversible Thermodynamics* (New York: Wiley, 1992)
10. Prigogine I *Physica* **15** 272 (1949)
11. McLennan J A *Phys. Rev. A* **10** 1272 (1974)
12. Grad H "Principles of the kinetic theory of gases", in *Thermodynamik der Gase Handbuch der Physik* Bd. 12 (Ed. S Flugge) (Berlin: Springer-Verlag, 1958) p. 205
13. Fox R F, Uhlenbeck G E *Phys. Fluids* **13** 2881 (1970)
14. Wang Chang C S, Uhlenbeck G E, in *Studies in Statistical Mechanics* Vol. 5 (Eds J de Boer, G E Uhlenbeck) (Amsterdam: North Holland, 1970)
15. Waldmann L "Transporterscheinungen in Gasen von mittlerem Druck", in *Thermodynamik der Gase Handbuch der Physik* Bd. 12 (Ed. S Flugge) (Berlin: Springer-Verlag, 1958) p. 295
16. Wang Chang C S, Uhlenbeck G E *Project M999* (University of Michigan, 1952)
17. Onsager L *Phys. Rev.* **37** 405; **38** 2265 (1931)
18. Casimir H B G *Rev. Mod. Phys.* **17** 343 (1945)
19. Кайзер Дж *Статистическая термодинамика неравновесных процессов* (М.: Мир, 1990)
20. Жданов В, Каган Ю, Сазыкин А *ЖЭТФ* **42** 857 (1962)
21. Waldmann L, Vestner H *Physica A* **80** 523 (1975)
22. Ролдугин В И *ДАН СССР* **42** 857 (1982)
23. Roldughin V I *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **9** 71 (1984)
24. Kuscer I *Physica A* **133** 397 (1985)
25. Hubner G F, Titulaer U M J. *Stat. Phys.* **50** 913 (1988)
26. Жданов В М, Ролдугин В И *ЖЭТФ* **109** 1267 (1996)
27. Velasco R M, Garcia-Colin L S J. *Stat. Phys.* **69** 217 (1992)
28. Климонтович Ю Л *ТМФ* **92** 312 (1992)
29. Климонтович Ю Л *Неравновесная статистическая термодинамика открытых систем* (М.: ТОО "Янус", 1995)
30. Климонтович Ю Л *УФН* **167** 23 (1997)
31. Waldmann L Z. *Naturforsch. A* **22** 1269 (1967)
32. Vestner H, Kübel M, Waldmann L *Nuovo Cimento B* **25** 405 (1975)
33. Vestner H, Waldmann L *Physica A* **86** 303 (1977)
34. Roldughin V I *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **16** 13 (1991)
35. Roldughin V I *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **16** 285 (1991)
36. Kuscer I, in *Rarefied Gas Dynamics* (Weinheim: VCH, 1991) p. 1311
37. Kramers H A *Nuovo Cimento Suppl.* **6** 297 (1949)
38. McCourt F R W et al. *Non-Equilibrium Phenomena in Polyatomic Gases* Vol. 1, 2 (Oxford: Clarendon Press, 1990, 1991)
39. Коган М Н *Динамика разреженного газа. Кинетическая теория* (М.: Наука, 1967)
40. Черчиньяни К *Теория и приложения уравнения Больцмана* (М.: Мир, 1978)
41. Лифшиц Е М, Питаевский Л П *Физическая кинетика* (М.: Наука, 1979)
42. Grad H *Phys. Fluids* **6** 147 (1963)
43. Waldmann L Z. *Naturforsch. A* **32** 521 (1977)
44. Баканов С П, Ролдугин В И *ПММ* **41** 651 (1977)
45. Ролдугин В И *Изв. АН СССР. МЖГ* (6) 157 (1983)
46. Roldughin V I *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **20** 230 (1995)
47. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Гидродинамика* (М.: Наука, 1986)
48. Ферригер Дж, Капер Г *Математическая теория процесса переноса в газах* (М.: Мир, 1976)
49. Churaev N V, Sobolev V D, Somov A N *J. Colloid Interface Sci.* **97** 524 (1984)
50. Derjaguin B V, Churaev N V *Langmuir* **3** 607 (1987)
51. Sone Y, in *Rarefied Gas Dynamics* Vol. 1 (New York: Academic Press, 1969) p. 269
52. Sone Y, in *Rarefied Gas Dynamics* Vol. 2 (Pisa: ETS, 1971) p. 737
53. Sone Y, in *Rarefied Gas Dynamics* (Tokyo: Univ. of Tokyo Press, 1984) p. 71
54. Sone Y, in *Advances in Kinetic Theory and Continuum Mechanics* (Berlin: Springer-Verlag, 1991) p. 19
55. Sone Y, Aoki K *Phys. Fluids* **20** 571 (1977)
56. Aoki K, Inamuro T, Onishi Y *J. Phys. Soc. Jpn.* **47** 663 (1979)
57. Maxwell J C *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B* **170** 231 (1879)
58. Жданов В М *ЖТФ* **37** 192 (1967)
59. Жданов В М *ЖЭТФ* **53** 2099 (1967)
60. Loyalka S K *Phys. Fluids* **14** 2291 (1971)
61. Lang H, Loyalka S K *Z. Naturforsch. A* **27** 1307 (1972)
62. Cercignani C, Pagani C D *Phys. Fluids* **9** 1167 (1966)
63. Lang H *Acta Mechanica* **5** 163 (1968)
64. Дерягин Б В, Баканов С П *ДАН СССР* **141** 384 (1961)
65. Дерягин Б В, Баканов С П *ДАН СССР* **144** 535 (1962)
66. Brock J R *J. Colloid Sci.* **20** 570 (1965)
67. Яламов Ю И, Ивченко И Н *ЖФХ* **43** 2622 (1969)
68. Баканов С П, Дерягин Б В, Ролдугин В И *ДАН СССР* **227** 329 (1976)
69. Bakanov S P, Derjaguin B V, Roldughin V I *J. Colloid Interface Sci.* **60** 172 (1977)
70. Lang H *Phys. Fluids* **19** 366 (1976)
71. Жданов В М, Зазноба В А *ПММ* **45** 1063 (1981)
72. Zhdanov V M, Roldughin V I *Physica A* **184** 169 (1992)
73. Bedeaux D, Albano A M, Mazur P *Physica A* **82** 438 (1976)
74. Kovac J *Physica A* **86** 1 (1977)
75. Kovac J *Physica A* **107** 280 (1981)
76. Wolff P A, Albano A M *Physica A* **98** 491 (1979)
77. Vodac F *Physica A* **93** 244 (1978)
78. Halbritter J, Waldmann L *Physica A* **104** 1 (1980)
79. Vestner H Z. *Naturforsch. A* **28** 869 (1973)
80. Vestner H Z. *Naturforsch. A* **28** 1554 (1973)
81. Waldmann L, Rubsamen R Z. *Naturforsch. A* **27** 1025 (1972)
82. Bertrand G, Prud'Homme R J. *Non-Equilib. Thermodyn.* **4** 1 (1979)
83. Bedeaux D *Adv. Chem. Phys.* **64** 1027 (1977)
84. Баканов С П, Ролдугин В И *Коллоидн. журн.* **39** 1027 (1977)
85. Bakanov S P, Roldughin V I *J. Colloid Interface Sci.* **72** 428 (1979)
86. Kuscer I *Surf. Sci.* **25** 225 (1971)
87. Waldmann L, in *Rarefied Gas Dynamics* (New York: Academic Press, 1974) p. 431
88. Waldmann L *Phys. Lett. A* **61** 433 (1977)
89. Vestner H, Waldmann L Z. *Naturforsch. A* **34** 269 (1979)
90. Waldmann L, Vestner H *Physica A* **99** 1 (1979)
91. Баканов С П, Дерягин Б В, Ролдугин В И *УФН* **129** 255 (1979)
92. Zhdanov V M, Roldughin V I *Physica A* **199** 291 (1993)
93. Жданов В М, Ролдугин В И *ЖЭТФ* **105** 321 (1994)
94. Cipolla J W, Lang H, Loyalka S K *J. Chem. Phys.* **61** 69 (1974)
95. Роулинсон Дж Ш, Уидом Б *Молекулярная теория капиллярности* (М.: Мир, 1986)
96. Баканов С П, Ролдугин В И *ПММ* **60** 761 (1996)
97. Ролдугин В И *Коллоидн. журн.* **58** 381 (1996)
98. Rao Y P *Phys. Fluids* **14** 306 (1971)
99. Aoki K, Cercignani C *Phys. Fluids* **26** 1163 (1983)
100. Ytrehus T *Phys. Fluids* **26** 939 (1983)
101. Cercignani C, Fiszdon W, Frezzotti A *Phys. Fluids* **28** 3237 (1985)
102. Sone Y, Ohwada T, Aoki K *Phys. Fluids A* **1** 1398 (1989)
103. Hermans L J F, Beenakker J J M *Phys. Fluids* **29** 4231 (1986)
104. Bedeaux D, Hermans L J F, Ytrehus T *Physica A* **169** 263 (1990)
105. Cercignani C, Sernagiotto F *Phys. Fluids* **9** 40 (1966)
106. Породнов Б Т, Суетин П Е *ЖТФ* **39** 748 (1969)
107. Loyalka S K *J. Chem. Phys.* **55** 4497 (1971)
108. Shendalman L H *J. Chem. Phys.* **51** 2483 (1969)
109. Жданов В М, Смирнова Р В *ПМТФ* (5) 103 (1978)
110. Жданов В М, Зазноба В А *ИФЖ* **45** 403 (1983)
111. Черняк В Г *ПМТФ* (5) 50 (1982)
112. Loyalka S K, Storvick T S, Lo S S *J. Chem. Phys.* **76** 4157 (1982)
113. Черняк В Г, Калинин В В, Суетин П Е *ИФЖ* **37** 91 (1979)
114. Lang H *Phys. Fluids* **19** 366 (1976)
115. Ten Bosch B I M, Beenakker J J M, Kuscer I *Physica A* **123** 443 (1984)
116. Гиршфельдер Дж, Кертисс Ч, Берд Р *Молекулярная теория газов и жидкостей* (М.: ИЛ, 1961)
117. Breton J P *Physica* **50** 365 (1970)
118. Zhdanov V M *Adv. Colloid Interface Sci.* **66** 1 (1996)
119. Loyalka S K *Phys. Fluids* **14** 2599 (1971)

120. Жданов В М *ПМТФ* (2) 48 (1982)
121. Kramers H A, Kistemaker J *Physica, 's Grav.* **10** 699 (1943)
122. Хаппель Дж, Бреннер Г *Гидродинамика при малых числах Рейнольдса* (М.: Мир, 1976)
123. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Электродинамика сплошных сред* (М.: Наука, 1982)
124. Ролдугин В И *Коллоидн. журн.* **44** 927 (1982)
125. Ролдугин В И *Коллоидн. журн.* **45** 1134 (1983)
126. Waldmann L Z. *Naturforsch. A* **31** 1029 (1976)
127. Waldmann L Z. *Naturforsch. A* **31** 1439 (1976)
128. Waldmann L Z. *Naturforsch. A* **32** 914 (1977)
129. Freedlander O G, in *Rarefied Gas Dynamics, Proc. 13 Int. Symp.* Vol. 1 (New York: Plenum, 1985)
130. Бишаев А М, Рыков В А *Изв. АН СССР. МЖГ* (6) 140 (1983)
131. Бишаев А М, Рыков В А *Изв. АН СССР. МЖГ* (6) 106 (1984)
132. Ролдугин В И *Коллоидн. журн.* **49** 45 (1987)
133. Sharipov F *Physica A* **203** 437, 457; *A* **209** 457 (1994)
134. Мэйсон Э, Малинаускас А *Перенос в пористых средах: Модель запыленного газа* (М.: Мир, 1986)
135. Williams M M R, Loyalka S K *Aerosol Science: Theory and Practice* (New York: Pergamon Press, 1991)
136. Talbot L, in *Rarefied Gas Dynamics* (New York: AIAA, 1981) p. 467
137. Brock J R, in *Aerosol Microphysics. I. Particl interaction* (Berlin: Springer-Verlag, 1980) p. 37
138. Onishi Y J. *Phys. Soc. Jpn.* **43** 1434 (1977)
139. Beresnev S A, Chernyak V G, Suetin P E J. *Fluid Mech.* **176** 295 (1987)
140. Bakanov S P et al. *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **8** 75 (1983)
141. Law W S, Loyalka S K *Phys. Fluids* **29** 3886 (1986)
142. Aoki K, Sone Y *Phys. Fluids* **30** 2286 (1987)
143. Beresnev S A, Chernyak V G, Fomyagin G A J. *Fluid Mech.* **219** 405 (1990)
144. Roldughin V I J. *Non-Equilib. Thermodyn.* **19** 349 (1994)
145. Баканов С П, Ролдугин В И *Коллоидн. журн.* **42** 1043 (1980)
146. Дерягин Б В, Баканов С П *Коллоидн. журн.* **21** 377 (1959)
147. Дерягин Б В, Баканов С П *ДАН СССР* **147** 139 (1962)
148. Духин С С, Дерягин Б В *Электрофорез* (М.: Наука, 1976)
149. Derjaguin B V, Yalamov Yu I, in *Topics in Current Aerosol Research* (New York: Pergamon, 1972) p. 1
150. Баканов С П, Ролдугин В И *Коллоидн. журн.* **39** 1027 (1977)
151. Roldughin V I J. *Non-Equilib. Thermodyn.* **16** 241 (1991)
152. Brenner H *Chem. Eng. Sci.* **19** 703 (1964)
153. Brenner H *Chem. Eng. Sci.* **19** 519 (1964)
154. Velasco R M, Garcia-Colin L S *Phys. Rev. A* **44** 4961 (1991)
155. Velasco R M, Garcia-Colin L S J. *Non-Equilib. Thermodyn.* **20** 1 (1995)
156. Garcia-Colin L S *Mol. Phys.* **86** 697 (1995)

Non-equilibrium thermodynamics and kinetic theory of rarefied gases

V.M. Zhdanov

*Moscow Engineering-Physics Institute
Kashirskoe shosse 31, 115409 Moscow, Russia
Tel. (7-095) 323-90 38*

V.I. Roldughin

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences
Leninskii prosp. 31, 117915 Moscow, Russia
Tel. (7-095) 955-46 47
E-mail: roldughin@lmm.phyche.msk.su*

The relation between the non-equilibrium thermodynamics and kinetic theory of rarefied gases is discussed. The phenomenological equations of generalized non-equilibrium thermodynamics are formulated using the fundamental relations of kinetic theory. Using the approach developed, the non-equilibrium thermodynamics of a multicomponent gas mixture is formulated for the moment method and Burnett approximation and the boundary conditions including the slip and jump effects are derived for slightly rarefied gases. Application to transport processes in discontinuous systems and gas flows over solid bodies is also made.

PACS numbers: 05.70. Ln

Bibliography — 156 references

Received 19 June 1997, revised 20 November 1997