

НЕРАВНОВЕСНАЯ ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В ПОЧТИ ИЗЭНТРОПИЧЕСКИХ ТЕЧЕНИЯХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗОВ

В. К. Коняхов

УДК 533.6. 011.8.

Методом линейной неравновесной термодинамики найдена неравновесная функция распределения по внутренним степеням свободы частиц, образующих больцмановский газ. Функция распределения относится к случаю движущегося газа, когда течение в нулевом приближении является изэнтропическим.

В механике сжимаемого газа широко используется предположение об изэнтропическом характере течений. Постоянство энтропии означает, что все процессы в среде протекают термодинамически обратимым образом, и среда в любой момент времени находится в состоянии термодинамического равновесия. Для молекулярного газа изэнтропичность течения означает не только отсутствие ударных волн и пренебрежимо малое влияние вязкости, но также полное термодинамическое равновесие между поступательными, вращательными и колебательными степенями свободы молекул.

В статье рассматриваются течения газов, которые в нулевом приближении являются изэнтропическими. В следующем приближении методом линейной неравновесной термодинамики (ЛНТ) /1,2/ строится неравновесная функция распределения по внутренним степеням свободы молекул.

Отклонение со строгой изэнтропичности течения возникает за счет конечной скорости установления термодинамического равновесия между поступательными и внутренними степенями свободы молекул. Здесь следует различать два случая. Случай, когда внутренние степени свободы образуют самостоятельную термодинамическую подсистему, и эта подсистема находится в полном

равновесии при температуре T_i , отличающейся от температуры T_g поступательных степеней свободы. Эта модель применяется, когда известен механизм, устанавливающий равновесие во внутренней подсистеме, например, резонансный обмен квантами. В другом случае, который является предметом настоящей статьи, внутренние степени свободы не образуют подсистемы в термодинамическом смысле этого слова, и внутренняя функция распределения существенно неравновесная. Здесь рассмотрение в общем виде удастся провести, используя метод ЛНТ, который применялся к задачам молекулярной акустики /3,4/, но неравновесные явления, вызванные движением газа, этим методом не рассматривались. Ситуация, когда нет термодинамической подсистемы, соответствует вращательным степеням свободы в простейших молекулах. Резонансный обмен оказывается несущественным для вращательного движения.

В статье рассматриваются течения сжатия и разрежения, когда число Кнудсена $Kn \ll 1$, и можно пользоваться методами механики сплошной среды; с другой стороны, газ считается достаточно разреженным, чтобы была справедлива классическая статистика Больцмана. В нулевом приближении течение считается изэнтропическим; и расчет пространственного поля скоростей и термодинамических параметров текущего газа производится одним из известных методов. Расчет течения дает равновесные параметры газа вдоль элементарных струек тока. Неравновесные процессы в движущейся среде рассматриваются в лагранжевых координатах для некоторой макроскопической части газовой среды, содержащей N частиц. Далее считается, что равновесные температура T и объем V этой газовой среды являются известными функциями времени.

В основе метода ЛНТ лежит понятие об обобщенных термодинамических силах и потоках. В равновесии потоки и силы обращаются в нуль. Поскольку отклонения от равновесия предполагаются малыми, то силы и потоки считаются пропорциональными друг другу. Для случая одной силы кинетическое уравнение метода ЛНТ записывается как

$$\dot{z} = -z/v \quad (I)$$

где $1/v$ - константа скорости.

Для описания внутренних степеней свободы молекулы используется неравновесная однопараметрическая функция распределения

вида

$$f_k(T, \alpha) = f_k^{(e)}(T) \left[1 + \frac{\epsilon_k - \epsilon}{T^2} \alpha \right]. \quad (2)$$

Здесь $f_k^{(e)}(T)$ — бoльцмановская функция распределения для одной частицы по уровням внутренних степеней свободы, ϵ — равновесная внутренняя энергия частицы при температуре T . Параметр α (обобщенная сила), имеющий размерность температуры, может принимать значения, удовлетворяющие условию

$$\left| \frac{\epsilon_k - \epsilon}{T^2} \alpha \right| \ll 1. \quad (3)$$

Энергетический спектр ϵ_k внутренних степеней свободы предполагается дискретным. Рассматривается только часть полного спектра протяженностью $\sim T$, которая содержит много энергетических уровней. Верхняя граница проходит в том месте энергетической шкалы, где значения равновесной функции распределения оказываются малыи. Условие (3) означает, что $\alpha \ll T$, поэтому переименуя α следует понимать как величину первого порядка малости.

Установим шкалу скоростей процессов. Самым быстрым считается процесс установления максвелловского распределения молекулы по скоростям (характерное время τ_g). Подсистема поступательных степеней свободы находится в статистическом равновесии и имеет газовую температуру T_g . Следующим по скорости считается процесс релаксации внутренних степеней свободы; его характерное время τ связано с изменением параметра α . Наиболее медленным считается процесс изменения внешних условий, он связан с изменением объема V и температуры T (характерное время τ_v)

$$\tau_g \ll \tau \ll \tau_v. \quad (4)$$

Уравнение (1) метода ЛНТ следует дополнить членом $(T_g - T)$ в связи с тем, что газовая температура (температура термостата) изменяется во время релаксации и отличается от температуры полного равновесия T ,

$$\alpha = \frac{(T_g - T) - \alpha}{\tau}. \quad (5)$$

Процессом релаксации при изменяющихся внешних условиях ($\dot{V} \neq 0$) будем называть изменение во времени параметра \mathcal{E} , которое подчинено кинетическому уравнению (5) и условию сохранения энергии

$$N \left(\frac{3}{2} T_{\mathcal{E}} + \tilde{\mathcal{E}} \right) + P \dot{V} t = N \left(\frac{3}{2} T_0 + \epsilon_0 \right); \quad \tilde{\mathcal{E}} = \sum_k f_k(T_0, \mathcal{E}) \epsilon_k = \epsilon_0 + c_0 \mathcal{E}, \quad (6)$$

где c_0 - равновесная теплоемкость частицы при температуре T_0 . Предполагается, что в начальный момент времени $t = 0$ система (выделенная часть газовой среды) находилась в полном термодинамическом равновесии при температуре $T = T_0$. Начиная с момента $t = 0$ система совершает внешнюю работу против сил давления, что изменяет ее энергию E и температуру полного равновесия T :

$$- P \dot{V} = N \left(\frac{3}{2} + c_0 \right) \dot{T}. \quad (7)$$

Подставляя $(T_{\mathcal{E}} - T_0)$ из (6) в (5) и решая уравнение (5), имеем

$$\mathcal{E} = \dot{T} \tau_S \left[\frac{t}{\tau_S} - 1 + \exp \left(- \frac{t}{\tau_S} \right) \right]; \quad \tau_S = \frac{3/2}{3/2 + c_0} \tau. \quad (8)$$

Условие медленности изменения величин V , E , T состоит в одновременном выполнении неравенств

$$\dot{T} t \ll T_0, \quad t \gg \tau_S, \quad (9)$$

первое из которых оправдывает линеаризацию временной зависимости функции $T(t)$, а второе позволяет рассматривать зону окончания релаксации $t \gg \tau_S$ и говорить об асимптотической форме параметра неравновесности

$$\mathcal{E}_{as} = \dot{T} t - \dot{T} \tau_S. \quad (10)$$

Величина \mathcal{E}_{as} решает задачу о неравновесной функции распределения $f_k(T_0, \mathcal{E}_{as})$ для внутренних степеней свободы молекул. Эту функцию можно записать через изэнтропическую температуру T нулевого приближения

$$T = T_0 + \dot{T} t, \quad (11)$$

если учесть, что с точностью до членов $\sim \Delta T$ имеет место равенство

$$f_k(T + \Delta T, \varepsilon) = f_k(T, \varepsilon + \Delta T). \quad (12)$$

Окончательно неравновесная функция распределения запишется как

$$f_k(T, -\dot{T}\tau_s) = f_k^{(e)}(T) \left[1 - \frac{\varepsilon_k - \varepsilon}{T^2} \dot{T}\tau_s \right]. \quad (13)$$

В заключение перечислим свойства распределения (13). Функция является решением кинетического уравнения и описывает малые отклонения от равновесия. Функция является "локальной" в том смысле, что ее значение для некоторой точки течения определяется изэнтропическими параметрами газа в этой же точке. Для течений расширения $\dot{T} < 0$ функция дает увеличенную концентрацию молекул $f_k > f_k^{(e)}$ на уровнях $\varepsilon_k > \varepsilon$ и уменьшенную $f_k < f_k^{(e)}$ на уровнях $\varepsilon_k < \varepsilon$. Для течений сжатия $\dot{T} > 0$ знаки неравенств изменятся на противоположные.

Поступила в редакцию
13 января 1981 г.

Л и т е р а т у р а

1. П. Гленсдорф, И. Пригожин. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. "Мир", М., 1973 г.
2. Р. Хаазе. Термодинамика необратимых процессов. "Мир", М., 1967 г.
3. Л. И. Мандельштам, М. А. Леонтович, ЖЭФ, 7, № 3, 438 (1937).
4. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. Основы молекулярной акустики. "Наука", М., 1964 г.