ЖЭТФ, 2002, том 122, вып. 4 (10), стр. 789–804

О КИНЕТИЧЕСКОМ ОБОСНОВАНИИ ОБОБЩЕННОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

В. М. Жданов

Московский государственный инженерно-физический институт
115409, Москва, Россия

В. И. Ролдугин*

Институт физической химии Российской академии наук
119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 19 апреля 2002 г.

Рассмотрены вопросы кинетического обоснования обобщенной термодинамики неравновесных процессов с использованием метода моментов при решении кинетического уравнения для многокомпонентной газовой смеси. Получены обобщенные выражения для плотности энтропии, потока энтропии и производства энтропии как функции произвольного числа переменных состояния (моментов функции распределения). Рассматриваются различные варианты записи соотношений между потоками и термодинамическими силами, которые для пространственно-однородных систем соответствуют версии Онзагера, а в более общем случае приводят к усложнению вида обобщенных термодинамических сил, включающих производные по времени и пространственные производные от потоков. Проанализированы некоторые следствия и новые физические эффекты, вытекающие из полученных уравнений. Показана возможность перехода от результатов метода моментов к выражениям для производства энтропии и соответствующим феноменологическим соотношениям обобщенной неравновесной термодинамики на уровне линеаризованного барнеттовского приближения метода Чепмена–Энскога.

PACS: 05.70.Ln

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы предпринимаются успешные попытки выйти за пределы применимости классической линейной неравновесной термодинамики (ЛНТ) [1–10]. Основная идея обобщения канонических подходов состоит в расширении числа переменных, описывающих неравновесное состояние системы: помимо обычных классических переменных ЛНТ в качестве новых независимых переменных используются диссипативные потоки (например, поток тепла $\mathbf{q}$, тензор вязких напряжений π_{ik}, диффузионный поток $\mathbf{J}_\alpha$). В такой постановке локальная энтропия системы также оказывается функцией новых переменных, приобретают иной (обобщенный) вид выражения для плотности потока энтропии и производства энтропии, входящие в общее уравнение баланса энтропии. Существенно, что в отличие от классических переменных, которые подчиняются законам сохранения и меняются относительно медленно, потоки относятся к числу «быстрых» переменных и удовлетворяют дифференциальным уравнениям эволюционного типа. Релаксационный характер этих уравнений позволяет, в частности, разрешить парадокс о бесконечной скорости распространения тепловых и сдвиговых возмущений, вытекающий из обычных линейных законов Фурье и Ньютона для потока тепла и тензора вязких напряжений. Реализация указанных идей нашла свое окончательное выражение в построении так называемой расширенной необратимой термодинамики (Extended Irreversible Thermodynamics, РНТ) [1, 2].

Следует заметить, что идея обобщения ЛНТ была заложена еще в ранних работах Грэда [11], посвя-

*E-mail: roldugin@phyche.ac.ru

щенных развитию метода моментов в кинетической теории газов, где была отмечена возможность применения неравновесной термодинамики в более общих случаях, когда неравновесное состояние однородного газа (и неравновесная энтропия) определяется не только локальными значениями плотности и внутренней энергии (температуры), но и любым числом дополнительных переменных состояния (моментов функции распределения). Последние удовлетворяют квазилинейным дифференциальным уравнениям релаксационного типа, получаемым на основе кинетического уравнения Больцмана с использованием разложения функции распределения молекул газа в ряд по тензорным полиномам Эрмита [11].

Кинетический аспект проблемы играет по-прежнему большую роль в развитии обобщенной неравновесной термодинамики (ОНТ). В [5–8] была показана совместимость принципов ОНТ с высшими приближениями метода Чепмена–Энскога на уровне линеаризованного барнеттовского приближения. При этом в выражении для производства энтропии появляются дополнительные члены, содержащие производные по координатам порядка выше первого от основных макроскопических переменных. Соответственно расширяется и система феноменологических уравнений для потоков и сил.

В рамках метода моментов была продемонстрирована важная роль пространственных производных от потоков (моментов более высокого порядка) в линеаризованных уравнениях моментов [9, 10, 12]. Заметим, что на уровне обобщенного термодинамического подхода идея о включении в число независимых термодинамических сил в соотношениях переноса величин соответствующей тензорной размерности, пропорциональных производным от потоков, была выдвинута впервые еще в 1962 г. Ю. Каганом в рамках работы [12] и получила дальнейшее развитие в [5, 6, 8–10]. Учет этих членов выводит соотношения ОНТ за рамки обычных линейных соотношений классической ЛНТ, однако, несмотря на некоторое усложнение обобщенных термодинамических сил, выражение для производства энтропии по-прежнему сохраняет вид билинейной комбинации термодинамических сил и потоков.

Соотношения обобщенной неравновесной термодинамики записывались и анализировались до сих пор, главным образом, для случая простого (однокомпонентного) газа. На кинетическом уровне только в работе [13] рассматривались соответствующие уравнения для газовой смеси в частном случае так называемых максвелловских молекул, потенциал взаимодействия которых обратно пропорционален четвертой степени расстояния между частицами. Кроме того, исследования ограничивались чаще всего приближением 13 моментов, когда в качестве дополнительных переменных состояния используются вектор потока тепла и тензор вязких напряжений. Между тем, в ряде случаев становится важным учет моментов более высокого порядка. Так, для получения близких к реальным зависимостей от частоты и волнового числа коэффициентов переноса в уравнениях так называемой обобщенной гидродинамики требуется по крайней мере использование приближения 26 моментов [14, 15].

В настоящей работе рассматриваются вопросы кинетического обоснования ОНТ в ее наиболее общей форме на базе линеаризованного варианта метода моментов, применяемого для случая многокомпонентной газовой смеси с произвольным потенциалом взаимодействия молекул. Линеаризованное кинетическое уравнение Больцмана используется для получения бесконечной цепочки зацепляющихся уравнений для коэффициентов разложения функции распределения по системе тензорных полиномов (уравнений моментов). С использованием этих уравнений получены обобщенные выражения для плотности энтропии, потока и производства энтропии, что позволяет рассмотреть различные варианты записи линейных соотношений между потоками и обобщенными термодинамическими силами. Для пространственно-однородных систем эти соотношения соответствуют версии ЛНТ в формулировке Онзагера. В более общей ситуации заметно переопределяются термодинамические силы в линейных соотношениях переноса, которые наряду с обычными градиентами исходных макроскопических параметров включают временные и пространственные производные от диссипативных потоков. Проанализированы некоторые следствия и новые физические эффекты, вытекающие из полученных уравнений. Показана возможность перехода от результатов обобщенного метода моментов к известным результатам метода Чепмена–Энскога [8, 15, 16] на уровне как первого, так и следующего (барнеттовского) приближения. Следует отметить, что в литературе [17, 18] неоднократно оспаривалась возможность применения методов неравновесной термодинамики на уровне уравнений переноса барнеттовского приближения. Ниже будет показано, что́ является источником этих заблуждений, получено обобщенное выражение для производства энтропии и построена система феноменологических уравнений линеаризованного барнеттовского приближения, полностью отвечающая принципам неравновесной термодинамики. Получение в этой схеме наряду с обычными потоками ряда «нефизических» потоков обеспечивает полноту системы и выполнение необходимых соотношений Онзагера между перекрестными коэффициентами. Предлагаемая система уравнений может быть очевидным образом обобщена на случай супербарнеттовского и более высоких приближений.

2. ЛИНЕАРИЗОВАННОЕ КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ СМЕСИ

Рассмотрим N-компонентную газовую смесь, образованную из одноатомных молекул различного сорта. Пусть состояние смеси слабо отклоняется от равновесия, тогда функцию распределения по скоростям частиц сорта α можно представить в виде

$$\begin{aligned} f_\alpha &= f_\alpha^{(0)}(1+\phi_\alpha), \\ f_\alpha^{(0)} &= n_\alpha \left(\frac{\beta_\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \exp(-\beta_\alpha c_\alpha^2), \end{aligned} \tag{1}$$

где $f_\alpha^{(0)}$ — локальное максвелловское распределение, ϕ_α — малая поправка ($|\phi_\alpha| \ll 1$), $\beta_\alpha = m_\alpha/2kT$, n_α — числовая плотность частиц сорта α, T — температура, m_α — масса частицы, $\mathbf{c}_\alpha = \mathbf{v}_\alpha - \mathbf{u}$ — относительная скорость частицы, $\mathbf{u}$ — среднемассовая скорость смеси. Величины n_α, $\mathbf{u}$ и T определяются следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} & n_\alpha = \int f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \quad \mathbf{u} = \rho^{-1} \sum_\alpha \int m_\alpha \mathbf{v}_\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \\ & \frac{3}{2} nkT = \sum_\alpha \int \frac{m_\alpha}{2} c_\alpha^2 f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha. \end{aligned} \tag{2}$$

Здесь $\rho = \sum_\alpha \rho_\alpha$, где $\rho_\alpha = m_\alpha n_\alpha$ — массовая плотность частиц сорта α, $n = \sum_\alpha n_\alpha$ — числовая плотность смеси.

Введем определение внутреннего скалярного произведения функций в гильбертовом пространстве

$$n_\alpha (g_\alpha \cdot h_\alpha) = \int f_\alpha^{(0)} g_\alpha h_\alpha d\mathbf{c}_\alpha. \tag{3}$$

Величины n_α, $\mathbf{u}$ и T задаются одинаковым образом как для f_α, так и для $f_\alpha^{(0)}$, в силу чего

$$\begin{aligned} & (1, \phi_\alpha) = 0, \quad \sum_\alpha n_\alpha (m_\alpha \mathbf{c}_\alpha, \phi_\alpha) = 0, \\ & \sum_\alpha n_\alpha (m_\alpha \mathbf{c}_\alpha^2, \phi_\alpha) = 0. \end{aligned} \tag{4}$$

Определим еще неравновесные макроскопические параметры компонентов смеси — диффузионный поток $\mathbf{J}_\alpha$, парциальный тензор вязких напряжений $\hat{\boldsymbol{\pi}}_\alpha$ и парциальный поток тепла $\mathbf{q}_\alpha$:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_\alpha &= \rho_\alpha \mathbf{w}_\alpha = n_\alpha m_\alpha (\mathbf{c}_\alpha, \phi_\alpha), \\ \hat{\boldsymbol{\pi}}_\alpha &= n_\alpha m_\alpha \left(\overbrace{\mathbf{c}_\alpha \mathbf{c}_\alpha}, \phi_\alpha\right), \\ \mathbf{q}_\alpha &= \frac{1}{2} n_\alpha m_\alpha (c_\alpha^2 \mathbf{c}_\alpha, \phi_\alpha). \end{aligned} \tag{5}$$

Здесь $\mathbf{w}_\alpha = \mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u}$ — диффузионная скорость частиц сорта α, $\pi_{\alpha ik} = P_{\alpha ik} - p_\alpha \delta_{ik}$, где $P_{\alpha ik}$ — парциальный тензор давлений, p_α — скалярное давление частиц сорта α. Обозначение $\overbrace{\mathbf{aa}\ldots}$ здесь и в дальнейшем используется для неприводимых симметричных тензоров, так что, например,

$$\left(\overbrace{\mathbf{c}_\alpha \mathbf{c}_\alpha}\right)_{ik} = c_{\alpha i} c_{\alpha k} - \frac{1}{3} \delta_{ik} c_\alpha^2.$$

Величины ρ_α, $\mathbf{J}_\alpha$, $P_{\alpha ik}$ и $2\mathbf{q}_\alpha$ представляют собой первые несколько моментов функции распределения. Заметим также, что

$$p_\alpha = n_\alpha k T_\alpha,$$

где T_α — температура компонента α, определяемая как

$$kT_\alpha = kT + \frac{1}{3} m_\alpha (c_\alpha^2, \phi_\alpha). \tag{6}$$

Поправка $\phi_\alpha(\mathbf{c}_\alpha, \mathbf{r}, t)$ в (1) удовлетворяет линеаризованному кинетическому уравнению Больцмана [19, 20]

$$D_\alpha \ln f_\alpha^{(0)} + D_\alpha \phi_\alpha = \sum_\beta L_{\alpha\beta} \phi_\beta, \tag{7}$$

где используются операторы

$$\begin{aligned} D_\alpha &= \frac{d}{dt} + (\mathbf{c}_\alpha \cdot \nabla) + \left(\frac{\mathbf{F}_\alpha}{m_\alpha} \cdot \nabla_v\right), \\ \frac{d}{dt} &= \frac{\partial}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla). \end{aligned} \tag{8}$$

При этом $\mathbf{F}_\alpha$ — внешняя сила, действующая на частицу, ∇_v — оператор градиента в пространстве скоростей, $L_{\alpha\beta}$ представляет собой линеаризованный оператор столкновений, так что [19]

$$\begin{aligned} & L_{\alpha\beta}\phi_\beta = \\ & = \int f_\beta^{(0)} \left(\phi'_\alpha + \phi'_{1\beta} - \phi_\alpha - \phi_{1\beta}\right) g \sigma_{\alpha\beta}\, d\boldsymbol{\Omega}\, d\mathbf{v}_{1\beta}. \end{aligned} \tag{9}$$

Здесь g — относительная скорость сталкивающихся частиц, $\sigma_{\alpha\beta}(g, \boldsymbol{\Omega})$ — дифференциальное сечение рассеяния, $\boldsymbol{\Omega}$ — телесный угол рассеяния, штрихи относятся к величинам, определяемым после столкновения частиц, нижний индекс «1» вводится, чтобы отличать сталкивающиеся частицы при $\alpha = \beta$.

Инвариантами столкновений являются масса, импульс и кинетическая энергия частиц, поэтому имеют место условия

$$(m_\alpha, L\phi_\alpha) = 0, \quad \sum_\alpha n_\alpha (m_\alpha \mathbf{c}_\alpha, L\phi_\alpha) = 0,$$
$$\sum_\alpha n_\alpha (m_\alpha c_\alpha^2, L\phi_\alpha) = 0, \tag{10}$$

где введено обозначение

$$L\phi_\alpha = \sum_\beta L_{\alpha\beta}\phi_\beta.$$

Ниже будут использоваться также два известных свойства линеаризованного оператора столкновений [19]: соотношение симметрии

$$\sum_\alpha n_\alpha(\psi_\alpha, L\phi_\alpha) = \sum_\alpha n_\alpha(\phi_\alpha, L\psi_\alpha) \tag{11}$$

и условие

$$\sum_\alpha n_\alpha(\phi_\alpha, L\phi_\alpha) \le 0. \tag{12}$$

Знак равенства в последнем соотношении соответствует выполнению условий (10).

Первый член слева в кинетическом уравнении (7) с учетом вида $f_\alpha^{(0)}$ можно представить как

$$D_\alpha \ln f_\alpha^{(0)} = \left\{ \left(\frac{1}{n_\alpha}\frac{dn_\alpha}{dt} + \nabla\mathbf{u} \right) + \right.$$
$$+ \left(\beta_\alpha c_\alpha^2 - \frac{3}{2} \right) \left(\frac{1}{T}\frac{dT}{dt} + \frac{2}{3}\nabla\mathbf{u} \right) +$$
$$+ \mathbf{c}_\alpha \frac{1}{p_\alpha}\left[\nabla p_\alpha + \rho_\alpha \left(\frac{d\mathbf{u}}{dt} - \frac{\mathbf{F}_\alpha}{m_\alpha} \right) \right] +$$
$$\left. + \mathbf{c}_\alpha \left(\beta_\alpha c_\alpha^2 - \frac{5}{2} \right) \frac{1}{T}\nabla T + 2\beta_\alpha \overbrace{\mathbf{c}_\alpha\mathbf{c}_\alpha} : \overbrace{\nabla\mathbf{u}} \right\}. \tag{13}$$

Здесь

$$\left(\overbrace{\nabla\mathbf{u}} \right)_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) - \frac{1}{3}\delta_{ik}\nabla\mathbf{u}. \tag{14}$$

3. РАЗЛОЖЕНИЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ЛИНЕАРИЗОВАННЫЕ УРАВНЕНИЯ МОМЕНТОВ

Разложим неравновесную поправку ϕ_α в ряд по ортонормированной системе неприводимых тензорных полиномов $\mathbf{P}_\alpha^{mn}(\mathbf{W}_\alpha)$ от безразмерной относительной скорости частиц $\mathbf{W}_\alpha = \beta_\alpha^{1/2}\mathbf{c}_\alpha$:

$$\phi_\alpha = \sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty} \mathbf{a}_\alpha^{mn}(\mathbf{r},t)\mathbf{P}_\alpha^{mn}(\mathbf{W}_\alpha). \tag{15}$$

Полиномы $\mathbf{P}_\alpha^{mn}(\mathbf{W}_\alpha)$ с точностью до нормировки представляют собой произведение полиномов Сонина $S_{m+1/2}^n(W_\alpha^2)$ на тензорные сферические гармоники $\mathbf{R}^{(m)}(\mathbf{W}_\alpha)$ [20, 21]

$$\mathbf{P}_\alpha^{mn}(\mathbf{W}_\alpha) = \gamma_{mn} S_{m+1/2}^n(W_\alpha^2)\mathbf{R}^{(m)}(\mathbf{W}_\alpha), \tag{16}$$

где γ_{mn} — нормировочный множитель

$$\gamma_{mn} = (-1)^n \sqrt{\frac{2^{m+n} n!(2m+1)!!}{m!(2m+2n+1)!!}}.$$

Первые несколько полиномов $\mathbf{P}^{mn}(\mathbf{W})$ имеют вид

$$P^{00} = 1, \quad P^{01} = \sqrt{\frac{2}{3}}\left(W^2 - \frac{3}{2} \right),$$
$$\mathbf{P}^{10} = \sqrt{2}\,\mathbf{W},$$
$$\mathbf{P}^{11} = \sqrt{\frac{4}{5}}\mathbf{W}\left(W^2 - \frac{5}{2} \right), \quad \mathbf{P}^{20} = \sqrt{2}\,\overbrace{\mathbf{W}\mathbf{W}}, \tag{17}$$
$$\mathbf{P}^{30} = \sqrt{\frac{4}{3}}\,\overbrace{\mathbf{W}\mathbf{W}\mathbf{W}}.$$

Полиномы $\mathbf{P}_\alpha^{mn}(\mathbf{W}_\alpha)$ нормированы условием

$$\left(\mathbf{P}_\alpha^{mn}, \mathbf{P}_\alpha^{m'n'} \right) = \delta_{mm'}\delta_{nn'}\Delta^{(m)}, \tag{18}$$

где $\Delta^{(m)}$ — единичный проекционный тензор [20].

Коэффициенты разложения (15) в соответствии с условиями ортогональности полиномов определяются соотношением

$$n_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{mn} = \int \mathbf{P}_\alpha^{mn} f_\alpha^{(0)}\phi_\alpha d\mathbf{c}_\alpha = n_\alpha\left(\mathbf{P}_\alpha^{mn}, \phi_\alpha \right), \tag{19}$$

что позволяет выразить эти коэффициенты через соответствующие моменты функции распределения. Для первых нескольких коэффициентов имеем

$$a_\alpha^{00} = 0, \quad a_\alpha^{01} = \sqrt{\frac{3}{2}}\frac{T_\alpha - T}{T},$$
$$\mathbf{a}_\alpha^{10} = \sqrt{2}\sqrt{\beta_\alpha}\,\mathbf{w}_\alpha, \tag{20}$$
$$\mathbf{a}_\alpha^{11} = \sqrt{\frac{4}{5}}\sqrt{\beta_\alpha}\frac{\mathbf{h}_\alpha}{p_\alpha}, \quad \hat{\mathbf{a}}_\alpha^{20} = \frac{\sqrt{2}}{2}\frac{\hat{\boldsymbol{\pi}}_\alpha}{p_\alpha}.$$

Здесь

$$\mathbf{h}_\alpha = \mathbf{q}_\alpha - (5/2)p_\alpha \mathbf{w}_\alpha \tag{21}$$

— приведенный парциальный поток тепла.

Система уравнений для коэффициентов $n_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{mn}$ (система уравнений моментов) строится путем умножения линеаризованного кинетического уравнения (7) на $f_\alpha^{(0)}\mathbf{P}_\alpha^{mn}$ с последующим интегрированием по скоростям и имеет вид

$$n_\alpha(\mathbf{P}_\alpha^{mn}, D_\alpha \ln f_\alpha^{(0)}) + n_\alpha(\mathbf{P}_\alpha^{mn}, D_\alpha\phi_\alpha) = \mathbf{R}_\alpha^{mn}, \tag{22}$$

где

$$\mathbf{R}_\alpha^{mn} = \sum_\beta \int \mathbf{P}_\alpha^{mn} f_\alpha^{(0)} L_{\alpha\beta}\phi_\beta \, d\mathbf{c}_\alpha = \\ = n_\alpha(\mathbf{P}_\alpha^{mn}, L\phi_\alpha) \quad (23)$$

— момент относительно интеграла столкновений.

Заметим, что каждый из членов в выражении для $D_\alpha \ln f_\alpha^{(0)}$ (13) содержит в качестве сомножителя какой либо из полиномов $\mathbf{P}_\alpha^{mn}$ (17). Тогда интегрирование первого члена в (7) с учетом условия ортогональности (18) дает

$$n_\alpha\left(\mathbf{P}_\alpha^{mn}, D_\alpha \ln f_\alpha^{(0)}\right) = \\ = n_\alpha \Bigg\{ \left(\frac{1}{n_\alpha}\frac{dn_\alpha}{dt} + \nabla\mathbf{u}\right)\delta_{m0}\delta_{n0} + \\ + \sqrt{\frac{3}{2}}\left(\frac{1}{T}\frac{dT}{dt} + \frac{2}{3}\nabla\mathbf{u}\right)\delta_{m0}\delta_{n1} + \\ + \frac{\sqrt{2}}{2}\beta_\alpha^{-1/2}\frac{1}{p_\alpha}\left[\nabla p_\alpha + \rho_\alpha\left(\frac{d\mathbf{u}}{dt} - \frac{\mathbf{F}_\alpha}{m_\alpha}\right)\right]\delta_{m1}\delta_{n0} + \\ + \sqrt{\frac{5}{4}}\beta_\alpha^{-1/2}\nabla\ln T\delta_{m1}\delta_{n1} + \sqrt{2}\,\overline{\nabla\mathbf{u}}\,\delta_{m2}\delta_{n0}\Bigg\}. \quad (24)$$

В выражении, получаемом после соответствующего интегрирования второго члена в (7), опущены все нелинейные члены, включающие произведения моментов (или коэффициентов $n_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{mn}$) на малые градиенты соответствующих термодинамических переменных, а также малые градиенты потенциала (слабые внешние поля). В результате имеем

$$n_\alpha(\mathbf{P}_\alpha^{mn}, D_\alpha\phi_\alpha) = \frac{dn_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{mn}}{dt} + \\ + \nabla n_\alpha(\mathbf{c}_\alpha\mathbf{P}_\alpha^{mn}, \phi_\alpha) + \text{нелинейные члены}. \quad (25)$$

Второй (потоковый) член в правой части (25) после подстановки в него разложения для ϕ_α (15) может быть представлен в виде линейной комбинации производных по координате от коэффициентов $(m+1)$-й и $(m-1)$-й тензорной размерности [20, 21]:

$$\nabla n_\alpha(\mathbf{c}_\alpha\mathbf{P}_\alpha^{mn}, \phi_\alpha) = \sum_k\sum_\ell \left(\mathbf{c}_\alpha\mathbf{P}_\alpha^{mn}, \mathbf{P}_\alpha^{kl}\right)\nabla n_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{k\ell} = \\ = \sum_\ell \Bigg(\mathbf{A}_{\alpha mn}^{m+1,\ell}\nabla n_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{m+1,\ell} + \\ + \mathbf{B}_{\alpha mn}^{m-1,\ell}\,\overline{\nabla n_\alpha \mathbf{a}_\alpha}^{\,m-1,\ell}\Bigg), \quad (26)$$

где операторы $\mathbf{A}_\alpha$ и $\mathbf{B}_\alpha$ даются выражениями

$$\mathbf{A}_{\alpha mn}^{m+1,\ell} = \frac{1}{2m+3}\left(\mathbf{c}_\alpha\mathbf{P}_\alpha^{mn}, \mathbf{P}_\alpha^{m+1,\ell}\right), \\ \mathbf{B}_{\alpha mn}^{m-1,\ell} = \frac{1}{2m+1}\left(\mathbf{c}_\alpha\mathbf{P}_\alpha^{mn}, \mathbf{P}_\alpha^{m-1,\ell}\right). \quad (27)$$

Здесь обозначение $\overline{\nabla n_\alpha \mathbf{a}_\alpha}^{\,m-1,\ell}$ соответствует симметричному неприводимому тензору. Так, если $\mathbf{a}_\alpha^{m-1,\ell}$ — вектор (для $m = 2$), то $\overline{\nabla n_\alpha \mathbf{a}_\alpha}^{\,1,\ell}$ — неприводимый тензор второго ранга с компонентами

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial n_\alpha \mathbf{a}_{\alpha i}^{1\ell}}{\partial x_j} + \frac{\partial n_\alpha \mathbf{a}_{\alpha j}^{1\ell}}{\partial x_i}\right) - \frac{1}{3}\delta_{ij}\frac{\partial n_\alpha \mathbf{a}_{\alpha\ell}^{1\ell}}{\partial x_\ell}. \quad (28)$$

Преобразуем теперь величину $\mathbf{R}_\alpha^{mn}$, подставив в линеаризованный интеграл столкновений выражения для поправок ϕ_α и ϕ_β к функции распределения с использованием разложения (15). В результате получаем

$$\mathbf{R}_\alpha^{mn} = -\sum_{\beta=1}^N\sum_k\sum_\ell n_\alpha n_\beta \times \\ \times\left(\left[\mathbf{P}^{k\ell}, \mathbf{P}^{mn}\right]'_{\alpha\beta}\mathbf{a}_\alpha^{k\ell} + \left[\mathbf{P}^{k\ell}, \mathbf{P}^{mn}\right]''_{\alpha\beta}\mathbf{a}_\beta^{k\ell}\right), \quad (29)$$

где вводятся так называемые интегральные скобки от полиномов $\mathbf{P}_\alpha^{mn}$. Общее определение интегральных скобок имеет вид [16, 19]

$$[F,G]'_{\alpha\beta} = \frac{1}{n_\alpha n_\beta}\times \\ \times\int f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)}(F_\alpha - F'_\alpha)G_\alpha g\sigma_{\alpha\beta}d\mathbf{\Omega}\,d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{c}_\beta, \\ [F,G]''_{\alpha\beta} = \frac{1}{n_\alpha n_\beta}\times \\ \times\int f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)}(F_\beta - F'_\beta)G_\alpha g\sigma_{\alpha\beta}d\mathbf{\Omega}\,d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{c}_\beta. \quad (30)$$

Используем определение полиномов $\mathbf{P}_\alpha^{mn}(\mathbf{W}_\alpha)$ (16). Для интегральных скобок от полиномов $\mathbf{R}^{(m)}(\mathbf{W})$ имеет место соотношение

$$\left[\mathbf{R}^{(k)}, \mathbf{R}^{(m)}\right] = \frac{1}{2m+1}\left[\mathbf{R}^{(m)}, \mathbf{R}^{(m)}\right]\delta_{km}. \quad (31)$$

Окончательное выражение для $\mathbf{R}_\alpha^{mn}$ принимает тогда вид

$$\mathbf{R}_\alpha^{mn} = -\sum_\beta\sum_\ell C_{\alpha\beta}^{mn\ell}\mathbf{a}_\beta^{m\ell}, \quad (32)$$

где

$$C_{\alpha\beta}^{mn\ell} = \delta_{\alpha\beta}\sum_\gamma A_{\alpha\gamma}^{mn\ell} + B_{\alpha\beta}^{mn\ell}, \quad (33)$$

а выражения для $A_{\alpha\beta}$ и $B_{\alpha\beta}$ записываются как

$$A_{\alpha\beta}^{mn\ell} = n_\alpha n_\beta Q_{mn\ell} \times \times \left[S_{m+1/2}^{\ell}(W^2)\mathbf{R}^m(\mathbf{W}), S_{m+1/2}^{n}(W^2)\mathbf{R}^{(m)}(\mathbf{W})\right]'_{\alpha\beta},$$
$$B_{\alpha\beta}^{mn\ell} = n_\alpha n_\beta Q_{mn\ell} \times \times \left[S_{m+1/2}^{\ell}(W^2)\mathbf{R}^m(\mathbf{W}), S_{m+1/2}^{n}(W^2)\mathbf{R}^{(m)}(\mathbf{W})\right]''_{\alpha\beta}. \quad (34)$$

Коэффициенты $Q_{mn\ell}$ имеют вид

$$Q_{mn\ell} = \frac{1}{2m+1}\gamma_{mn}\gamma_{m\ell}. \quad (35)$$

Интегральные величины $[\ldots]'_{\alpha\beta}$ и $[\ldots]''_{\alpha\beta}$ соответствуют известным интегральным скобкам от полиномов Сонина, которые вводятся в теории Чепмена–Энскога [16, 19].

С учетом полученных выше выражений система линеаризованных уравнений моментов записывается в следующем окончательном виде:

$$\frac{dn_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{mn}}{dt} + + \sum_\ell \left(\mathbf{A}_{\alpha mn}^{m+1,\ell}\nabla n_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{m+1,\ell} + \mathbf{B}_{\alpha mn}^{m-1,\ell}\,\overline{\nabla n_\alpha \mathbf{a}_\alpha}^{\,m-1,\ell}\right) + + n_\alpha\left\{\left(\frac{1}{n_\alpha}\frac{dn_\alpha}{dt} + \nabla\mathbf{u}\right)\delta_{m0}\delta_{n0} + \right.$$
$$+ \sqrt{\frac{3}{2}}\left(\frac{1}{T}\frac{dT}{dt} + \frac{2}{3}\nabla\mathbf{u}\right)\delta_{m0}\delta_{n1} + \frac{\sqrt{2}}{2}\beta_\alpha^{-1/2} \times \times \frac{1}{p_\alpha}\left[\nabla p_\alpha + \rho_\alpha\left(\frac{d\mathbf{u}}{dt} - \frac{\mathbf{F}_\alpha}{m_\alpha}\right)\right]\delta_{m1}\delta_{n0} + $$
$$+ \sqrt{\frac{5}{4}}\beta_\alpha^{-1/2}\nabla\ln T\,\delta_{m1}\delta_{n1} + \left. + \sqrt{2}\,\overline{\nabla\mathbf{u}}\,\delta_{m2}\delta_{n0}\right\} = -\sum_\beta\sum_\ell C_{\alpha\beta}^{mn\ell}\mathbf{a}_\beta^{m\ell}. \quad (36)$$

Уравнения (36) должны быть дополнены соотношениями, следующими из определений (4) и (6):

$$\sum_\alpha m_\alpha n_\alpha \beta_\alpha^{-1/2}\mathbf{a}_\alpha^{10} = 0, \quad \sum_\alpha n_\alpha a_\alpha^{01} = 0. \quad (37)$$

Уравнения (36) образуют бесконечную систему зацепляющихся уравнений для скалярных ($m = 0$), векторных ($m = 1$) и тензорных ($m = 2, 3, \ldots$) величин. Поиск конкретных решений возможен, если мы ограничиваемся конечным числом членов в разложении (15). Общая система уравнений моментов (36) в зависимости от принятых значений m и n распадается на независимые системы уравнений для скалярных, векторных и тензорных коэффициентов $n_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{mn}$. Так, при $m = 0$ и $n = 0$ эти уравнения соответствуют уравнению непрерывности. Суммирование по α уравнений для $m = 1$ и $n = 0$, а также для $m = 0$ и $n = 1$ приводит к уравнению движения и линеаризованному уравнению энергии для смеси. С учетом условий (10) и (37) соответствующие уравнения сохранения принимают вид

$$\frac{dn_\alpha}{dt} + n_\alpha\nabla\mathbf{u} + \nabla n_\alpha \mathbf{w}_\alpha = 0, \quad (38)$$

$$\rho\frac{du}{dt} + \nabla p + \nabla\hat{\boldsymbol{\pi}} + \sum_\alpha n_\alpha \mathbf{F}_\alpha = 0, \quad (39)$$

$$nk\frac{dT}{dt} + \frac{2}{3}p\nabla\mathbf{u} + \frac{2}{3}\nabla\mathbf{q} - kT\sum_\alpha \nabla n_\alpha \mathbf{w}_\alpha = 0. \quad (40)$$

Здесь $p = nkT$ — полное давление, $\hat{\boldsymbol{\pi}} = \sum_\alpha \hat{\boldsymbol{\pi}}_\alpha$ и $\mathbf{q} = \sum_\alpha \mathbf{q}_\alpha$ — соответственно, тензор вязких напряжений и поток тепла смеси. Заметим, что с помощью (39) и (40) можно исключить из левой части (36) производные по времени $d\mathbf{u}/dt$ и dT/dt, в то время как уравнение непрерывности (38) в (36) удовлетворяется тождественно.

4. УРАВНЕНИЕ БАЛАНСА ЭНТРОПИИ

Умножение линеаризованного кинетического уравнения (7) на $f_\alpha^{(0)}(\ln f_\alpha - 1)$, интегрирование по скоростям и суммирование по α приводит к уравнению баланса энтропии [22]

$$\rho\frac{ds}{dt} + \nabla\mathbf{J}_s = \sigma. \quad (41)$$

Здесь

$$\rho s = (\rho s)_0 - \frac{k}{2}\sum_\alpha n_\alpha(1, \phi_\alpha^2) \quad (42)$$

— локальная плотность энтропии, где $(\rho s)_0$ соответствует плотности энтропии в состоянии локального равновесия

$$(\rho s)_0 = -k\sum_\alpha \int f_\alpha^{(0)}\left(\ln f_\alpha^{(0)} - 1\right)d\mathbf{c}_\alpha = = -\frac{1}{T}\left(\sum_\alpha \rho_\alpha\mu_\alpha - \rho U - p\right). \quad (43)$$

Для идеального газа одноатомных молекул [23]

$$\mu_\alpha = \frac{kT}{m_\alpha}\left(\ln n_\alpha - \frac{3}{2}\ln\frac{2\pi kT}{m_\alpha}\right) + \text{const} \quad (44)$$

— химический потенциал (на единицу массы) для компонента α, $U = 3kT/2m$ — плотность внутренней энергии.

Поток энтропии $\mathbf{J}_s$ и локальное производство энтропии σ определены выражениями

$$\mathbf{J}_s = \frac{1}{T}\left(\mathbf{q} - \sum_\alpha \mu_\alpha \mathbf{J}_\alpha\right) - \frac{k}{2}\sum_\alpha n_\alpha(\mathbf{c}_\alpha, \phi_\alpha^2), \quad (45)$$

$$\sigma = -k\sum_\alpha (L\phi_\alpha, \phi_\alpha). \quad (46)$$

Используя разложение (15), представим (42), (45) и (46) в виде

$$\rho s = (\rho s)_0 - \frac{k}{2}\sum_\alpha \sum_{m,n} n_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{mn} \mathbf{a}_\alpha^{mn}, \quad (47)$$

$$\mathbf{J}_s = \frac{1}{T}\left(\mathbf{q} - \sum_\alpha \mu_\alpha \mathbf{J}_\alpha\right) - \\ - \frac{k}{2}\sum_\alpha \sum_{m,n} \sum_{k,\ell} n_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{mn}\left(\mathbf{P}_\alpha^{mn}, \mathbf{c}_\alpha \mathbf{P}_\alpha^{k\ell}\right)\mathbf{a}_\alpha^{k\ell}, \quad (48)$$

$$\sigma = -k\sum_\alpha \sum_m \sum_n n_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{mn}\left(\mathbf{P}_\alpha^{mn}, L\phi_\alpha\right) = \\ = -k\sum_\alpha \sum_m \sum_n n_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{mn} \mathbf{R}_\alpha^{mn}. \quad (49)$$

В последнем выражении можно заменить R_α^{mn} на левую часть уравнений (22). Тогда с учетом (25) и (26) получаем

$$\sigma = \sigma^{(1)} + \sigma^{(2)}, \quad (50)$$

$$\sigma^{(1)} = \\ = -k\sum_\alpha \sum_m \sum_n n_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{mn}\left[\left(\mathbf{P}_\alpha^{mn}, D_\alpha \ln f_\alpha^{(0)}\right)\right], \quad (51)$$

$$\sigma^{(2)} = -k\sum_\alpha \sum_m \sum_n n_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{mn}\left[\frac{dn_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{mn}}{dt} + \right. \\ + \sum_\ell \left(A_{\alpha mn}^{m+1,\ell} \nabla n_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{m+1,\ell} + \right. \\ \left.\left. + \; B_{\alpha mn}^{m-1,\ell}\, \overline{\nabla n_\alpha \mathbf{a}_\alpha}^{\,m-1,\ell}\right)\right]. \quad (52)$$

5. ОБОБЩЕННАЯ НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Уравнение баланса энтропии (41) вместе с соотношениями (42), (45), (46) или (47)–(49) составляют основу обобщенной неравновесной термодинамики многокомпонентных систем, в которой состояние смеси определяется не только локальными значениями плотности, среднемассовой скорости и температуры, как в классической ЛНТ, но и произвольным числом дополнительных переменных состояния. В качестве последних выступают коэффициенты разложения неравновесной поправки к функции распределения $\mathbf{a}_\alpha^{mn}$ или соответствующие им моменты функции распределения. Для случая простого газа ($N = 1$) найденные выражения соответствуют результатам, полученным ранее в работах авторов [9, 10]. Аналогичные уравнения для однокомпонентного газа рассматривались также в [1, 2] и для частного случая газовой смеси максвелловских молекул в [13] в рамках развитой в последние годы РНТ.

Обратимся к выражениям для производства энтропии (50)–(52). Для вычисления $\sigma^{(1)}$ воспользуемся выражением для $D_\alpha \ln f_\alpha^{(0)}$ (13). В результате получим

$$\sigma^{(1)} = \left[\sigma^{(1)}\right]_0 + \left[\sigma^{(1)}\right]_1, \quad (53)$$

где

$$\left[\sigma^{(1)}\right]_0 = -\frac{1}{T^2}(\mathbf{h}, \nabla T) - \\ - \frac{1}{T}\sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{\mathbf{J}_\alpha}{\rho_\alpha}, p\mathbf{d}_\alpha\right) - \frac{1}{T}\hat{\boldsymbol{\pi}} : \overline{\nabla \mathbf{u}}, \quad (54)$$

$$\left[\sigma^{(1)}\right]_1 = \frac{1}{T}\sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{\mathbf{J}_\alpha}{\rho_\alpha}, \frac{\rho_\alpha}{\rho}\nabla\hat{\boldsymbol{\pi}}\right) + \\ + \frac{1}{T}\sum_{\alpha=1}^N \frac{n_\alpha}{n}\frac{T_\alpha - T}{T}\left(\nabla\mathbf{q} - \frac{3}{2}kT\sum_{\beta=1}^N \nabla\frac{\mathbf{J}_\beta}{\rho_\beta}\right). \quad (55)$$

Здесь

$$\mathbf{h} = \sum_\alpha \mathbf{h}_\alpha = \mathbf{q} - \frac{5}{2}\sum_\alpha p_\alpha \mathbf{w}_\alpha \quad (56)$$

— приведенный полный поток тепла смеси. Величина $\mathbf{d}_\alpha$ носит название диффузионной термодинамической силы [19, 22] и определена как

$$\mathbf{d}_\alpha = \nabla y_\alpha + \left(y_\alpha - \frac{\rho_\alpha}{\rho}\right)\nabla \ln p - \\ - p^{-1}\left(n_\alpha \mathbf{F}_\alpha - \frac{\rho_\alpha}{\rho}\sum_\alpha n_\alpha \mathbf{F}_\alpha\right), \quad (57)$$

где $y_\alpha = n_\alpha/n$ — относительная концентрация компонента α.

Выражение для $\left[\sigma^{(1)}\right]_0$ полностью соответствует известному представлению локального производства энтропии в классической ЛНТ [22] в виде билинейной комбинации потоков $\hat{\boldsymbol{\pi}}$, $\mathbf{h}$, $\mathbf{w}_\alpha = \mathbf{J}_\alpha/\rho_\alpha$

и сопряженных им термодинамических сил $\overleftrightarrow{\nabla \mathbf{u}}$, $(1/T)\nabla T$ и $p\mathbf{d}_\alpha$. Фактически оно получается, если при использовании выражения (13) в (51) заменить выражения для $d\mathbf{u}/dt$ и dT/dt значениями, следующими из уравнений сохранения (39), (40) в форме Эйлера, т. е. при пренебрежении в них всеми диссипативными членами, которые пропорциональны пространственным производным от потоков. Легко заметить, что это соответствует использованию линеаризованного кинетического уравнения (7), в левой части которого сохраняется лишь величина $D_\alpha \ln f_\alpha^{(0)}$, что соответствует известному первому приближению метода Чепмена–Энскога [16, 19]. Именно это приближение дает, как известно, результаты, совпадающие с выводами классической ЛНТ [22]. Принимая во внимание условие

$$\sum_{\alpha=1}^{N} \mathbf{J}_\alpha = 0,$$

выражение для $\left[\sigma^{(1)}\right]_0$ можно представить также в виде

$$\left[\sigma^{(1)}\right]_0 = -\frac{1}{T^2}(\mathbf{h}, \nabla T) - \\ - \frac{1}{T}\sum_{\alpha=1}^{N-1}\left(\left(\frac{\mathbf{J}_\alpha}{\rho_\alpha} - \frac{\mathbf{J}_N}{\rho_N}\right), p\mathbf{d}_\alpha\right) - \frac{1}{T}\hat{\boldsymbol{\pi}} : \overleftrightarrow{\nabla \mathbf{u}}. \qquad (58)$$

Соответствующие этому представлению линейные феноменологические соотношения записываются как

$$\mathbf{h} = -L_{00}\frac{\nabla T}{T} - \sum_{\beta=1}^{N-1} L_{0\beta} p\mathbf{d}_\beta, \\ \frac{\mathbf{J}_\alpha}{\rho_\alpha} - \frac{\mathbf{J}_N}{\rho_N} = -L_{\alpha 0}\frac{\nabla T}{T} - \sum_{\beta=1}^{N-1} L_{\alpha\beta} p\mathbf{d}_\beta, \qquad (59) \\ \hat{\boldsymbol{\pi}} = -2K_{00}\overleftrightarrow{\nabla \mathbf{u}}.$$

При этом выполняются соотношения взаимности Онзагера [22]

$$L_{\alpha\beta} = L_{\beta\alpha}, \quad L_{\alpha 0} = L_{0\alpha}. \qquad (60)$$

Часть производства энтропии $\left[\sigma^{(1)}\right]_1$ содержит в качестве термодинамических сил пространственные производные от потоков, которые появляются благодаря подстановке в выражение (13) полных уравнений сохранения (38)–(40). Аналогичные члены, пропорциональные пространственным производным от парциальных потоков, содержатся и в выражении для $\sigma^{(2)}$. Объединение соответствующих членов из всех выражений приводит к переопределению и некоторому усложнению термодинамических сил, однако выражение для производства энтропии по-прежнему сохраняет вид билинейной комбинации обобщенных термодинамических сил и потоков.

Другой важной особенностью полного выражения для производства энтропии (50) является присутствие в нем производных по времени $dn_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{mn}/dt$. Заметим, что в случае пространственной однородности газовой смеси выражение для σ принимает вид

$$\sigma = -k\sum_\alpha\sum_m\sum_n n_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{mn}\frac{dn_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{mn}}{dt}. \qquad (61)$$

Такая форма записи вполне соответствует версии ЛНТ в формулировке Онзагера [22]. Производство энтропии описывается в этом случае билинейным выражением относительно потоков и сопряженных им термодинамических сил, причем в качестве потоков выступают производные $dn_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{mn}/dt$, а в качестве сил — коэффициенты $-kn_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{mn}$. В теории Онзагера термодинамические силы определяются как частные производные от энтропии по соответствующей переменной состояния $\mathbf{a}_\alpha^{mn}$. Квадратичная форма выражения для неравновесной энтропии (47) относительно переменных состояния как раз и приводит к такому их определению. Согласно теории Онзагера, обобщенной на случай многокомпонентных систем, выражению для производства энтропии (61) должны отвечать линейные феноменологические соотношения вида

$$\frac{dn_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{mn}}{dt} = \sum_\beta\sum_\ell \Lambda_{\alpha\beta}^{mn\ell}\mathbf{a}_\beta^{m\ell}. \qquad (62)$$

Легко заметить, что для рассматриваемого нами случая пространственно-однородной системы соотношения (62) находятся в полном соответствии с уравнениями моментов (36), если положить $\Lambda_{\alpha\beta}^{mn\ell} = -C_{\alpha\beta}^{mn\ell}$. При этом соотношения взаимности Онзагера для перекрестных кинетических коэффициентов обеспечиваются, как можно показать, выполнением соотношений симметрии (11) для линеаризованного оператора столкновений. Таким образом, метод моментов дает независимое подтверждение теории Онзагера для случая пространственно-однородных состояний газовых смесей. В случае простого газа эта проблема уже обсуждалась в литературе [5, 6, 24].

Сложнее выглядит анализ версий ОНТ для пространственно-неоднородных систем. По принятой в этом случае традиционной схеме в качестве потоков выступают переменные $n_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{mn}$, а в качестве термодинамических сил, как это следует из выражения для $\left[\sigma^{(1)}\right]_0$, — градиенты исходных макроскопических параметров смеси. При этом первые несколько коэффициентов $n_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{mn}$ в соответствии с соотношениями (20) отвечают потокам, имеющим ясный физический смысл, например, диффузионному потоку $\mathbf{J}_\alpha$, приведенному потоку тепла $\mathbf{h}_\alpha$ и парциальному тензору вязких напряжений $\hat{\boldsymbol{\pi}}_\alpha$, а также относительной разности температур $(T_\alpha - T)/T$. В рамках ОНТ сопряженные этим потокам термодинамические силы усложняются за счет дополнительного вклада временных и пространственных производных от потоков. Кроме того, возрастает число переменных состояния, для которых могут быть записаны свои феноменологические уравнения переноса. Заметим, что билинейность выражения для производства энтропии предполагает возможность различных определений потоков и сопряженных им термодинамических сил, когда эти величины меняются местами. Ниже мы подробно проанализируем эту ситуацию на примере известного приближения $13N$ моментов.

6. ПРИБЛИЖЕНИЕ 13N МОМЕНТОВ

При использовании этого приближения в разложении функции распределения (15) сохраняются члены с коэффициентами $\mathbf{a}_\alpha^{01}$, $\mathbf{a}_\alpha^{10}$, $\mathbf{a}_\alpha^{11}$ и $\mathbf{a}_\alpha^{20}$. Уравнения моментов в этом случае записываются для переменных n_α (или ρ_α), $\mathbf{u}$ и T, которые содержатся в весовой функции (локальном максвелловском распределении), что соответствует уравнениям сохранения (38)–(40), а также для коэффициентов разложения, которые выражаются через моменты функции распределения с помощью соотношений (20). Отвлечемся пока от рассмотрения уравнений для скалярных величин, о которых потом будет сказано особо. Фактически это соответствует предположению $a_\alpha^{01} = 0$ или $T_\alpha = T$ для всех компонентов смеси.

Обратимся к выражениям для локальной плотности энтропии, потока и производства энтропии в рассматриваемом приближении. Используя (47) и (48), имеем

$$\rho s = \rho s_0 - \frac{1}{2T}\sum_\alpha \frac{1}{\rho_\alpha}\mathbf{J}_\alpha\mathbf{J}_\alpha - \\ - \frac{1}{4T}\sum_\alpha \frac{1}{p_\alpha}\hat{\boldsymbol{\pi}}_\alpha\hat{\boldsymbol{\pi}}_\alpha - \frac{1}{5T}\sum_\alpha \frac{\rho_\alpha}{p_\alpha^2}\mathbf{h}_\alpha\mathbf{h}_\alpha, \quad (63)$$

$$\mathbf{J}_s = \frac{1}{T}\left(\mathbf{q} - \sum_\alpha \mu_\alpha \mathbf{J}_\alpha\right) - \frac{2}{5}\frac{1}{T}\sum_\alpha \frac{1}{p_\alpha}\hat{\boldsymbol{\pi}}_\alpha\mathbf{q}_\alpha. \quad (64)$$

Производство энтропии в соответствии с (50)–(52) принимает вид

$$\sigma = -\frac{1}{T}\sum_{\alpha=1}^{N-1}\left(\left(\frac{\mathbf{J}_\alpha}{\rho_\alpha} - \frac{\mathbf{J}_N}{\rho_N}\right), \left(\frac{d\rho_\alpha \mathbf{w}_\alpha}{dt} + p\mathbf{d}_\alpha^*\right)\right) - \\ -\frac{1}{T}\sum_{\alpha=1}^{N}\left(\mathbf{h}_\alpha, \left(\frac{2}{5}\frac{m_\alpha}{p_\alpha kT}\frac{d\mathbf{h}_\alpha}{dt} + \frac{1}{T}\nabla T + \frac{2}{5p_\alpha}\nabla\hat{\boldsymbol{\pi}}_\alpha\right)\right) - \\ -\frac{1}{T}\sum_{\alpha=1}^{N}\pi_{\alpha ik}\left(\frac{1}{p_\alpha}\frac{d\pi_{\alpha ik}}{dt} + 2\varepsilon_{ik} + \frac{4}{5p_\alpha}\left\{\frac{\partial q_{\alpha i}}{\partial x_k}\right\}\right). \quad (65)$$

При этом

$$p\mathbf{d}_\alpha^* = p\mathbf{d}_\alpha + \nabla\hat{\boldsymbol{\pi}}_\alpha - (\rho_\alpha/\rho)\nabla\hat{\boldsymbol{\pi}} \quad (66)$$

и используются сокращения

$$\{A_i B_k\} = \frac{1}{2}(A_i B_k + B_i A_k) - \frac{1}{3}A_\ell B_\ell \delta_{ik},$$

$$\varepsilon_{ik} = \left\{\frac{\partial u_i}{\partial x_k}\right\}$$

(по повторяющимся латинским индексам подразумевается суммирование).

Билинейность выражения для производства энтропии предполагает две альтернативы выбора потоков и сопряженных им термодинамических сил. Одна из возможностей заключается в идентификации обобщенных термодинамических сил с выражениями в круглых скобках в каждом члене общего выражения для σ (65). Соответствующие линейные феноменологические соотношения принимают в этом случае вид

$$\mathbf{h}_\alpha = -\sum_{\beta=1}^{N}\hat{L}_{\alpha\beta}\left(\frac{2}{5}\frac{m_\beta}{p_\beta kT}\frac{d\mathbf{h}_\beta}{dt} + \frac{1}{T}\nabla T + \frac{2}{5p_\beta}\nabla\hat{\boldsymbol{\pi}}_\beta\right) - \\ - \sum_{\beta=1}^{N-1}\breve{L}_{\alpha\beta}\left(\frac{d\rho_\beta \mathbf{w}_\beta}{dt} + p\mathbf{d}_\beta^*\right), \quad (67)$$

$$\frac{\mathbf{J}_\alpha}{\rho_\alpha} - \frac{\mathbf{J}_N}{\rho_N} = \\ = -\sum_{\beta=1}^{N}\tilde{L}_{\alpha\beta}\left(\frac{2}{5}\frac{m_\beta}{p_\beta kT}\frac{d\mathbf{h}_\beta}{dt} + \frac{1}{T}\nabla T + \frac{2}{5p_\beta}\nabla\hat{\boldsymbol{\pi}}_\beta\right) - \\ - \sum_{\beta=1}^{N-1}L_{\alpha\beta}\left(\frac{d\rho_\beta \mathbf{w}_\beta}{dt} + p\mathbf{d}_\beta^*\right), \quad (68)$$

$$\pi_{\alpha ik} = \\ = -\sum_{\beta=1}^{N}K_{\alpha\beta}\left(\frac{1}{p_\beta}\frac{d\pi_{\beta ik}}{dt} + 2\varepsilon_{ik} + \frac{4}{5p_\beta}\left\{\frac{\partial q_{\beta i}}{\partial x_k}\right\}\right). \quad (69)$$

Отметим, что $L_{\alpha\beta}$ совпадают с соответствующими коэффициентами в выражениях (59), кроме того,

$$\sum_{\alpha,\beta=1}^{N} \hat{L}_{\alpha\beta} = L_{00}, \quad \sum_{\alpha,\beta=1}^{N} K_{\alpha\beta} = K_{00}, \quad \sum_{\alpha=1}^{N} \breve{L}_{\alpha\beta} = L_{0\beta}.$$

Альтернативная рассмотренной выше форма записи уравнений использует возможность перемены местами потоков и сил в выражении для σ (65). В этом случае выражения в круглых скобках в каждом члене общего выражения для производства энтропии соответствуют потокам, а не термодинамическим силам. Отвечающие такому представлению линейные феноменологические соотношения принимают вид

$$\frac{d\rho_\alpha \mathbf{w}_\alpha}{dt} + p\mathbf{d}^*_\alpha = -\sum_{\beta=1}^{N} \Lambda_{\alpha\beta}\frac{\mathbf{J}_\beta}{\rho_\beta} - \sum_{\beta=1}^{N} \hat{\Lambda}_{\alpha\beta}\frac{\mathbf{h}_\beta}{p_\beta}, \qquad (70)$$

$$\frac{d\mathbf{h}_\alpha}{dt} + \frac{5}{2}\frac{k}{m_\alpha}p_\alpha \nabla T + \frac{kT}{m_\alpha}\nabla\hat{\boldsymbol{\pi}}_\alpha = -\frac{5}{2}\frac{kT}{m_\alpha}p^2\left(\sum_{\beta=1}^{n} \breve{\Lambda}_{\alpha\beta}\frac{\mathbf{J}_\beta}{\rho_\beta} + \sum_{\beta=1}^{N} \tilde{\Lambda}_{\alpha\beta}\frac{\mathbf{h}_\beta}{p_\beta}\right), \qquad (71)$$

$$\frac{d\pi_{\alpha ik}}{dt} + 2p_\alpha\varepsilon_{ik} + \frac{4}{5}\left\{\frac{\partial q_{\alpha i}}{\partial x_k}\right\} = -p^2\sum_{\beta=1}^{N}\Omega_{\alpha\beta}\frac{\pi_{\beta ik}}{p_\beta}. \qquad (72)$$

Заметим, что аналогичные по структуре уравнения следуют непосредственно из системы уравнений моментов (36), при этом коэффициенты в правых частях уравнений оказываются уже не феноменологическими, а выражаются через интегральные скобки от полиномов Сонина (34). Соответствующие явные выражения для правых частей (70)–(72) в приближении $13N$ моментов были получены в [12, 25].

Отметим одно важное обстоятельство. В методе моментов существует проблема выбора полиномов, которые следует использовать для построения системы моментных уравнений при заданном виде аппроксимации функции распределения. Как видно из изложенного выше, неравновесная термодинамика позволяет однозначным образом построить систему уравнений для моментов, основываясь только на виде аппроксимирующей функции: как следует из (70)–(72), для построения системы следует использовать именно те моменты, по которым ведется разложение функции распределения.

Такой подход обладает двумя преимуществами. Во-первых, в этом случае точно выполняется уравнение баланса энтропии, когда сама энтропия, ее поток и производство рассчитываются с помощью приближенной функции распределения (точного выполнения уравнения баланса энтропии следует требовать так же, как от приближенных уравнений обычно требуют выполнения законов сохранения массы, импульса и энергии). Во-вторых, при таком построении системы уравнений для моментов соотношения симметрии Онзагера точно выполняются не только для локальных кинетических коэффициентов в уравнениях типа (70)–(72), но и для интегральных кинетических коэффициентов, входящих в макроскопические феноменологические уравнения, при любой точности их расчета [26].

Рассмотрим случай простого газа. Уравнения (67) и (69) можно при этом привести к виду

$$\tau_\lambda\frac{d\mathbf{q}}{dt} + \mathbf{q} = -\lambda\left(\nabla T + \frac{2}{5}\frac{T}{p}\nabla\boldsymbol{\pi}\right), \qquad (73)$$

$$\tau_\eta\frac{d\hat{\boldsymbol{\pi}}}{dt} + \hat{\boldsymbol{\pi}} = -2\eta\left(\overline{\nabla\mathbf{u}} + \frac{2}{5}\frac{1}{p}\overline{\nabla\mathbf{q}}\right). \qquad (74)$$

Здесь принято $L_{00} = \lambda T$ и $K_{00} = \eta$, где η и λ — коэффициенты вязкости и теплопроводности, которые связаны с временами релаксации τ_η и τ_λ соотношениями

$$\eta = p\tau_\eta, \quad \lambda = \frac{5k}{2m}p\tau_\lambda, \quad \tau_\lambda = \frac{15}{4}\tau_\eta. \qquad (75)$$

Заметим, что уравнения, аналогичные (73), (74), следуют также из (71) и (72), если для случая простого газа положить $\Omega_{11} = \eta^{-1}$, $\tilde{\Lambda}_{11} = (\lambda T)^{-1}$.

Уравнение (73) при $\nabla\hat{\boldsymbol{\pi}} = 0$ известно как уравнение Максвелла–Каттанео [27]. Уравнения, аналогичные (73) и (74), обсуждались также в рамках РНТ [1, 2]. Наличие в них релаксационных членов позволяет более обоснованно подходить к анализу распространения тепловых и сдвиговых возмущений в газе. При этом соответствующие уравнения для температуры и скорости становятся гиперболическими дифференциальными уравнениями, и тем самым разрешается парадокс о бесконечной скорости распространения тепловых и сдвиговых возмущений, который возникает при использовании обычных линейных соотношений классической неравновесной термодинамики (законов Фурье и Ньютона). В самом деле, использование (73) (без учета $\nabla\hat{\boldsymbol{\pi}}$) вместе с уравнением энергии (40) приводит к уравнению вида

$$\tau_\lambda\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_v}\Delta T. \qquad (76)$$

Это «телеграфное» уравнение предсказывает распространение температурной волны со скоростью

$$V_T^0 = (\lambda/\rho c_v \tau_\lambda)^{1/2} = (5p/3\rho)^{1/2}.$$

Аналогичное уравнение для изменения давления p следует из (39) и (74) и соответствует распространению поперечной сдвиговой волны со скоростью

$$V_p^0 = (\eta/\rho\tau_\eta)^{1/2} = (p/\rho)^{1/2}.$$

Учет $\nabla\boldsymbol{\pi}$ и $\nabla\mathbf{q}$ в (73) и (74)приводит к конечным поправкам к значениям этих скоростей и их дисперсии. В частности, для скорости распространения поперечной сдвиговой волны в однородном по температуре газе в пределе высоких частот имеем [1]

$$V_p^1 = (7p/5\rho)^{1/2}.$$

В случае, когда $\tau_\eta \ll \tau_L$, где τ_L — характерное время задачи, члены с производными от потоков по времени могут быть опущены, и мы приходим к известным линейным соотношениям для $\mathbf{q}$ и $\hat{\boldsymbol{\pi}}$ [9, 11]. В случае установившихся вязких течений из общего уравнения движения (39) следует $\nabla\hat{\boldsymbol{\pi}} = -\nabla p$, и выражение для $\mathbf{q}$ принимает вид [9]

$$\mathbf{q} = -\lambda\left(\nabla T - \frac{2}{5}\frac{T}{p}\nabla p\right).$$

Таким образом, учет пространственных производных от потоков в соотношениях переноса может приводить к появлению в них дополнительных членов, линейных по градиентам термодинамических параметров.

В случае многокомпонентной смеси учет соответствующих членов приводит к обобщенным линейным соотношениям для π_{ik}, $\pi_{\alpha ik}$, которые можно представить в виде (нестационарные члены для простоты опущены)

$$\begin{aligned} \pi_{ik} &= -2K_{00}\varepsilon_{ik} + \sum_{\beta=1}^{N} K_{0\beta}\frac{4}{5p_\beta}\left\{\frac{\partial q_{\beta i}}{\partial x_k}\right\}, \\ \pi_{\alpha ik} &= -2K_{\alpha 0}\varepsilon_{ik} + \sum_{\beta=1}^{N} K_{\alpha\beta}\frac{4}{5p_\beta}\left\{\frac{\partial q_{\beta i}}{\partial x_k}\right\}. \end{aligned} \qquad (77)$$

При этом $K_{\alpha 0} = K_{0\alpha}$. Аналогичные выражения записываются для $\mathbf{h} = \sum\limits_\alpha \mathbf{h}_\alpha$ и $\mathbf{h}_\alpha$, где соотношения симметрии Онзагера выполняются для коэффициентов $\hat{L}_{\alpha 0} = \hat{L}_{0\alpha}$.

Рассмотрим вытекающее из (70) уравнение для диффузионных скоростей компонентов. В простейшем случае, когда можно пренебречь вкладом парциальных тепловых потоков в правой части (70) (что является точным предположением для смеси максвелловских молекул), это уравнение может быть записано как

$$\frac{d\rho_\alpha \mathbf{w}_\alpha}{dt} + p\mathbf{d}_\alpha^* = -\sum_{\beta=1}^{N-1}\Lambda_{\alpha\beta}(\mathbf{w}_\alpha - \mathbf{w}_N). \qquad (78)$$

Правую часть (78) удобно представить в виде, когда уравнения для определения диффузионных скоростей принимают форму, известную под названием «уравнения Стефана–Максвелла». Из условий

$$\sum_{\alpha=1}^{N}\rho_\alpha\mathbf{w}_\alpha = 0, \quad \sum_{\alpha=1}^{N}\mathbf{d}_\alpha^* = 0$$

следует

$$\sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta=1}^{N}\Lambda_{\alpha\beta}(\mathbf{w}_\beta - \mathbf{w}_N) = 0,$$

что возможно лишь при выполнении соотношений

$$\sum_{\alpha=1}^{N}\Lambda_{\alpha\beta} = \sum_{\beta=1}^{N}\Lambda_{\beta\alpha} = 0$$

или

$$\Lambda_{\alpha\alpha} = -\sum_{\beta\neq\alpha}^{N}\Lambda_{\beta\alpha}.$$

В результате уравнение (78) принимает вид

$$\frac{d\rho_\alpha \mathbf{w}_\alpha}{dt} + p\mathbf{d}_\alpha^* = -\sum_{\beta\neq\alpha}^{N}\Lambda_{\alpha\beta}(\mathbf{w}_\alpha - \mathbf{w}_\beta). \qquad (79)$$

Сравнение с результатами кинетической теории [12, 25] дает

$$\Lambda_{\alpha\beta} = n_\alpha\mu_{\alpha\beta}\tau_{\alpha\beta}^{-1} = \frac{n_\alpha n_\beta kT}{n[D_{\alpha\beta}]_1}, \qquad (80)$$

где $\tau_{\alpha\beta}^{-1}$ — эффективная частота столкновений,

$$\mu_{\alpha\beta} = \frac{m_\alpha m_\beta}{m_\alpha + m_\beta}$$

— приведенная масса частиц сортов α и β, $[D_{\alpha\beta}]_1$ — коэффициент бинарной диффузии (первое приближение Чепмена–Каулинга [16]).

Без учета $d\rho_\alpha\mathbf{w}_\alpha/dt$, т. е. в случае, когда $\tau_{\alpha\beta} \ll \ll \tau_L$, а также при условии $\mathbf{d}_\alpha^* = \mathbf{d}_\alpha$ уравнение (79) соответствует обычной форме записи уравнения для диффузионных скоростей в форме Стефана–Максвелла. Учет производной по времени от $\rho_\alpha\mathbf{w}_\alpha$ в уравнении (79) и использование последнего вместе с уравнением непрерывности (38) приводит к гиперболической форме уравнения для концентрации.

Для скорости распространения концентрационных возмущений в бинарной смеси в этом случае получаем

$$V_c^0 = \left(\frac{\rho\mu_{12}[D_{12}]_1}{\rho_2 m_1 \tau_{12}}\right)^{1/2} = \left(\frac{\rho kT}{n m_1 m_2}\right)^{1/2}.$$

Любопытный эффект возникает при учете пространственных производных от тензоров вязких напряжений в выражении для $p\mathbf{d}_\alpha^*$ (66). Для установившихся вязких течений смеси решение уравнений (72) в пренебрежении вкладом производных от потоков тепла дает

$$\hat{\boldsymbol{\pi}}_\alpha = -2\eta_\alpha \overline{\nabla\mathbf{u}}, \quad \hat{\boldsymbol{\pi}} = -2\eta \overline{\nabla\mathbf{u}}, \tag{81}$$

где η_α и η — парциальный и полный коэффициенты вязкости смеси [12]. Используя соотношение $2\eta\nabla\nabla^2\mathbf{u} = \nabla p$ и опуская производную по времени от $\rho_\alpha\mathbf{w}_\alpha$, можно представить уравнения (79) в виде

$$\nabla p_\alpha - \frac{\eta_\alpha}{\eta}\nabla p = \sum_{\beta\neq\alpha}^{N} \frac{n_\alpha n_\beta kT}{n[D_{\alpha\beta}]_1}(\mathbf{w}_\alpha - \mathbf{w}_\beta). \tag{82}$$

Учет пространственных производных от $\hat{\boldsymbol{\pi}}_\alpha$ и $\hat{\boldsymbol{\pi}}$ в уравнении (79) приводит, таким образом, к переопределению постоянной бародиффузии, которая становится существенно кинетической величиной [12].

В более общем случае при записи уравнений переноса для многокомпонентной газовой смеси можно использовать итерационную процедуру по малому параметру (числу Кнудсена) $\mathrm{Kn} = \ell/L$ (ℓ — средняя эффективная длина свободного пробега молекул, L — характерный линейный параметр задачи), в которой в качестве первого приближения используются соотношения (59), получаемые на основе представления для производства энтропии (58). В следующем приближении стационарные соотношения переноса в отсутствие внешних сил принимают вид

$$\sum_{\beta\neq\alpha} \frac{n_\alpha n_\beta kT}{n[D_{\alpha\beta}]_2}(\mathbf{w}_\alpha - \mathbf{w}_\beta) = \\ = -\left(\nabla p_\alpha - \frac{\rho_\alpha}{\rho}\nabla p\right) + \left(\eta_\alpha - \frac{\rho_\alpha}{\rho}\eta\right)\nabla^2\mathbf{u} + \\ + \sum_\beta \xi_{\alpha\beta}\left(\frac{\lambda_\alpha}{\rho_\alpha} - \frac{\lambda_\beta}{\rho_\beta}\right)\nabla T, \tag{83}$$

$$\boldsymbol{\pi} = -2\eta\overline{\nabla\mathbf{u}} + \frac{4}{5}\sum_\alpha \frac{\eta_\alpha\lambda_\alpha}{p_\alpha}\overline{\nabla\nabla}T, \tag{84}$$

$$\mathbf{q} = \frac{5}{2}\sum_\alpha p_\alpha\mathbf{w}_\alpha - \lambda\nabla T + T\sum_\alpha\sum_\beta \frac{\lambda_\alpha}{\rho_\alpha}\xi_{\alpha\beta}(\mathbf{w}_\alpha - \mathbf{w}_\beta) + \\ + \frac{2}{5}T\sum_\alpha \frac{n_\alpha\lambda_\alpha}{\rho_\alpha}\nabla^2\mathbf{u}. \tag{85}$$

Здесь λ_α — парциальный коэффициент теплопроводности [12, 25], $[D_{\alpha\beta}]_2$ — коэффициент бинарной диффузии (второе приближение Чепмена–Каулинга [16, 19]),

$$\xi_{\alpha\beta} = \frac{n_\alpha n_\beta}{n[D_{\alpha\beta}]_1}\mu_{\alpha\beta}\left(\frac{6}{5}C_{\alpha\beta}^* - 1\right).$$

Параметр $C_{\alpha\beta}^*$ определяется характером взаимодействия частиц [19], для «максвелловских» молекул

$$(6/5)C_{\alpha\beta}^* - 1 = 0,$$

в этом случае обращаются в нуль члены, соответствующие учету термодиффузии в смеси.

Обратим внимание на следующее обстоятельство. Если рассматривать уравнения (83)–(85) как феноменологические уравнения неравновесной термодинамики, обобщающие уравнения (59) на случай наличия термодинамических сил более высокого приближения и соответствующие уравнениям (67)–(69), то в этих уравнениях для членов со вторыми производными не выполняются соотношения симметрии Онзагера. Отсутствие онзагеровской симметрии побудило ряд авторов [17, 18] высказать предположение о неприменимости неравновесной термодинамики при переходе к барнеттовскому приближению кинетической теории газов. Ошибочность этого предположения была отмечена в [5–9], где показано, что если провести расчет производства энтропии с помощью функции распределения барнеттовского приближения и на его основе построить феноменологические уравнения, то никакого противоречия с неравновесной термодинамикой нет, нужно только естественным образом ввести в рассмотрение ряд нефизических потоков (см. ниже).

В заключение этого раздела обсудим вопрос об отличии температуры компонент T_α от общей температуры смеси T.

В соответствии с (61) для относительной разности температур можно записать феноменологическое соотношение вида

$$\frac{T_\alpha - T}{T} = H_{\alpha 0}\frac{n_\alpha}{n}\left(\nabla\mathbf{q}_\alpha - \frac{3}{2}kT\sum_{\alpha=1}^{N}\nabla\frac{\mathbf{J}_\alpha}{\rho_\alpha}\right). \tag{86}$$

Таким образом, отклонения T_α от T определяются дивергенциями векторных потоков или вторыми производными от температуры и концентрации, что соответствует, как правило, величинам второго порядка малости по параметру $\mathrm{Kn} = \ell/L$. Следует заметить, однако, что подобная ситуация имеет место лишь в случае рассматриваемой нами газовой смеси одноатомных молекул. Для смеси двухатомных и многоатомных газов, молекулы которых обладают внутренними степенями свободы, вместо T_α в уравнениях переноса фигурирует температура поступательных степеней свободы T_α^{tr}, которая за времена порядка эффективного времени упругих столкновений молекул $\tau_{\alpha\beta}$ релаксирует к обшей поступательной температуре смеси T^{tr}. Последняя, однако, отличается от температуры внутренних степеней свободы молекул T_α^{in}, и с этим отличием связано появление скалярной добавки в диагональной части тензора давлений, пропорциональной дивергенции среднемассовой скорости (объемная вязкость) (см. [28]).

7. УРАВНЕНИЯ ОНТ В БАРНЕТТОВСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ МЕТОДА ЧЕПМЕНА–ЭНСКОГА

В предыдущей работе авторов [9] была показана возможность сведения уравнений обобщенной неравновесной термодинамики, полученных методом моментов для простого газа, к соответствующим уравнениям линеаризованного барнеттовского приближения в методе Чепмена–Энскога. При этом использовалась теория возмущений по малому параметру (числу Кнудсена) по отношению к системе уравнений моментов, которая в рамках метода Чепмена–Энскога применяется по отношению к самой функции распределения.

Ниже мы покажем, как от уравнений метода моментов осуществить переход непосредственно к уравнениям Чепмена–Энскога для многокомпонентной смеси и получить выражение для производства энтропии, которому соответствует обобщенная система феноменологических уравнений барнеттовского приближения. При этом будет применяться подход, несколько отличный от использованного в [9].

Будем исходить из системы уравнений моментов для смеси (36) и уравнений сохранения (38)–(40). Представим коэффициенты разложения a_α^{mn} в виде ряда

$$\mathbf{a}_\alpha^{mn} = \mathbf{a}_\alpha^{mn}(1) + \mathbf{a}_\alpha^{mn}(2) + \ldots \qquad (87)$$

Поскольку правые части уравнений моментов представляют собой линейную комбинацию членов, имеющих порядок величины $\tau_{\alpha\beta}^{-1} n_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{mn}$, где $\tau_{\alpha\beta}$ — эффективное среднее время между столкновениями молекул, разложение (87) удобно рассматривать как формальное разложение по малому параметру $\varepsilon_{\alpha\beta} = \langle v_{\alpha\beta}\rangle \tau_{\alpha\beta} L^{-1}$, где $\langle v_{\alpha\beta}\rangle$ — средняя относительная скорость частиц сортов α и β (для простого газа малым параметром в этом случае оказывается число Кнудсена $\mathrm{Kn} = \ell/L$, где $\ell = \langle v\rangle\tau$). Примем, что порядок каждого последующего члена разложения (87) в разложении по ε понижается на единицу. Кроме того, будем считать, как это делается в методе Чепмена–Энскога, что уравнения сохранения (38)–(40) на каждом этапе приближения выполняются с точностью, отвечающей принятому приближению минус единица.

Рассмотрим сначала уравнения моментов (36) для векторных величин ($m = 1$). В первом приближении, заменяя $d\mathbf{u}/dt$ с помощью уравнения движения (39) в форме Эйлера, имеем

$$\frac{\sqrt{2}}{2}\beta_\alpha^{-1/2}\frac{1}{p_\alpha}p\mathbf{d}_\alpha\delta_{n0} + \sqrt{\frac{5}{4}}\beta_\alpha^{-1/2}\nabla\ln T\delta_{n1} = \\ = -\sum_{\beta=1}^{N}\sum_{\ell=0}^{\infty} C_{\alpha\beta}^{1n\ell}\mathbf{a}_\beta^{1\ell}(1), \qquad (88)$$

где $\mathbf{d}_\alpha$ определено выражением (57).

Умножим (88) слева и справа на $f_\alpha^{(0)}\mathbf{P}_\alpha^{\ell n}(\mathbf{W}_\alpha)$ и просуммируем по n. Используя свойство ортогональности полиномов, образующих полную систему,

$$\sum_n \mathbf{P}_\alpha^{mn}(\mathbf{W}_\alpha) f_\alpha^{(0)}(\mathbf{W}_\alpha)\mathbf{P}_\alpha^{mn}(\mathbf{W}'_\alpha) = \\ = \delta(\mathbf{W}_\alpha - \mathbf{W}'_\alpha), \qquad (89)$$

приходим к уравнению

$$\frac{1}{p_\alpha}\mathbf{c}_\alpha p\mathbf{d}_\alpha + \mathbf{c}_\alpha\left(\beta_\alpha c_\alpha^2 - \frac{5}{2}\right)\nabla\ln T = \\ = \sum_{\beta=1}^{N} L_{\alpha\beta}\left(\sum_\ell \mathbf{a}_\beta^{1\ell}(1)\mathbf{P}_\beta^{1\ell}\right). \qquad (90)$$

Как и ожидалось, это уравнение, отвечает уравнению первого приближения для векторных величин в методе Чепмена–Энскога [19, 20]. Естественно, что оно может быть получено и непосредственно из исходного линеаризованного кинетического уравнения (7) после применения к нему стандартной процедуры метода Чепмена–Энскога. Принятый выше способ удобен, так как мы используем его и для получения уравнений следующих приближений. Применяя аналогичную операцию к уравнениям моментов для тензорной составляющей ($m = 2$), приходим к результату

$$2\beta_\alpha\,\overline{\mathbf{c}_\alpha\mathbf{c}_\alpha} : \overline{\nabla\mathbf{u}} = \sum_{\phi=1}^{N} L_{\alpha\beta}\left(\sum_\ell \mathbf{a}_\beta^{2\ell}(1)\mathbf{P}_\beta^{2\ell}\right). \qquad (91)$$

Решение уравнений (90) и (91) можно представить в следующей стандартной форме [20]:

$$\begin{aligned} &\sum_\ell \mathbf{a}_\beta^{2\ell}(1)\mathbf{P}_\beta^{1\ell} = \mathbf{c}_\beta \Phi_{t\beta} \nabla \ln T + \mathbf{c}_\beta \sum_\gamma \Phi_{d\beta}^\gamma \mathbf{d}_\gamma, \\ &\sum_\ell \mathbf{a}_\beta^{2\ell}(1)\mathbf{P}_\beta^{2\ell} = \overline{\mathbf{c}_\beta \mathbf{c}_\beta} \Phi_{p\beta}. \end{aligned} \tag{92}$$

Здесь $\Phi_{t\beta}$, $\Phi_{p\beta}$ и $\Phi_{d\beta}^\gamma$ — известные решения теории Чепмена–Энскога [19], так что функция распределения первого приближения имеет вид

$$\Phi_\alpha^{(1)} = \Phi_{t\alpha}(\mathbf{c}_\alpha \cdot \nabla)\ln T + \Phi_{p\alpha}\, \overline{\mathbf{c}_\alpha \mathbf{c}_\alpha} : \overline{\nabla u} + \left(\mathbf{c}_\alpha, \sum_\beta \Phi_{d\alpha}^\beta \mathbf{d}_\beta\right). \tag{93}$$

Перейдем ко второму приближению. Здесь мы должны удержать в левой части пространственные производные от $\mathbf{a}_\alpha^{mn}$ (1). Оставляя в стороне уравнения для скалярных величин, имеем систему для векторных и тензорных моментов вида

$$\begin{aligned} &\sum_\ell \mathbf{A}_{\alpha 1n}^{2\ell} \nabla n_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{2\ell}(1) - \frac{\sqrt{2}}{2}\beta_\alpha^{-1/2}\frac{1}{p_\alpha}\frac{\rho_\alpha}{\rho}\nabla \boldsymbol{\pi}(1)\delta_{n0} = -\sum_{\beta=1}^N \sum_\ell C_{\alpha\beta}^{1n\ell}\mathbf{a}_\beta^{1\ell}(2), \\ &\sum_\ell \mathbf{A}_{\alpha 2n}^{3\ell} \nabla n_\alpha \mathbf{a}_\alpha^{3\ell}(2) + \sum_\ell \mathbf{B}_{\alpha 2n}^{1\ell}\, \overline{\nabla n_\alpha \mathbf{a}_\alpha}^{1\ell}(1) = -\sum_{\beta=1}^N \sum_\ell C_{\alpha\beta}^{2n\ell}\mathbf{a}_\beta^{2\ell}(2), \\ &\sum_\ell \mathbf{B}_{\alpha 3n}^{2\ell}\, \overline{\nabla n_\alpha \mathbf{a}_\alpha}^{2\ell}(1) = -\sum_{\beta=1}^N \sum_\ell C_{\alpha\beta}^{3n\ell}\mathbf{a}_\beta^{3\ell}(2). \end{aligned} \tag{94}$$

Для корректного перехода к линеаризованному барнеттовскому приближению метода Чепмена–Энскога к системе уравнений для векторных моментов и тензорных моментов второго ранга добавлено уравнение для моментов с тензорной размерностью третьего ранга. При записи первого из этих уравнений учтено, что для исключения $d\mathbf{u}/dt$ уравнение сохранения должно быть взято в первом приближении, благодаря чему появляется величина $\nabla\boldsymbol{\pi}(1)$. Уравнения барнеттовского приближения получаются после умножения уравнений (92) на $f_\alpha^{(0)} P_\alpha^{mn}$ и суммирования по n с использованием соотношения ортогональности (89)

$$\begin{aligned} &\left(\frac{1}{5}\mathbf{c}_\alpha \mathbf{c}_\alpha^2 \Phi_{p\alpha} + \mathbf{c}_\alpha \frac{1}{p_\alpha}\frac{\rho_\alpha}{\rho}\eta\right)\Delta\mathbf{u} = \sum_\beta L_{\alpha\beta}(\Phi_B^1), \\ &\overline{\mathbf{c}_\alpha \mathbf{c}_\alpha}\Phi_{t\alpha}\, \overline{\nabla\nabla}\ln T + \overline{\mathbf{c}_\alpha \mathbf{c}_\alpha}\sum_\gamma \Phi_{d\alpha}^\gamma\, \overline{\nabla \mathbf{d}_\gamma} = \sum_\beta L_{\alpha\beta}(\Phi_B^2), \\ &\overline{\mathbf{c}_\alpha \mathbf{c}_\alpha \mathbf{c}_\alpha} : \overline{\nabla\nabla\mathbf{u}}\Phi_{p\alpha} = \sum_\beta L_{\alpha\beta}(\Phi_B^3). \end{aligned} \tag{95}$$

Здесь использованы решения (92), соотношение $\boldsymbol{\pi} = -2\eta\nabla\mathbf{u}$ и обозначения Φ_B^i для поправок барнеттовского приближения тензорной размерности i, так что

$$\Phi_\alpha^{(2)} = \Phi_{B\alpha}^1 + \Phi_{B\alpha}^2 + \Phi_{B\alpha}^3.$$

Уравнения, аналогичные (95) и полученные прямым применением процедуры Чепмена–Энскога, рассматривались в [8]. Мы показали, таким образом, что из системы уравнений моментов можно получить точные уравнения теории Чепмена–Энскога вплоть до барнеттовского приближения.

Определим теперь производство энтропии в барнеттовском приближении. Используя общее выражение для σ (46) и заменяя интеграл столкновений левыми частями уравнений, взятыми в соответствующем приближении, получаем

$$\sigma = \sigma(1) + \sigma(2), \tag{96}$$

где $\sigma(1) = \lfloor \sigma^{(1)} \rfloor_0$ соответствует классическому производству энтропии (54)(первое приближение метода Чепмена–Энскога), а $\sigma(2)$ — барнеттовскому производству энтропии [8]

$$\sigma(2) = -\frac{1}{T}\left(\mathbf{J}^v \Delta\mathbf{u} + \mathbf{J}^u\, \overline{\nabla\nabla\mathbf{u}} + \mathbf{J}^T \frac{1}{T}\overline{\nabla\nabla}T + \sum_\beta J_\beta^D\, \overline{\nabla\mathbf{d}_\beta}\right). \tag{97}$$

Дополнительные термодинамические потоки, возникающие в этом приближении, определены выражениями

$$\begin{aligned} &\mathbf{J}^v = kT\sum_\alpha \left(\left(\Phi_{p_\alpha}\frac{c_\alpha^2}{5} + \frac{1}{p_\alpha}\frac{\rho_\alpha}{\rho}\eta\right)\mathbf{c}_\alpha, \Phi_\alpha\right), \\ &\mathbf{J}^u = kT\sum_\alpha \left(\Phi_{p\alpha}\, \overline{\mathbf{c}_\alpha \mathbf{c}_\alpha \mathbf{c}_\alpha}, \Phi_\alpha\right), \\ &\mathbf{J}^T = kT\sum_\alpha \left(\Phi_{t\alpha}\, \overline{\mathbf{c}_\alpha \mathbf{c}_\alpha}, \Phi_\alpha\right), \\ &\mathbf{J}_\beta^D = kT\left(\Phi_d^\beta\, \overline{\mathbf{c}_\beta \mathbf{c}_\beta}, \Phi_\beta\right), \end{aligned} \tag{98}$$

где

$$\Phi_\alpha = \Phi_\alpha^{(1)} + \Phi_\alpha^{(2)}.$$

Вид соответствующих термодинамических сил ясен из структуры выражения для $\sigma(2)$ (97).

Представлению производства энтропии (96),(97) соответствует система линейных феноменологических уравнений, распадающаяся на три подсистемы: для векторных потоков $\mathbf{w}_\alpha - \mathbf{w}_N$, $\mathbf{h}$ и $\mathbf{J}^v$, для тензорных потоков второго порядка $\hat{\boldsymbol{\pi}}$, $\hat{\mathbf{J}}^T$ и $\hat{\mathbf{J}}_\alpha^D - \hat{\mathbf{J}}_N^D$, а для тензорного потока третьего порядка $\hat{\mathbf{J}}^u$. Так, для векторов имеем

$$\begin{gathered}
\mathbf{q} - \frac{5}{2}\sum_\alpha p_\alpha \mathbf{w}_\alpha = \lambda_{00}\nabla \ln T + \\
+ \sum_\beta \lambda_{0\beta} p \mathbf{d}_\beta + \lambda_{0N+1}\Delta\mathbf{u}, \\
\mathbf{w}_\alpha - \mathbf{w}_N = \lambda_{\alpha 0}\nabla \ln T + \sum_\beta \lambda_{\alpha\beta} p \mathbf{d}_\beta + \lambda_{\alpha N+1}\Delta\mathbf{u}, \\
\mathbf{J}^v = \lambda_{N+1,0}\nabla \ln T + \sum_\beta \lambda_{\alpha\beta} p \mathbf{d}_\beta + \lambda_{N+1,N+1}\Delta\mathbf{u},
\end{gathered} \tag{99}$$

для тензоров второго ранга

$$\begin{gathered}
\hat{\boldsymbol{\pi}} = \Lambda_{00}\,\overline{\nabla\mathbf{u}} + \sum_\beta \Lambda_{0\beta}\,\overline{\nabla\mathbf{d}_\beta} + \Lambda_{0N+1}\,\overline{\nabla\nabla}\ln T, \\
\mathbf{J}_\alpha^D - \mathbf{J}_N^D = \Lambda_{\alpha 0}\,\overline{\nabla u} + \sum_\beta \Lambda_{\alpha\beta}\,\overline{\nabla\mathbf{d}_\beta} + \\
+ \Lambda_{\alpha N+1}\,\overline{\nabla\nabla}\ln T, \\
\mathbf{J}^T = \Lambda_{N+1,0}\,\overline{\nabla\mathbf{u}} + \sum_\beta \Lambda_{\alpha\beta}\,\overline{\nabla\mathbf{d}_\beta} + \\
+ \Lambda_{N+1,N+1}\,\overline{\nabla\nabla}\ln T
\end{gathered} \tag{100}$$

и тензоров третьего ранга

$$\mathbf{J}^u = l_{00}\,\overline{\nabla\nabla\mathbf{u}}. \tag{101}$$

Мы видим, что уравнения теплопроводности и диффузии содержат дополнительные слагаемые, которые с учетом соотношения $\eta\Delta\mathbf{u} = \nabla p$ связаны с вызванными градиентом давления потоком тепла и диффузией. Эти дополнительные слагаемые уже обсуждались выше. Для обеспечения онзагеровской симметрии система феноменологических уравнений должна при этом быть дополнена новым уравнением для «нефизического потока» $\mathbf{J}^v$. Прямой расчет показывает, что кинетические коэффициенты в системе (99) удовлетворяют соотношениям симметрии.

Система феноменологических уравнений для тензорных величин (100) содержит два нефизических потока в соответствии с появлением двух вкладов в тензор напряжений — температурных и концентрационных напряжений. В этой системе кинетические коэффициенты, как нетрудно показать, также удовлетворяют соотношениям симметрии.

Наконец, неравновесная термодинамика предсказывает появление в барнеттовском приближении феноменологических уравнений для тензоров третьего порядка. Однако выявить их физический смысл представляется затруднительным.

Очевидно, что с повышением порядка приближения теории Чепмена–Энскога будет идти процесс как расширения систем феноменологических уравнений (99)–(101) за счет появления в них новых членов, так и числа систем за счет повышения тензорной размерности входящих в чепмен-энскоговскую функцию распределения поправок. Появление дополнительных (нефизических) потоков существенно расширяет систему феноменологических уравнений и устанавливает необходимые связи между перекрестными коэффициентами, обеспечивающие выполнение соотношений Онзагера. Аналогичные соотношения при непосредственном использовании уравнений моментов могут быть получены лишь при выходе за пределы приближения $13N$ моментов. Полученные выше уравнения линеаризованного барнеттовского приближения формально соответствуют учету бесконечного числа моментов соответствующей тензорности в разложении функции распределения.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Неравновесная термодинамика и кинетическая теория являются двумя тесно связанными подходами к описанию неравновесных процессов в различных физических средах. Хорошо развитые методы приближенного решения кинетического уравнения Больцмана для газов и газовых смесей (метод Чепмена–Энскога, метод моментов Грэда) создали надежную основу для обобщения неравновесной термодинамики и определения границ применимости ее методов. Одним из таких обобщений явилась развитая в последние годы РНТ [1, 2], которая находит достаточно широкое применение при описании неравновесных явлений в самых различных средах. При ее построении, однако, не были приняты во внимание многие особенности, возникающие в случае многокомпонентных систем, не были полностью проанализированы следствия, вытекающие из использования бесконечной системы уравнений моментов, и связанные с этим возможности перехода к описанию на уровне канонического метода Чепмена–Энскога. Одним из важных, не решенных до конца вопросов классической ЛНТ остается проблема связи версии неравновесной термодинамики в формулировке Онзагера, когда потоки определяются как производные по времени от переменных состояния, а обобщенные термодинамические силы — как частные производные от плотности энтропии по отношению к этим переменным, и версии, в которой потоками оказываются реальные физические (векторные и тензорные) потоки, а термодинамическими силами — градиенты исходных макроскопических параметров. Использование метода моментов в кинетической теории продвигает нас в понимании этой связи, поскольку использование уравнений релаксационного типа для переменных состояния позволяет рассматривать эти версии как некоторые частные случаи, реализующиеся в пространственно-однородных и неоднородных системах. Можно надеяться, что подходы, предложенные в настоящей работе при построении ОНТ многокомпонентных систем, дадут дополнительный стимул к применению ее методов в исследовании широкого класса неравновесных явлений.

Авторы выражают глубокую благодарность Ю. Кагану и Л. А. Максимову за интерес к работе и полезные замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 00-01-00175) и в рамках научной программы Министерства образования в области естественных наук (проект Е00-4.0-118).

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Muller and T. Ruggeri, *Extended Thermodynamics*, Springer-Verlag, New-York, Berlin (1992).

2. D. Jou, J. Casas-Vazquez, and G. Lebon, *Extended Irreversible Thermodynamics*, Springer-Verlag, New-York, Berlin (1993).

3. B. C. Eu, *Kinetic Theory and Irreversible Thermodynamics*, Wiley, New York (1992).

4. L. S. Garcia-Colin and F. J. Uribe, J. Non-Equilib. Thermodyn. **16**, 89 (1991).

5. В. И. Ролдугин, Доклады АН СССР **263**, 606 (1982).

6. V. I. Roldughin, J. Non-Equilib. Thermodyn. **9**, 71 (1984).

7. I. Kuscer, Physica A **133**, 397 (1985).

8. В. М. Жданов, В. И. Ролдугин, ЖЭТФ **109**, 1267 (1996).

9. В. М. Жданов, В. И. Ролдугин, ЖЭТФ **113**, 2081 (1998).

10. В. М. Жданов, В. И. Ролдугин, УФН **168**, 407 (1998).

11. H. Grad, Comm. Pure and Appl. Math. **2**, 331 (1949); in *Handbuch der Physik*, Springer-Verlag, Berlin (1958), Vol. 12, p. 205.

12. В. Жданов, Ю. Каган, А. Сазыкин, ЖЭТФ **42**, 857 (1962).

13. M. Heckl and I. Muller, Acta Mechanica **50**, 71 (1983).

14. R. M. Velasco and L. S. Garcia-Colin, Phys. Rev. A **44**, 4961 (1991).

15. R. M. Velasco and L. S. Garcia-Colin, J. Stat. Phys. **69**, 217 (1992).

16. С.Чепмен, Т. Каулинг, *Математическая теория неоднородных газов*, Изд-во иностр. лит., Москва (1960).

17. J. R. Brock, J. Colloid Interface Sci. **20**, 570 (1965).

18. J. A. McLennan, Phys. Rev. A **10**, 1272 (1974).

19. Дж. Ферцигер, Г. Капер, *Математическая теория процессов переноса в газах*, Мир, Москва (1976).

20. F. R. W. McCourt, J. J. M. Beenakker, W. E. Kohler, and I. Kuscer, *Non-Equilibrium Phenomena in Polyatomic Gases*, Clarendon Press, Oxford (1990), Vol. 1, 2.

21. L. Waldmann, in *Handbuch der Physik*, Springer-Verlag, Berlin (1958), Bd. 12, s. 295.

22. С. де Гроот, П. Мазур, *Неравновесная термодинамика*, Мир, Москва (1964).

23. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, ч. 1, Наука, Москва (1976).

24. R. M. Velasco and L. S. Garcia-Colin, J. Non-Equilib. Thermodyn. **18**, 157 (1993).

25. В. М. Жданов, *Явления переноса в многокомпонентной плазме*, Энергоиздат, Москва (1982).

26. В. И. Ролдугин, Известия АН СССР МЖГ, № 6, 157 (1983).

27. C. Cattaneo, Atti. Sem. Mat. Fis. Univ. Modena **3** (1948).

28. В. М. Жданов, М. Я. Алиевский, *Процессы переноса и релаксации в молекулярных газах*, Наука, Москва (1989).