УДК 532.529+532.72+533.6.001

БАРО- И ТЕРМОДИФФУЗИЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ В КАПИЛЛЯРЕ

В. М. Жданов

(Москва)

Гидродинамический и диффузионный перенос газовой смеси при наличии ограничивающих течение твердых поверхностей обладает рядом особенностей, заметно отличающих его от поведения смеси в свободном пространстве. Так, при анализе медленных течений смеси в капилляре даже в области, близкой к вязкому режиму течения (малые числа Кнудсена), оказывается важным учет диффузионного скольжения на стенке канала, вклад пристеночных кнудсеновских слоев в усредненные по сечению скорости компонент и т. д. [1—4]. По этой причине, в частности, выражения для диффузионных скоростей компонент, получаемые в рамках обычного кинетического рассмотрения и справедливые вдали от стенок [5, 6], оказываются не вполне корректными при описании диффузионного переноса внутри капилляра.

Ниже рассматривается вывод общего выражения для диффузионного потока газовой смеси в капилляре при наличии продольных градиентов концентрации, давления и температуры. Проводимый анализ ограничен областью малых чисел Кнудсена (Kn $= \lambda/d \ll 1$, где λ — эффективная средняя длина свободного пробега молекул, d — характерный поперечный размер канала). При этих условиях в первом приближении по числу Кнудсена усредненный диффузионный поток не зависит от геометрии канала [4].

Рассмотрим течение газовой смеси в канале, ограниченном при $x = \pm d/2$ двумя бесконечными параллельными плоскостями. Пусть в направлении z существуют градиенты парциального давления и температуры. При малых $k_\alpha = p_\alpha^{-1} dp_\alpha/dz$ и $\tau = T^{-1} dT/dz$ линеаризованное кинетическое уравнение для смеси принимает вид [7]

$$v_{\alpha z}\left[k_\alpha + \left(\beta_\alpha v_\alpha^2 - 5/2\right)\tau\right] + v_{\alpha x}\partial\Phi_\alpha/\partial x = \sum_\beta \hat{L}_{\alpha\beta}\Phi_\alpha, \tag{1}$$

где Φ_α — неравновесная добавка к функции распределения частиц α-сорта, определяемая соотношением

$$f_\alpha(\mathbf{v}_\alpha, x, z) = f_\alpha^{(0)}[1 + k_\alpha z + (\beta_\alpha v^2 - 5/2)\tau z + \Phi_\alpha(\mathbf{v}_\alpha, x)],\ f_\alpha^{(0)} = $$
$$= n_{\alpha 0}(\beta_\alpha/\pi)^{3/2}\exp(-\beta_\alpha v^2),\ \beta_\alpha = \frac{m_\alpha}{2kT_0}$$

(индекс 0 соответствует параметрам абсолютного максвелловского распределения).

Ниже нам понадобятся уравнения для моментов функции распределения, следующие из (1). Для линеаризованного оператора столкновений удобно воспользоваться при этом моделью Мак-Кормака [8], обеспечивающей совпадение отличных от нуля моментов интеграла столкновений от точного $\hat{L}\Phi$ и модельного $\hat{L}^{(N)}\Phi$ представлений с точностью до N первых моментных уравнений. Тогда при $N = 3$ интегрирование (1) с весом $\psi_\alpha(c_\alpha)\exp\left(-c_\alpha^2\right)$, где $\psi_\alpha = c_{\alpha z}$, $c_{\alpha x}c_{\alpha z}$ и $c_{\alpha z}\left(c_\alpha^2 - 5/2\right)$ при $\mathbf{c}_\alpha = \beta_\alpha^{1/2}\mathbf{v}_\alpha$, приводит к уравнениям моментов вида

$$-p_\alpha k_\alpha - \partial\Pi_{\alpha xz}/\partial x = kT\sum_\beta\{(n_\alpha n_\beta/n[D_{\alpha\beta}]_1)\times$$
$$\times(u_{\alpha z} - u_{\beta z}) + \xi_{\alpha\beta}[(h_{\alpha z}/m_\alpha p_\alpha) - (h_{\beta z}/m_\beta p_\beta)]\}; \tag{2}$$

$$-p_\alpha\beta_\alpha^{-1/2}\partial Q_{\alpha z}/\partial x = p^2\sum_\beta a_{\alpha\beta}\Pi_{\beta xz}/p_\beta; \tag{3}$$

$$-p_\alpha\tau_\alpha - (2/5)\partial P_{\alpha xz}/\partial x =$$
$$= (p^2/T)\sum_\beta b_{\alpha\beta}h_{\beta z}/p_\beta + (kT/m_\alpha)\sum_\beta \xi_{\alpha\beta}(u_{\alpha z} - u_{\beta z}). \tag{4}$$

Правые части (2)—(4) совпадают с выражениями, полученными в [6] в приближении 13 моменов Грэда. Там же приводятся значения $[D_{\alpha\beta}]_1$,

$\xi_{\alpha\beta}$, $a_{\alpha\beta}$ и $b_{\alpha\beta}$, выраженные через известные интегралы Ченмена—Каулинга $\Omega^{lr}_{\alpha\beta}$ [5]. Величины $u_{\alpha z}$, $\Pi_{\alpha xz}$ и $h_{\alpha z}$ есть соответственно макроскопическая скорость, недиагональная часть тензора напряжений и относительный поток тепла частиц α-сорта, а для моментов $Q_{\alpha z}$ и $P_{\alpha xz}$ имеем

$$Q_{\alpha z} = 2\pi^{-3/2} \int c_{\alpha x}^2 c_{\alpha z} \Phi_\alpha \exp\left(-c_\alpha^2\right) d\mathbf{c}_\alpha,$$

$$P_{\alpha xz} = 2\pi^{-3/2} p_\alpha \int c_{\alpha x} c_{\alpha z} \left(c_\alpha^2 - \frac{5}{2}\right) \Phi_\alpha \exp\left(-c_\alpha^2\right) d\mathbf{c}_\alpha.$$

Усредненные по сечению канала значения диффузионных потоков компонент можно получить, интегрируя уравнения (2), (4) по x от $-d/2$ до $+d/2$, выражая $h_{\beta z}$ из (4) и подставляя их значения в (2). В частности, для двухкомпонентной смеси находим *

$$(5)\qquad J_1 = ny_1y_2(\langle u_{1z}\rangle - \langle u_{2z}\rangle) = -n[D_{12}]_2 \times$$
$$\times \{dy_1/dz + (y_1/p)dp/dz + [\alpha_T]_1 y_1 y_2 d \ln T/dz +$$
$$+ (2/pd)[\Pi_{1xz}(d/2) + \zeta_1 P_{1xz}(d/2) + \zeta_2 P_{2xz}(d/2)]\},$$

где $y_\alpha = p_\alpha/p$. Выражения для коэффициента диффузии $[D_{12}]_2 = [D_{12}]_1/(1 - \Delta_{12})$, где Δ_{12} — поправка второго приближения, а также постоянной термодиффузии $[\alpha_T]_1$ можно найти в [5, 6]; коэффициенты ζ_1 и ζ_2 определяются из соотношений

$$\zeta_1 y_1 + \zeta_2 y_2 = \frac{2}{5}[\alpha_T]_1 y_1 y_2,$$

$$m_1\zeta_2 - m_2\zeta_1 = \frac{2}{5}(m_1 + m_2)\Delta_{12} \Big/ \left(\frac{6}{5}C_{12}^* - 1\right),$$

где $C_{12}^* = \Omega_{12}^{12}/3\Omega_{12}^{11}$.

Для получения окончательного результата необходимо найти $\Pi_{\alpha xz}$ и $P_{\alpha xz}$ на стенке канала. Воспользуемся для этого приближенным методом Лоялки [9, 10], в котором функция распределения частиц, падающих на стенку предполагается сохраняющей ту же структуру, что и асимптотическая функция распределения, справедливая вдали от стенки, но с произвольной постоянной, определяемой из условия сохранения тангенциальной составляющей полного потока импульса в газе.

Введем функции распределения падающих и отраженных частиц так, что $\Phi_\alpha = \Phi_\alpha^+$ для $c_{\alpha x} > 0$ и $\Phi_\alpha = \Phi_\alpha^-$ для $c_{\alpha x} < 0$ ($c_{\alpha x} > 0$ соответствует положительному направлению оси x). Используя обычное максвелловское условие отражения частиц на стенке, для функций $\Phi_\alpha^\pm$ при $x = d/2$ имеем

$$(6)\qquad \Phi_\alpha^+(\mathbf{c}_\alpha, d/2) = 2\beta_\alpha^{1/2}\left(a + w_{\alpha z}^{ac}\right) c_{\alpha z} + 2p_\alpha^{-1} \times$$
$$\times \Pi_{\alpha xz}^{ac}(d/2) c_{\alpha x} c_{\alpha z} + \frac{4}{5}\beta_\alpha^{1/2} p_\alpha^{-1} h_{\alpha z}^{ac} c_{\alpha z}\left(c_\alpha^2 - 5/2\right),$$

$$\Phi_\alpha^-(c_{\alpha x}, c_{\alpha y}, c_{\alpha z}, d/2) = (1 - \varkappa_\alpha)\Phi_\alpha^+(-c_{\alpha x}, c_{\alpha y}, c_{\alpha z}, d/2),$$

где a — произвольная постоянная; $\varkappa_\alpha$ — доля частиц, испытавших диффузное отражение на стенке. Значения $w_{\alpha z}^{ac} = u_{\alpha z}^{ac} - u_z^{ac}$ (u_z — среднемассовая скорость смеси), $\Pi_{\alpha xz}^{ac}$ и $h_{\alpha z}^{ac}$ определяются решениями уравнений (2)—(4), справедливыми вдали от стенки, где функция распределения отвечает обычному приближению 13 моментов, благодаря чему имеют место условия [6]

$$Q_{\alpha z}^{ac} = \beta_\alpha^{1/2}\left(u_{\alpha z}^{ac} + \frac{2}{5}p_\alpha^{-1}h_{\alpha z}^{ac}\right), \quad P_{\alpha xz}^{ac} = \Pi_{\alpha xz}^{ac}.$$

---

* $J_\alpha = G_\alpha - Gy_\alpha$, где $G_\alpha = n_\alpha\langle u_\alpha\rangle$ есть диффузионный поток компоненты α в системе отсчета, где отсутствует полный молярный поток смеси G. Заметим, что для двухкомпонентной смеси $J_1 = -J_2$.

Решения, получаемые в этой области, формально зависят от граничных условий, однако связанные с ними члены экспоненциально затухают на расстояниях порядка нескольких длин свободного пробега от стенки, так что вдали от стенки $w_{\alpha z}^{ac}$ и $h_{\alpha z}^{ac}$ практически не зависят от x, совпадая с результатами, полученными в [6], а для $\Pi_{\alpha xz}^{ac}$ имеем

$$\Pi_{\alpha xz}^{ac} = -x(\eta_\alpha/\eta)dp/dz, \; \eta = \sum_\alpha \eta_\alpha,$$

где η_α — парциальный коэффициент вязкости [6].

Определим значение $\Pi_{\alpha xz}(d/2)$ на стенке как

$$\Pi_{\alpha xz}(d/2) = 2\pi^{-3/2}p_\alpha \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} c_{\alpha z}dc_{\alpha z}dc_{\alpha y}\left[\int_0^\infty c_{\alpha x}\Phi_\alpha^+(\mathbf{c}_\alpha, d/2)\exp\left(-c_\alpha^2\right)\times \right.$$
$$\left. \times dc_{\alpha x} + \int_{-\infty}^{0} c_{\alpha x}\Phi_\alpha^-(\mathbf{c}_\alpha, d/2)\exp\left(-c_\alpha^2\right)dc_{\alpha x}\right]. \tag{7}$$

Заметим, что из уравнения (2) после суммирования по α и интегрирования от $-d/2$ до $+d/2$ следует

$$\Pi_{xz}(d/2) = \sum_\alpha \Pi_{\alpha xz}(d/2) = -(d/2)\,dp/dz \equiv \Pi_{xz}^{ac}(d/2). \tag{8}$$

Рассмотрим для простоты случай $\varkappa_\alpha = 1$ (полностью диффузное отражение). Подставляя (6) в (7), выполняя интегрирование по скоростям и используя (8), находим

$$a = -\frac{1}{\sum_\alpha p_\alpha \beta_\alpha^{1/2}}\left[\frac{\pi^{1/2}}{4}d\frac{dp}{dz} + \sum_\alpha \beta_\alpha^{1/2}\left(p_\alpha w_{\alpha z}^{ac} + \frac{1}{5}h_{\alpha z}^{ac}\right)\right].$$

Вычисляя с найденным значением a величины $\Pi_{\alpha xz}(d/2)$ и $P_{\alpha xz}(d/2)$, имеем (α, $\beta = 1$, 2)

$$\Pi_{\alpha xz}(d/2) = -\frac{d}{4}\frac{dp}{dz}\left(\frac{m_\alpha^{1/2}y_\alpha}{(m^{1/2})_y} + \frac{\eta_\alpha}{\eta}\right) + \frac{p}{(2\pi kT)^{1/2}}\frac{m_1^{1/2}m_2^{1/2}y_1y_2}{(m^{1/2})_y}\times$$
$$\times\left[w_{\alpha z}^{ac} - w_{\beta z}^{ac} + \frac{1}{5}\left(\frac{h_{\alpha z}^{ac}}{p_\alpha} - \frac{h_{\beta z}^{ac}}{p_\beta}\right)\right],$$

$$P_{\alpha xz}(d/2) - \frac{1}{2}\Pi_{\alpha xz}(d/2) = -\frac{d}{8}\frac{\eta_\alpha}{\eta}\frac{dp}{dz} + \frac{6}{5}\left(\frac{m_\alpha}{2\pi kT}\right)^{1/2}h_{\alpha z}^{ac},$$

$$(m)_y^{1/2} = m_1^{1/2}y_1 + m_2^{1/2}y_2.$$

Подставляя $\Pi_{\alpha xz}(d/2)$ и $P_{\alpha xz}(d/2)$ в (5), можно обнаружить, что части их, пропорциональные $w_{\alpha z}^{ac}$ и $h_{\alpha z}^{ac}$, дают вклад в J_1, соответствующий второму порядку по числу Кнудсена. Оставшиеся члены влияют лишь на значение коэффициента при градиенте давления, в результате чего J_1 принимает вид $J_1 = -n[D_{12}]_2\ [dy_1/dz + \alpha_p y_1 y_2\ d\ln p/dz + [\alpha_T]_1 y_1 y_2 \times$ $\times\, d\ln T/dz]$, где $\alpha_p = \frac{1}{2}\left([\alpha_p]_2 + \alpha_p^{\text{к}}\right)$; $[\alpha_p]_2 = [\alpha_p]_1(1 - \Delta_p) - \frac{2}{5}[\alpha_T]_1$;
$\alpha_p^{\text{к}} = \frac{m_2^{1/2} - m_1^{1/2}}{(m^{1/2})_y} - \delta$; $[\alpha_p]_1 = \frac{1}{\eta}\left(\frac{\eta_2}{y_2} - \frac{\eta_1}{y_1}\right)$; $\Delta_p = \zeta_2 - \zeta_1$;
$\delta = \frac{1}{2}\left(\zeta_1 m_1^{1/2}y_1 + \zeta_2 m_2^{1/2}y_2\right)/(m^{1/2})_y y_1 y_2$.

Основной результат, отличающий J_1 от известных выражений [5, 6], заключается в новом значении постоянной бародиффузии, равном полусумме двух значений $[\alpha_p]_2$ и $\alpha_p^{\text{к}}$. Первое из них совпадает с постоянной бародиффузии в вязком потоке, вычисленной впервые в [6] и фигурирующей фактически в выражении для разности асимптотических скоростей компонент $u_{1z}^{ac} - u_{2z}^{ac}$. Второе значение, как легко убедиться, равно (с обратным знаком) коэффициенту диффузионного скольжения σ_{12}, полученному в [1]. Что касается постоянной термодиффузии, то ее отличие от обычного значения $[\alpha_T]_1$ проявляется лишь в следующем порядке по числу Кнудсена *.

Для иллюстрации различия между α_p и $[\alpha_p]_2$ рассмотрим случай смеси с малой относительной разницей масс и поперечников рассеяния молекул компонент смеси. Тогда для модели молекул — твердых шариков с диаметрами d_1 и d_2 — общее выражение для α_p принимает вид

$$\alpha_p = 1{,}275(m_2 - m_1)/(m_2 + m_1) - 0{,}597(d_2 - d_1)/(d_2 + d_1). \tag{9}$$

В выражении для $[\alpha_p]_2$ соответствующие коэффициенты есть 1,405 и —1,263. Новая постоянная бародиффузии дает вдвое более слабую зависимость от относительной разницы в поперечниках столкновений молекул и практически близкую зависимость от отношения масс молекул компонент. Здесь не приводится полное выражение для α_p, получаемое при отказе от предположения $\varkappa_\alpha = 1$. Однако если дополнительно к условиям рассмотренного выше частного случая предположить наличие малой относительной разницы в коэффициентах $\varkappa_1$ и $\varkappa_2$ (при $\varkappa_1 + \varkappa_2 \approx 2$), то в выражении (9) для α_p появится добавочный член вида $1{,}90(\varkappa_2 - \varkappa_1)/(\varkappa_2 + \varkappa_1)$, в то время как $[\alpha_p]_2$ не зависит от характера рассеяния молекул на стенке.

Заметим, что значениями постоянных баро- и термодиффузии существенно определяется эффект разделения газовой смеси в капилляре [1, 4], для оценки величины которого при $\mathrm{Kn} \ll 1$ и могут быть использованы полученные выше выражения.

Автор благодарен Ю. М. Кагану за интерес к работе и полезные замечания

Поступила 16 II 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. **Жданов В. М.** К теории скольжения на границе газовой смеси.— ЖТФ, 1967, т. 37, с. 192.
2. **Breton J. P.** Interdiffusion of gases through porous media-effect of molecular interaction.— Phys. Fluids, 1965, vol. 8, p. 418.
3. **Breton J. P.** Diffusion equation in discontinuous systems.— Physica, 1970, vol. 50, p. 365.
4. **Жданов В. М., Смирнова Р. В.** Диффузионное скольжение и бародиффузия газовой смеси в плоском и цилиндрическом каналах.— ПМТФ, 1978, № 5.
5. **Чепмен С., Каулинг Т.** Математическая теория неоднородных газов. М.: ИЛ, 1960.
6. **Жданов В. М., Каган Ю. М., Сазыкин А. А.** Влияние вязкого переноса импульса на диффузию газовой смеси.— ЖЭТФ, 1962, т. 42, с. 857.
7. **Коган М. Н.** Динамика разреженных газов. М.: Физматгиз, 1967.
8. **McCormack F. J.** Construction of linearized kinetic models for gaseous mixtures and molecular gases.— Phys. Fluids, 1973, vol. 16, p. 2095.
9. **Loyalka S. K.** Approximate method in the kinetic theory.— Phys. Fluids, 1971, vol. 14, p. 2291.
10. **Lang H., Loyalka S. K.** Diffusion slip velocity: theory and experiment.— Z. Naturforsch., 1972, Bd 27 a, S. 1307.

* Не рассматриваются результаты, получающиеся во втором порядке приближения по числу Кнудсена, поскольку описание с помощью функции распределения (6) оказывается в этом случае недостаточным.