

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

**А. Г. Князева**

# **Введение в термодинамику необратимых процессов.**

**Лекции о моделях**

ТОМСК  
Издательство «Иван Федоров»  
2014

УДК 530.16+541.124+536+531.1

ББК 22.317я73

К 546

Рецензенты:

**Бабук Валерий Александрович** – БГТУ «Военмех», д.т.н.,  
профессор, член-корреспондент РАН

**Колупаева Светлана Николаевна** - ТГАСУ, д.ф.-м.н.,  
профессор

К 546        **Введение в термодинамику необратимых  
процессов. Лекции о моделях** / А. Г. Князева. – Томск: Изд-во  
«Иван Федоров», 2014. – 172 с.

УДК 530.16+541.124+536+531.1

ББК 22.317я73

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2014

© А. Г. Князева, 2014

## Аннотация

Термодинамика изучает состояние и поведение термодинамических систем. Предметом изучения термодинамики являются все факты физики и химии, которые представляют собой статистически закономерный результат молекулярных и атомных явлений. Область классической термодинамики ограничена в отношении размеров тел. Они должны быть достаточно велики, чтобы обеспечить выравнивание случайных событий микромира, т.е. термодинамика изучает тела конечных размеров. В континуальной термодинамике и механике сплошной среды рассматриваются движения таких материальных тел, которые заполняют пространство непрерывно, сплошным образом. Все переменные, определяющие состояние термодинамической систем, - функции координат и времени. Т.е., в современном изложении термодинамика – полевая наука, использующая аппарат теории функции многих переменных, дифференциальное и интегральное исчисление. Последовательное изложение идей термодинамики необратимых процессов (ТНП), полезных при построении моделей идеальных и многокомпонентных сред – предмет данной книги. После детального описания аппарата ТНП приводятся примеры моделей сплошных сред, способы их построения с учетом термодинамических ограничений; анализируются частные варианты моделей как широко известные, так и являющиеся простым следствием применения термодинамики к построению определяющих соотношений. Учебное пособие может быть полезно студентам старших курсов и аспирантам, изучающим методы математической физики и различные разделы математического моделирования физических и химических явлений.

## Список основных обозначений

$W$  - работа;  
 $Z, Z_i$  - обобщенные термодинамические параметры;  
 $B_i$  - обобщенные термодинамические силы;  
 $T$  - температура;  
 $N$  - количество вещества;  
 $Q$  - количество тепла;  
 $C, C_{Z,N}, C_{B,N}$  - теплоемкость;  
 $c, c_Z, c_B$  - удельная теплоемкость;  
 $U$  - внутренняя энергия;  
 $g_k$  - химические потенциалы;  
 $C_k$  - массовые концентрации;  
 $J_k, X_k$  - обобщенные потоки и сопряженные им силы;  
 $P (p_h)$  - давление (давление в гидродинамическом смысле);  
 $V$  - объем;  
 $F, G, H$  - энергия Гельмгольца, энергия Гиббса, энтальпия;  
 $S$  - энтропия;  
 $u, f, g, h$  и  $s$  - локальные аналоги  $U, F, G, H$  и  $S$  (т.е. плотности);  
 $\gamma$  - удельный объем;  
 $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  - единичные ортогональные векторы;  
 $t$  - время;  
 $\mathbf{v}, \mathbf{v}_k$  - вектор скорости центра масс системы, индивидуальные скорости компонентов;  
 $V_i$  - компоненты вектора скорости  $\mathbf{v}$ ;  
 $\rho, \rho_k$  - плотность, парциальная плотность компонента  $k$ ;  
 $M, M_k$  - масса, масса компонента  $k$ ;  
 $N_0$  - число Авогадро;  
 $\mathbf{w}_k$  - диффузионные скорости;  
 $\mathbf{J}_k, \mathbf{J}_k^0$  - плотности диффузионных потоков, локальные плотности потока массы;  
 $x_k$  - эйлеровы координаты;  
 $X_k$  - лагранжевы координаты;  
 $\mathbf{u}$  - вектор перемещений с компонентами  $u_k$ ;  
 $\boldsymbol{\sigma}^n$  - вектор напряжений;  
 $\mathbf{n}$  - вектор нормали;

$\mathbf{r}$  и  $\mathbf{R}$  - радиус-вектор произвольной точки в эйлеровой и лагранжевой системах координат;  
 $\delta_{ij}$  - символ Кронекера;  
 $\varepsilon_{ij}$  - компоненты тензора деформаций Коши  $\boldsymbol{\varepsilon}$ ;  
 $\sigma_{ij}$  - компоненты тензора напряжений Коши  $\boldsymbol{\sigma}$ ;  
 $A, a$  - произвольная полевая величина, плотность распределения этой величины;  
 $\mathbf{J}_a, \mathbf{J}_a^0$  - субстанциональная и локальная плотности потока произвольной полевой величины  $A$ ;  
 $\sigma_a$  - плотность источников и стоков величины  $A$  в объеме;  
 $\omega_k$  - источники и стоки компонентов в реакциях;  
 $\Phi_i$  - скорости реакций;  
 $m_k$  - молярные массы;  
 $\nu_{ki}$  - стехиометрический коэффициент компонента  $k$  в реакции  $i$ ;  
 $\mathbf{F}$  - вектор внешней силы;  $\mathbf{F}_k$  - внешняя сила, действующая на единицу массы  $k$ -го континуума;  
 $\mathbf{S}$  - девиатор тензора напряжений с компонентами  $S_{ij}$ ;  
 $\mathbf{S}^a$  - аксиальный вектор, порождаемый несимметричной частью тензора напряжений;  
 $\boldsymbol{\sigma}^0$  - шаровая часть тензора напряжений;  
 $\boldsymbol{\sigma}^T$  - транспонированный тензор напряжений;  
 $\mathbf{M}^e$  - механический момент количества движения;  
 $e_k, e$  - удельный заряд  $k$ -го континуума, суммарный заряд;  
 $\mathbf{I}, \mathbf{i}$  - плотность тока, плотность тока проводимости;  
 $\varepsilon, \mathbf{J}_e^0$  - плотность полной энергии, локальная плотность потока полной энергии;  
 $\varepsilon_{kin}$  - плотность кинетической энергии  $E_{kin}$ ;  
 $\Phi$  - плотность потенциальной энергии  $\Phi$ ;  
 $u$  - плотность внутренней энергии  $U$ ;  
 $\mathbf{J}_u^0$  - локальная плотность потока внутренней энергии;  
 $\mathbf{J}_T$  - кондуктивная часть плотности потока внутренней энергии или плотность потока тепла;  
 $E$  - модуль упругости;  
 $\nu$  - коэффициент Пуассона;  
 $G = \mu$  - модуль сдвига;

$\lambda, \mu$  - коэффициенты Ламе;  
 $\kappa_V$  - коэффициент вязкости;  
 $K_T$  - изотермический объемный модуль, изотермический модуль  
всестороннего сжатия;  
 $\beta_T$  - коэффициент сжимаемости;  
 $\xi$  - изохорный коэффициент термического увеличения давления;  
 $\alpha_T$  - изобарный коэффициент теплового расширения;  
 $e_{ij}$  - компоненты тензора скоростей малых деформаций;  
 $\omega_{ij}$  - компоненты тензора скоростей поворота;  
 $C_{ijkl}$  - тензор упругих модулей;  
 $c_\gamma, c_\varepsilon$  - теплоемкость при постоянстве объема и при постоянстве  
деформаций  
 $c_p, c_\sigma$  - теплоемкость при постоянстве давления и при постоянстве  
напряжений;  
 $\mathbf{J}_s$  - поток энтропии;  
 $\sigma_s$  - производство энтропии

## ВВЕДЕНИЕ

---

---

К изучению физических явлений применяют два основных методологических подхода – феноменологический и молекулярно-кинетический.

В *молекулярно-кинетической теории* применяется вероятностный подход к изучаемым явлениям, и вводятся средние характеристики по большому ансамблю частиц. Основную задачу статистической физики можно сформулировать следующим образом: зная законы поведения и взаимодействия частиц, из которых построена система, установить законы поведения макроскопического количества вещества. Статистические методы всегда связаны с введением дополнительных гипотез о свойствах частиц, их взаимодействии и с упрощением этих свойств и взаимодействий. Во многих случаях не существует даже базы для построения таких методов. В тех же случаях, когда они построены, они обычно не являются эффективными средствами решения практических задач в силу чрезмерной сложности соответствующих уравнений.

*Классический феноменологический метод* не использует никаких модельных представлений об атомно-молекулярной структуре вещества. Задачей термодинамического метода является установление связей между непосредственно наблюдаемыми (измеряемыми в макроскопических опытах) величинами, такими как давление, объем, температура, концентрация раствора, напряженность электрического или магнитного поля и др. Феноменологический метод позволяет поставить и решить целый ряд конкретных задач, не привлекая сведения о свойствах атомов и молекул. Феноменологические теории описывают явления в самом общем виде.

Одной из важнейших феноменологических теорий является термодинамика, которая находит свое отражение в самых разных дисциплинах. Исторически термодинамика возникла как наука, изучающая переход теплоты в механическую работу. Современная термодинамика изучает взаимосвязь между тепловыми явлениями и явлениями, имеющими самую разную физическую природу. Феноменологическая макроскопическая теория материальной среды, которая основана на термодинамике и механике сплошной среды, является эффективным средством решения практически важных задач.

Как правило, термодинамика и механика сплошной среды (МСС) излагаются в отдельных учебных курсах. В лучшем случае в учебниках термодинамики приводятся простые примеры, иллюстрирующие ее отношение к другим наукам, а в курсах МСС дается сводка основных термодинамических законов и ограничений, служащих подтверждением непротиворечивости «законов сохранения» и определяющих соотношений. Между тем, между этими науками существует гораздо более тесная связь, чем это принято думать.

**Предметом изучения термодинамики** являются все факты физики и химии, которые представляют собой статистически закономерный результат молекулярных и атомных явлений. Область термодинамики ограничена в отношении размеров тел. Они должны быть достаточно велики, чтобы обеспечить выравнивание случайных событий микромира, т.е. термодинамика изучает тела конечных размеров.

Под словом **тело** подразумевается какое-либо вещество, взятое в определенном объеме и характеризующееся непосредственно или косвенно установленными физическими признаками, имеющими объективную меру. Все тела состоят из отдельных частиц, но их много в любом существенном для нас объеме, поэтому тело можно рассматривать как среду, заполняющую пространство сплошным образом. Классическая термодинамика рассматривает такие тела как целое. Время не входит в число понятий классической термодинамики.

В *континуальной термодинамике и механике сплошной среды* рассматриваются движения таких материальных тел, которые заполняют пространство непрерывно, сплошным образом. Расстояния между точками материальных тел во время движения меняются. Помимо обычных материальных тел, подобных воде, воздуху или железу, в механике сплошной среды рассматриваются также особые среды – поля: электромагнитное поле, поле излучений, гравитационное поле (поле тяготения) и др. Важнейшей целью механики сплошной среды является установление общих свойств и законов движения деформируемых тел. С точки зрения физики в основе МСС лежат методы теории поля. С математической точки зрения в ее основе лежит теория дифференциальных уравнений в частных производных и родственные ей методы математической физики.

В современной науке в основе механики и термодинамики лежат одни и те же понятия. Для развития современной термодинамики



(для разработки наиболее общей ее формулировки и для практических применений) большое значение имел «перевод» термодинамики на тот же язык теории поля, каким оперируют при описании явлений в континуальной физике. В современной науке *неравновесная термодинамика* является континуальной наукой и неотделима от механики сплошных сред, позволяющей строить замкнутые системы дифференциальных уравнений для описания различных физических и химических процессов, протекающих совместно.

Развитие термодинамики и механики сплошных сред, связанное с развитием их общенаучных и технических приложений, привело к своеобразному объединению этих наук в современную *термомеханику*, *полевую термодинамику* и к появлению их различных ответвлений и обобщений, связанных с описанием поведения сложных тел и сред (когда требуется изучать свойства газов, жидкостей и твердых тел в тесном взаимодействии с физико-химическими процессами, происходящими внутри частиц, составляющих тело, и при их взаимодействии с другими частицами и с окружающей средой). При этом требуется построение, введение и использование новых моделей тел с усложненными свойствами. Построение новых теорий связано с введением в качестве определяющих и искомых характеристик новых понятий и соответствующих величин, задаваемых математически, для описания свойств пространства и времени, положения и состояния материальных частиц тела и полей с выделением элементарных определяющих величин в общих законах и физико-химических процессах.

Модели различных сред, построенные на основе макроскопического подхода, находят применение при моделировании СВС-процессов, металлотермических превращений, горения твердых топлив, различных процессов синтеза в твердой фазе в особых условиях, в физике процессов спекания, образования и распада твердых растворов; при моделировании процессов полимеризации; фазовых и химических превращений при нанесении покрытий и обработке веществ и материалов с помощью энергетических воздействий (в том числе, лазерного излучения); роста кристаллов, сушки, адсорбции, экстрагирования; при построении моделей технологических процессов сварки, резки, наплавки, пайки и т.д.

Для построения математической модели какого-либо наблюдаемого физико-химического процесса требуется очень много информации, которую получают при изучении различных аспектов превра-

щения в химии твердого тела и физике твердого тела. А число научных дисциплин, где так или иначе физико-химические превращения изучаются или учитываются, - весьма обширно. Это и классическая химическая кинетика, и теория реакционной диффузии, и физическая кинетика, и кристаллофизика, и различные разделы механики (механика сплошных и гетерогенных сред, механика пористых и трещиноватых сред, реология, теория упругости, пластичности, физика ударных волн, макрокинетика и др.). Чтобы построить модель какого-либо явления или среды, где протекают совместно разнообразные явления, современный исследователь должен обладать достаточно широкой эрудицией в разных областях физики и химии.

### Рекомендуемая литература

1. Агеев Е.П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах / М.: УРСС. – 2002. – 136 С.
2. Базаров И.П. Термодинамика / М.: Высшая школа, 1991. – 376 С.
3. Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С. Очерки о химической релаксации / Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1986. – 317 С.
4. Гельфер Я.М. История и методология термодинамики и статистической физики / М.: Высшая школа, 1973. – 280 С.
5. Гольдштейн Р.В., Городцов В.А. Механика сплошных сред / М.: Наука, Физматлит, 2001. - 256 С.
6. Горбань А.Н., Каганович Б.М., Филиппов С.П. Термодинамические равновесия и экстремумы / Новосибирск: Наука. – 2001. – 296 С.
7. Гладышев Г.П. Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов / М.: Наука, 1988. – 287 С.
8. Де Гроот С. Термодинамика необратимых процессов / М.: Гос. Изд-во технико-теоретической литературы . – 1956. -281 С.
9. Де Грот С, Мазур П. Неравновесная термодинамика / М.: Мир, 1964. – 456 С.
10. Гуров К.П. Феноменологическая термодинамика необратимых процессов / М.: Наука. – 1978. – 128 С.
11. Де Донде Т., Ван Риссельберг П. Термодинамическая теория сродства. Книга принципов / Москва-Ижевск, 2009. – 136 С.
12. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы / М.: Мир, 1974. – 304 С.

13. Жоу Д., Касас-Баскес Х, Лебон Дж. Расширенная необратимая термодинамика / Москва-Ижевск, 2006. г. – 538 С.
14. Журавлев В.А. Термодинамика необратимых процессов в задачах и решениях / М.: Наука. – 1979. – 136 С.
15. Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов /М.: Мир, 1990. – 608 С.
16. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем. 1. Термодинамика / М.: Едиториал УРСС, - 2002. – 240 С.
17. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем. 2. Статистическая физика / М.: Едиториал УРСС, - 2002. – 432 С.
18. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем. / М.: Едиториал УРСС, 2003. – 448 С.
19. Кожеуров В.А. Статистическая термодинамика. Учебное пособие для студентов металлургических специальностей вузов. М.: Металлургия. 1975г. 176 с.
20. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. I. / М.: Физматлит, 2002 – 617 С.
21. Люпис К. Химическая термодинамика материалов / М.: Металлургия. 1989. – 503
22. Жерард А. Можен Gerard A. Maugen The thermomechanics of nonlinear irreversible behaviors. An introduction |(\*pdf) Paris. – World scientific. – 1999. – 375 pp.
23. Мюллер И. (Ingo Muller) A history of thermodynamics / Springer, Berlin, 2007
24. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. Пер. с англ. Под ред. Э. М. Надгорного, Я. М. Сойфера. М., Атомиздат, 1975, 472 с
25. Петкевич В.В. Основы механики сплошных сред / УРСС: Москва, 2001. – 400 С.
26. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов / Москва-Ижевск. – 2001. – 160 С.
27. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / М.: Мир, 2002. – 461 С.
28. Путилов К. А. Термодинамика, М., Наука , 1971. - 387 С
29. Русанов А.И. Термодинамические основы механохимии / С-Пб.: Наука, 2006. – 221 с.

30. Седов Л.И. Механика сплошной среды, в 2-х томах. / Том.1.- 1983. – 528 с.; Т.2. – 1984. – 560 с.
31. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Том 2. Термодинамика и молекулярная физика. 1975. — 565 с.
32. Термодинамика необратимых процессов. Лекции в летней международной школе физики им. Энрико Ферми / М.: ИЛ, - 1962. – 426 с.
33. Термодинамика необратимых процессов / М.: Наука, 1987. – 292 с.
34. Трусов П.В., Келлер И.Э. Теория определяющих соотношений / Пермь: ПГТУ, часть 1. Общая теория. – 1997.- 98 С.; часть 2 - Некоторые современные теории пластичности. - 1999
35. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / М: Наука, 1987.- 502 С.
36. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов / М.: Мир, 1967. – 544 с.
37. Черняк В.Г., Суетин П.Е. Механика сплошных сред / М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 352 С.
38. Jean-Louis Chaboche, Samuel Forest Non-Linear Mechanics of Materials / Solid mechanics and its applications, Volume 167 Jacques Besson, Georges Cailletaud // Springer Dordrecht Heidelberg London New York 2010 434с.

## ЧАСТЬ I

# 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

---

---

## 1.1. Определения

- Термодинамика изучает состояние и поведение термодинамических систем.

Имеются различные определения «термодинамической системы», относящиеся к различным приложениям. Например:

1. *Термодинамическая система* это совокупность тел, способных энергетически взаимодействовать между собой и с другими телами и обмениваться с ними веществом (или массой). Т.е., термодинамика делит окружающий мир на две части: термодинамическую систему как материальный объект, выделенный для исследования (некоторый макроскопический объем), и окружающую среду.
2. Всякий материальный объект, всякое тело, состоящее из большого числа частиц, называется *макроскопической или термодинамической системой*. Термодинамическая система является топологически открытой областью трехмерного Евклидова пространства классической физики.

Термодинамические системы классифицируют по способу взаимодействия системы с окружающей средой или другими системами. Различают *изолированные системы*, которые не обмениваются с внешней средой ни энергией, ни массой; *закрытые* (или замкнутые) термодинамические системы, которые обмениваются с окружающей средой энергией, но не массой, и *открытые* термодинамические системы, обменивающиеся со средой и энергией, и массой. Свойства обмена энергией и массой приписываются границе раздела или граничной поверхности. Внешняя среда при этом играет роль источника или стока энергии и/или вещества.

- При изучении термодинамических систем необходимо опираться на их реальные свойства. Все признаки, характеризующие тело и *имеющие объективную меру* (признаки, которые могут быть измерены каким-либо способом) и относящиеся к системе в целом или к ее частям (например, плотность, упругость, степень нагретости, степень

наэлектризованности, степень намагниченности, процентное соотношение между количествами разных веществ и т.д.) называются *термодинамическими (макроскопическими) параметрами состояния тела*. Т.е., *макроскопические параметры* это такие параметры, которые мы наблюдаем (измеряем прямо или косвенно) или применяем в разных явлениях в природе и в технике.

Физические свойства могут быть измерены в разных условиях и оказываются связанными между собой (например, благодаря температуре). Величины (параметры), количественно выражающие термодинамические свойства, называют *термодинамическими переменными*. Их разделяют на *независимые переменные* (аргументы) и *функции*. Параметры, поддающиеся «прямому» измерению, считаются *основными* (температура, давление, плотность, объем, концентрация). Внутренняя энергия, энтропия, энтальпия, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца (их определим позже) считаются *функциями основных параметров*.

Для характеристики состояния системы достаточно задать только определенное число переменных. Их называют *независимыми*, остальные рассматриваются как функции независимых переменных. *Одна и та же характеристика может называться термодинамической величиной, переменной, параметром, функцией или просто свойством* в зависимости от изучаемой термодинамической системы и ее взаимодействия с окружающей средой.

- Те величины, которые определяются положением внешних тел, не входящих в рассматриваемую систему, называются *внешними параметрами*. Величины, определяемые совокупным движением и распределением в пространстве входящих в систему частиц, называются *внутренними параметрами*. Внутренние параметры разделяются на *интенсивные* (не зависящие от массы или числа частиц системы) и *экстенсивные* (пропорциональные массе или числу частиц, составляющих систему).

Если все признаки, характеризующие тело, во всех частях тела одинаковы, то мы говорим, что оно физически *однородно*. Если тело представляет собой *смесь*, то мы говорим, что тело химически неоднородно. Говорят, что химически неоднородное тело имеет *однородный состав*, если во всех его участках разные вещества, из смеси которых оно слагается, содержатся в одинаковых пропорциях. В противном случае состав тела неоднороден.

Экстенсивные параметры характеризуют систему как целое, в то время как интенсивные параметры могут принимать определенные значения в каждой точке системы. Экстенсивные величины, деленные на объем системы, называют *плотностями*, деленные на количество вещества – мольными свойствами или величинами, а на массу – удельными свойствами. Очевидно, что плотности, мольные и удельные свойства, также как и частные от деления друг на друга экстенсивных величин, являются интенсивными величинами.

Интенсивные параметры отражают физико-химическую индивидуальность вещества, а экстенсивные — конкретный, представленный образец вещества.

Как следует из определения экстенсивных параметров, они обладают свойством *аддитивности*. Для гомогенных систем эти понятия эквивалентны. Однако аддитивность энергии в некоторых системах может не соблюдаться (например, в дисперсных системах или при магнитных, электростатических взаимодействиях частей системы). Свойства таких объектов должны зависеть от размеров и формы частей, и их термодинамический анализ требует особого подхода. Другой причиной неаддитивности экстенсивных свойств может быть неучитываемая в термодинамике взаимная гравитационная энергия масс.

• Мы будем говорить, что *состояние термодинамической системы* задано, если заданы значения некоторых параметров, которыми полностью определяются все интересующие нас характеристики системы (среды). Величины, не зависящие от предыстории системы и полностью определяемые ее состоянием в данный момент, называются *функциями состояния*.

*Набор параметров состояния и их число различны для различных термодинамических систем.*

*Фиксирование системы параметров, определяющих физическое состояние элементов среды, является важным и в логическом смысле первоначальным этапом в определении модели, предназначенной для описания поведения некоторой реальной среды. Если при одних и тех же параметрах две системы (или состояния одной и той же системы) чем-то отличаются друг от друга с макроскопической точки зрения, то это означает, что данный набор параметров является неполным и в него надо добавить те величины, которые фиксируют макроскопически обнаруживаемое различие этих систем (Квасников, т. 1, с. 31).*

Состояние системы называется *стационарным (установившимся)*, если параметры системы с течением времени не изменяются. Если свойства системы постоянны в каждой точке (не зависят от координаты, но зависят от времени), то состояние такой системы называется *однородным*.

Если, в системе не только все параметры не изменяются во времени, но и нет никаких стационарных потоков за счет действия каких-либо внешних источников, то такое состояние системы называется *равновесным*.

Если некоторые параметры системы меняются со временем, то говорят, что в такой системе *происходит процесс*.

- Если система выведена из состояния равновесия и предоставлена самой себе, то, согласно **нулевому началу термодинамики**, через некоторое время она снова придет в равновесное состояние. Процесс перехода из неравновесного состояния в равновесное называется *релаксацией*. Промежуток времени, в течение которого система возвращается в состояние равновесия, называется *временем релаксации*.

Процесс, включающий в себя только равновесные состояния, называется *равновесным*. Иначе, *равновесным (квазистатическим)* называется процесс, протекающий бесконечно медленно по сравнению со временем релаксации системы к термодинамическому равновесию. Стационарный процесс может быть неравновесным. Если движение среды отсутствует, то понятия стационарных (установившихся) процессов и равновесных значений совпадают.

Если изменение какого-либо параметра происходит за время, меньшее времени релаксации, то такой процесс называется *неравновесным*.

***Поведение действительно неравновесной системы нельзя описать конечным набором термодинамических параметров состояния.***

Ограничивая сознательно набор переменных, мы приближаемся к описанию реальной системы с той или иной степенью точности. Необходимость введения тех или иных обобщенных параметров (переменных) диктуется целью конкретного исследования и требующейся детальностью описания.

- Кроме деления на равновесные и неравновесные процессы, в термодинамике выделяют *обратимые* и *необратимые* процессы. *Обратимый термодинамический процесс* – процесс перехода термо-



*динамической системы из одного состояния в другое, который может протекать как в прямом, так и в обратном направлении через те же промежуточные состояния без каких бы то ни было изменений в окружающей среде. Если же процесс перехода системы из одного состояния в другое нельзя осуществить в прямом и обратном направлениях без изменения в окружающей среде, то его называют необратимым процессом. Очевидно, что всякий квазистатический (равновесный) процесс является обратимым.*

- Классическая термодинамика, изучающая равновесные (обратимые) процессы, для необратимых процессов устанавливает лишь неравенства, которые указывают возможные направления этих процессов.

В термодинамике необратимых процессов системы, в которых такие процессы протекают, рассматриваются как *непрерывные среды*, а их параметры состояния – как *полевые переменные*, т.е. непрерывные функции координат и времени. Это сближает континуальную термодинамику с механикой сплошной среды.

В классической (равновесной) термодинамике постулируется существование такой термодинамической функции состояния, как температура. Вопрос о существовании неравновесной температуры (а также энтропии и функций состояния) остается открытым. В современной *неклассической континуальной термодинамике* вводится динамическая неравновесная температура, которая определяется производством энтропии в неравновесной системе.

При построении механики сплошной среды принимается, что *для бесконечно малой частицы существует конечная система характеристик определяющих параметров*, задаваемых в употребляемой системе координат и системе единиц измерения. Некоторые из этих параметров могут быть геометрическими или механическими (пространственные координаты, скорость, плотность, характеристики деформации и т.п.), а другие – физическими или химическими (температура, концентрации различных компонент, параметры структуры, фазовые характеристики вещества, коэффициенты теплопроводности, вязкости, модули упругости и т.п.).

## 1.2. Основные понятия классической термодинамики

Какими свойствами должна обладать изучаемая система, чтобы ее можно было назвать – термодинамической (Квасников)?

**Во-первых**, это – системы большого числа частиц. По сложившейся традиции, под «большим числом» понимают вполне определенное число – число Авогадро

$$N_0 = 6,022045... \cdot 10^{23}.$$

**Во-вторых**, для каждой термодинамической системы существует состояние термодинамического равновесия. Это и есть нулевое начало термодинамики.

В термодинамике состояние равновесия обладает особыми свойствами. Это – подвижное состояние, которое предполагает наличие беспорядочного теплового движения частиц. Состояние равновесия обладает своеобразным свойством термодинамической транзитивности, в соответствии с которым для любой равновесной системы существует связь параметров  $Z_1, Z_2, \dots$ , характеризующих ее состояние, с температурой:

$$\varphi(Z_1, Z_2, \dots, T) = 0. \quad (1.1)$$

Это соотношение или ему подобное называется уравнением состояния.

**В-третьих**, по отношению к термодинамической системе имеет место термодинамический *принцип аддитивности*. Все величины, описывающие свойства термодинамических систем, можно отнести к одному из двух типов. Первые, называемые аддитивными, при суммировании их по всем частям системы дают свойство системы в целом. Вторые, неаддитивные, для каждой части системы имеют то же значение, что и для всей системы. К первым величинам принадлежат, например, число частиц, объем. Ко вторым – температура, давление и все удельные величины.

**В-четвертых**, по отношению к термодинамической системе справедливы I, II и III начала термодинамики. По традиции их считают основными аксиомами термодинамики. Принятие их приводит к формулировке макроскопического аппарата классической термодинамики.

Одним из важных понятий для дальнейшего изложения является *энергия*. Энергия всех непрерывно движущихся и взаимодействующих частиц, составляющих систему, называется *энергией системы*. Полная энергия системы разделяется на внешнюю и внутреннюю.

Часть энергии, состоящая из энергии системы как целого и потенциальной энергии системы в поле внешних сил, называется *внешней энергией*. Остальная часть энергии системы называется *внутренней энергией*. Объектом изучения в классической термодинамике является внутренняя энергия системы. Если в поле внешних сил состояние системы меняется, то определенная часть потенциальной энергии будет входить во внутреннюю энергию.

*Реакции системы на внешнее воздействие* разбивают на две группы.

Первая – это реакция системы по отношению к изменению ее механических параметров, с которыми связывают понятие работы термодинамической системы. Какова бы ни была форма поверхности, ограничивающей объем, занятый телом, *элементарная работа*, выполняемая телом в процессе равновесного расширения, есть

$$\delta W = PdV .$$

При неравновесном расширении мы должны записать:

$$\delta W < PdV .$$

Работа термодинамической системы в механическом понимании – есть работа против внешних сил, поддерживающих определенные значения термодинамических параметров. Иначе, работа – это количество энергии, передаваемой системой окружающим ее телам при изменении ее макроскопических параметров  $\{Z_i\}$ . Дифференциальное выражение для работы записывается по аналогии с механикой

$$\delta W = BdZ = \sum_{(i)} B_i dZ_i . \quad (1.2)$$

Величины  $B_i$  естественно считать термодинамическими силами, сопряженными параметрам  $Z_i$ . Если  $\delta W > 0$ , то система совершает работу (рис.1,а); если  $\delta W < 0$ , то работа совершается над системой (рис.1,б).

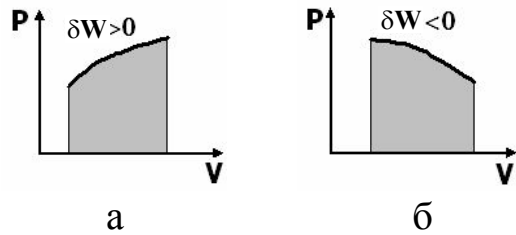


Рис. 1. К определению работы расширения: а) тело расширяется; б) тело сжимается

Конкретизация системы по ее реакции на изменение  $Z = (Z_1, Z_2, \dots, Z_k)$  сводится к заданию величин

$$B_i = \delta W / \delta Z_i$$

как параметров термодинамического состояния

$$B_i = B_i(Z_1, Z_2, \dots, Z_k, T, N), \quad (1.3)$$

где  $N$  - количество вещества.

Эти уравнения, связывающие обобщенные термодинамические силы с обобщенными термодинамическими параметрами и температурой, также называют уравнениями состояния термодинамической системы (*это есть термические уравнения состояния*).

Конечная работа при переходе системы из равновесного состояния 1 в равновесное состояние 2 есть сумма всех элементарных работ

$$\Delta W = \int_1^2 \delta W = \int_{Z_1}^{Z_2} B_C dZ,$$

где индекс «С» означает, что интегрирование идет вдоль пути С (рис. 1.2).

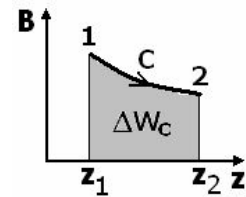


Рис. 1.2. К определению произвольной работы по пути С

Количественную меру теплового воздействия связывают с понятием *количества тепла*  $\delta Q$ . Обычно нагревание и охлаждение связывают с изменением температуры  $T$  и понятием *теплоемкости*

$$\delta Q = C dT. \quad (1.4)$$

Но задание просто величины  $C(T, V, \dots)$  не имеет особого значения, так как она зависит не только от значений параметров состояния, но и от типа процесса. Естественнее всего зафиксировать величины  $Z$  и  $N$ . Тогда реакция системы на тепловое воздействие определяется величиной теплоемкости

$$C_{Z,N} = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_{Z,N} = C_{Z,N}(T, Z, N) = N c_Z(T, Z). \quad (1.5)$$

Это – так называемое *калорическое уравнение состояния*.

В классической термодинамике полагают, что термодинамическая система полностью задана, если заданы уравнения состояния. Этих уравнений достаточно для расчета с помощью аппарата макроскопической термодинамики всех остальных характеристик термодинамической системы.

Существует несколько различных формулировок законов термодинамики (*Базаров, Путилов*). Приведем лишь наиболее удобные для дальнейшего формулировки.

**Первое начало.** Тепло, подведенное к системе  $Q$ , тратится на изменение ее внутренней энергии и на совершение работы

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (1.6)$$

или в интегральной форме

$$Q_{12} = U_2 - U_1 + W_{12},$$

где индексы 1 и 2 относятся к начальному и конечному состояниям

В классической термодинамике внутренняя энергия системы является однозначной функцией ее состояния и меняется только под влиянием внешних воздействий. В отличие от  $U$ , тепло  $Q$  и работа  $W$  есть *функции не состояния, а процесса*; изменение этих величин зависит от того, по какому пути осуществлялся переход системы из состояния 1 в состояние 2. Иными словами, величины  $\delta Q$  и  $\delta W$  не являются полными дифференциалами. Первое начало термодинамики имеет место как для равновесных, так и для неравновесных процессов.

В равновесном процессе система проходит через ряд весьма близких друг к другу состояний. При этом система производит наибольшую работу, которую может произвести, т.е.

$$\delta W_e > \delta W_i, \quad (1.7)$$

где индекс «e» (*equilibrium, reversible*) относится к равновесному процессу, индекс «i» - к неравновесному (*nonequilibrium, irreversible*).

Так как внутренняя энергия – функция состояния, а не процесса, то имеет место неравенство

$$\delta Q_e > \delta Q_i. \quad (1.8)$$

**Второе начало** термодинамики для равновесных процессов постулирует существование такой функции состояния  $S$ , что приведенная теплота  $\delta Q/T$  становится полным дифференциалом:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q_e}{T}. \quad (1.9)$$

Эту функцию состояния называют *энтропией*. Для равновесных процессов сумма приведенных теплот не зависит от пути процесса.

Если система совершает цикл из полностью равновесных процессов, то

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (1.10)$$

*В термодинамике доказывается теорема:* когда все процессы, протекающие в адиабатически изолированной системе, равновесны, то энтропия такой системы остается неизменной; если хотя бы один из этих процессов – неравновесный, то энтропия системы возрастает.

Если мы рассматриваем цикл из полностью или частично неравновесных процессов, то для каждого неравновесного участка

$$dS > \frac{\delta Q_i}{T}, \quad (1.11)$$

следовательно (так как в результате любого циклического процесса, возвращающего систему в ее первоначальное положение, энтропия системы не изменяется),

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0, \quad (1.12)$$

т.е., для любого неравновесного цикла сумма приведенных теплот есть величина отрицательная. В этом случае система передает большее количество тепла окружающей среде, например, в результате превращения механической энергии в теплоту. Это есть *неравенство Клаузиуса*. Его можно представить в иной форме

$$\Delta S = S - S_0 - \int \frac{\delta Q}{T} > 0, \quad (1.13)$$

где  $S$  - энтропия конечного состояния;  $S_0$  - энтропия начального состояния. Изменение энтропии, обусловленное теплообменом с внешней средой, Клаузиус отождествлял с приведенным теплом  $\delta Q/T$ . Величину  $\Delta S$  - он определял как «*некомпенсированное преобразование*» или энтропию, произведенную необратимыми процессами внутри системы. Согласно формулировке второго начала, данной

Клаузиусом, некомпенсированные преобразования могут быть только положительными. В такой, или подобной ей, формулировке второе начало использовано при построении классического аппарата механики сплошной среды, по крайней мере, для установления ее связи с термодинамикой.

Величину  $\delta W/B$  называют приведенной работой. Для нее имеют место аналогичные равенства и неравенства, что и для приведенного тепла.

Обычно в нашем распоряжении имеются более или менее легкие способы непосредственного измерения обобщенных сил и обобщенных координат. Если для какого-либо фактора непосредственное измерение затруднено, его можно вычислить. Энтропия имеет статистическую основу и, в соответствии с представлениями классической термодинамики, непосредственно неизмерима.

Подставляя (1.9) в (1.6), приходим к уравнению Гиббса

$$dU = TdS - \sum_{(i)} B_i dZ_i \quad (1.14)$$

основному уравнению термодинамики для равновесных процессов, представляющему собой объединение первого и второго начал термодинамики.

В равновесной системе с химическими реакциями (с переменным числом частиц) имеем

$$\delta W = - \sum_{k=1}^n g_k dC_k, \quad (1.15)$$

где  $g_k$  и  $C_k$  - химические потенциалы и массовые концентрации частиц (будут определены позже). Минус означает, что при добавлении вещества в систему, работа совершается над системой. Тогда для системы с химическими реакциями, совершающей работу расширения, вместо (1.14) находим

$$dU = TdS - PdV + \sum_{k=1}^n g_k dC_k \quad (1.16)$$

В термодинамической системе с необратимыми процессами (неравновесными процессами, сопровождающимися увеличением энтропии) вместо (1.14) имеет место неравенство

$$dU < TdS - \sum_{(i)} B_i dZ_i. \quad (1.17)$$

**Третье начало** термодинамики имеет не столь принципиальное значение как первые два и может быть сформулировано так: «По мере приближения температуры к  $0\text{ K}$  энтропия всякой равновесной системы при изотермических процессах перестает зависеть от каких-либо термодинамических параметров состояния и в пределе (при  $T = 0\text{ K}$ ) принимает одну и ту же для всех систем универсальную постоянную величину, которую можно принять равной нулю».

Большую роль в развитии термодинамики сыграла **теория термодинамических потенциалов Гиббса**. Согласно этой теории, все свойства равновесных термодинамических систем могут быть получены, если известен хотя бы один термодинамический потенциал. Один из них – внутренняя энергия – нам уже известен:

$$U = U(S, V, C_k). \quad (1.18)$$

Другой потенциал – свободная энергия Гельмгольца, - играет в термодинамике ту же роль, что и потенциальная энергия в механике. Свободная энергия определяет состояние термодинамической системы в условиях  $T = const$ :

$$(dF)_T = \delta W, \quad F = F(T, V, C_k) = U - TS. \quad (1.19)$$

Дополнительно в качестве термодинамических потенциалов Гиббс ввел энтальпию или тепловую функцию

$$H = H(S, P, C_k) = U + PV, \quad (dH)_P = \delta Q \quad (1.20)$$

и энергию Гиббса

$$G = G(S, P, C_k) = F + PV. \quad (1.21)$$

В условиях постоянства температуры и давления изменение энергии Гиббса может быть обусловлено изменением химической энергии

$$(dG)_{T,P} = (\delta W)_{ch} = - \sum_{k=1}^n g_k dC_k.$$

Энергия Гиббса термодинамической системы представляет собой сумму энергий Гиббса всех ее составляющих

$$G = \sum_{k=1}^n g_k C_k, \quad (1.22)$$

откуда следует одно из определений химических потенциалов как парциальных энергий Гиббса компонентов.



Из двух последних равенств непосредственно следует уравнение Гиббса-Дюгема

$$\sum_{k=1}^n C_k dg_k = 0, \quad dP = 0, dT = 0.$$

Используя различные термодинамические потенциалы и выполняя преобразования Лежандра, основное уравнение термодинамики можем представить в различных формах. Так, из (1.19) и (1.21) имеем

$$G = U - TS + PV.$$

Следовательно,

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

или

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{k=1}^n g_k dC_k.$$

Это есть уравнение Гиббса для энергии Гиббса.

Каждый из потенциалов -  $U, F, G$  и  $H$  - функция двух переменных состояния. Термодинамические или механические системы, состояние которых описывается двумя переменными состояниями, называются двухпараметрическими. В сложных средах, состояние которых описывается большим числом переменных, можно ввести иные потенциалы.

Можно дать общее определение для всех термодинамических потенциалов:

$$\Phi - \Phi_0 = U - U_0 - \int_0^1 TdS + \sum_i \int_0^1 B_i dZ_i.$$

Теория потенциалов и все ее следствия фактически завершают построение классической термодинамики.

*Следующий этап в развитии термодинамической теории* связан с описанием свойств реальных сред и тел, и определяется необходимостью выйти за рамки классической равновесной термодинамики (Гельфер А.М.).

Так, полезность понятия энтропии и второго начала термодинамики зависит от нашей способности определить энтропию физической системы так, чтобы ее можно было вычислить. Термодинамика XIX века осталась ограниченной в области необратимых процессов: способов вычисления  $\Delta S$  так и не было предложено.

Необходимый математический аппарат начал развивать Пьер Дюгем. Он дал явные выражения для энтропии, произведенной в процессах, связанных с теплопроводностью и вязкостью. Некоторые из развитых Дюгемом идей относительно вычисления «некомпенсированной теплоты» появились также в работах Натансона Л. и Яумана Г. В их работах уже были введены понятия потока энтропии и производства энтропии.

Теофил де Донде включил «некомпенсированную теплоту» в формализм второго начала с помощью понятия химического сродства (*Де Донде*).

В современной термодинамической теории можно вычислить изменение энтропии в переменных, характеризующих необратимые процессы. При этом чтобы вычислить изменение энтропии, нет необходимости пользоваться понятием бесконечно медленных необратимых процессов.

В общем случае открытых систем имеем

$$dS = dS_{ex} + dS_{in}, \quad (1.23)$$

где  $dS_{ex}$  - есть изменение энтропии, обусловленное обменом энергией и веществом с окружающей средой, а  $dS_{in}$  - ее изменение, обусловленное необратимыми процессами внутри системы или изменение энтропии, обусловленное «некомпенсированным преобразованием». Величина  $dS_{ex}$  может быть как положительной, так и отрицательной. Величина же  $dS_{in}$  - только неотрицательная. В циклическом процессе, который возвращает систему в ее прежнее состояние, полное изменение энтропии должно быть равно нулю:

$$\oint dS = \oint dS_{ex} + \oint dS_{in} = 0.$$

Так как изменение энтропии вследствие необратимых процессов внутри системы всегда величина неотрицательная  $dS_{in} \geq 0$ , то

$$\oint dS_{in} \geq 0.$$

Следовательно,

$$\oint dS_{ex} = \oint \frac{dQ}{T} \leq 0,$$

т.е. для возвращения системы в начальное состояние энтропия системы, порождаемая необратимыми процессами внутри системы,

должна быть выброшена из системы путем передачи теплоты внешней среде.

В современной термодинамике необратимые процессы допускают описание на языке термодинамических сил и термодинамических потоков. Термодинамические потоки  $\mathbf{J}_k$  вызываются термодинамическими силами  $\mathbf{X}_k$  и есть следствие этих сил. В случае одной термодинамической силы (одного необратимого процесса) имеем

$$dS_{in} = \mathbf{X}dZ$$

или

$$\frac{dS_{in}}{dt} = \mathbf{X} \frac{dZ}{dt} = \mathbf{X}\mathbf{J}.$$

При наличии нескольких необратимых процессов –

$$dS_{in} = \sum_{(k)} \mathbf{X}_k dZ_k \geq 0 \quad (1.24)$$

или

$$\begin{aligned} dS_{in} &= \sum_{(k)} \left( \frac{\partial S_{in}}{\partial Z_k} \right) dZ_k = \sum_{(k)} \mathbf{X}_k dZ_k; \\ \frac{dS_{in}}{dt} &= \sum_{(k)} \mathbf{X}_k \frac{dZ_k}{dt} = \sum_{(k)} \mathbf{X}_k \mathbf{J}_k \geq 0. \end{aligned} \quad (1.25)$$

Это неравенство выражает второй закон термодинамики для необратимых процессов. Производство энтропии каждым необратимым процессом равно произведению соответствующей термодинамической силы  $\mathbf{X}_k$  и потока  $\mathbf{J}_k = \frac{dZ_k}{dt}$ .

Обмен энтропией с внешней средой  $dS_{ex}$  можно выразить через потоки теплоты и вещества.

Для изолированных систем

$$dS_{ex} = 0, \quad dS_{in} = dS_i \geq 0.$$

Для закрытых систем (допускающих обмен теплом)

$$dS_{ex} = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + PdV}{T}, \quad dS_i \geq 0.$$

В этих соотношениях  $dQ$  - есть количество теплоты, которым система обменилась с внешней средой за время  $dt$  (т.е., «неполные дифференциалы» не используются).

Для открытых систем имеем

$$dS_{ex} = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + PdV}{T} + (dS)_{ex,m}, \quad dS_i \geq 0,$$

где  $(dS)_{ex,m}$  - есть обмен энтропией, обусловленной потоком вещества.

Следовательно, (1.24) или (1.25) есть наиболее общая формулировка второго начала термодинамики. Эта формулировка применима не только ко всей системе в целом, но и к каждой отдельной подсистеме.

В классической термодинамике энтропия необратимого процесса неопределенна.

В рамках формализма современной термодинамики, основанной на понятии локального равновесия, задача состоит в том, чтобы получить явные выражения для потока  $dS_{ex}$  и производства  $dS_{in} = dS_i$  энтропии.

В современной термодинамике среды рассматривают как непрерывные, а их параметры как полевые переменные, т.е. непрерывные функции координат и времени.

Эволюция этих сред и протекание различных процессов описываются дифференциальными уравнениями в частных производных.

### 1.3. Понятие о локальном равновесии

Для макроскопического описания неравновесных процессов применяют следующий подход (*Базаров, Пригожин*).

Термодинамическую систему представляют состоящей из элементарных объемов, которые все же настолько велики, что содержат очень большое число частиц, так что для каждого такого элементарного объема можно ввести термодинамические потенциалы и термодинамические параметры. Каждую такую выделенную область можно рассматривать как равновесную (или, точнее, как квазиравновесную) термодинамическую систему, для которой справедливы элементарные законы сохранения массы, импульса, энергии, заряда, баланса энтропии и феноменологические уравнения для рассматриваемых процессов.

Обычно принимают, что физически элементарный (бесконечно малый) объем  $r_0^3$ , с одной стороны, содержит большое число частиц (элементарных структурных единиц) таких, что

$$w_0 \ll r_0^3,$$

где  $w_0$  - объем, приходящийся на одну частицу, а с другой стороны, неоднородности макроскопических параметров  $Z_i(\mathbf{r})$  на длине  $r_0$  малы по сравнению со значениями этих параметров

$$|\partial Z_i / \partial r|_{r_0} \ll Z_i.$$

Объединяя эти два неравенства, найдем

$$w_0^{1/3} \ll r_0 \ll \left| \frac{1}{Z_i} \frac{\partial Z_i}{\partial r} \right|^{-1} \quad (1.26)$$

Возможность введения локально-равновесного распределения какой-либо величины обуславливается наличием существенно различных масштабов времени для различных процессов. Другими словами, время релаксации  $t_r$ , в течение которого устанавливается термодинамическое равновесие в макроскопически малых, но содержащих большое число частиц областях, намного меньше времени  $t_R$ , за которое достигает равновесное состояние вся система. Время  $\Delta t$  изменения термодинамических параметров в физически малых равновесных частях системы удовлетворяет неравенствам

$$t_r \ll \Delta t \ll t_R. \quad (1.27)$$

Первое неравенство обеспечивает исключение микроинформации (и допускает осреднение по мелкомасштабным флуктуациям); второе — сохраняет возможность описывать макроэволюцию дифференциальными уравнениями.

В условиях, когда допустимо представление о локальном равновесии, т.е. справедливы оба неравенства, можно построить последовательную феноменологическую термодинамику необратимых процессов. Свойства неравновесной системы при этом определяются локальными термодинамическими потенциалами, которые зависят от координат и времени только через характеристические термодинамические параметры, и для которых справедливы все уравнения термодинамики. Все локальные термодинамические потенциалы и энтропия являются теми же функциями локальных макроскопических параметров, что и для системы, равновесной в целом.

Локальное изменение энтропии может быть определено с помощью плотности энтропии  $s$ , тогда

$$S = \int_V s \rho dV,$$

где  $\rho = \rho(t, \mathbf{r})$  - плотность среды, причем

$$ds = ds_{in} + ds_{ex}, \quad ds_{in} \geq 0.$$

Локальное производство энтропии есть

$$\sigma_s = \frac{ds_{in}}{dt} \geq 0,$$

тогда

$$\frac{dS_{in}}{dt} = \int_V \sigma_s dV \geq 0.$$

В локально-равновесной термодинамике производство энтропии  $\sigma_s$  вычисляется явно.

Запишем уравнения (1.6) и (1.14) для локального объема. Имеем

$$\begin{aligned} \delta q &= du + \delta w, \\ du &= Tds + \sum_{(i)} b_i dZ_i. \end{aligned} \quad (1.28)$$

Для системы с двумя степенями свободы основная форма уравнения Гиббса принимает вид

$$du = Tds - p d\gamma. \quad (1.29)$$

Все локальные термодинамические потенциалы являются функциями тех же термодинамических макроскопических переменных состояния, что и термодинамические потенциалы для системы в целом, и связаны между собой теми же соотношениями:

$$g = f + p\gamma; \quad f = u - Ts; \quad h = u + p\gamma. \quad (1.30)$$

Если известны термодинамические потенциалы для локального объема как функции координат, то для объема в целом имеем

$$G = \int_V g \rho dV, \quad U = \int_V u \rho dV, \quad H = \int_V h \rho dV, \quad F = \int_V f \rho dV.$$

При условии принятия локального равновесия остаются справедливыми все уравнения и неравенства классической термодинамики.

Для того чтобы построить систему уравнений, позволяющую описать эволюцию реальной термодинамической системы, требуется привлечь уравнения баланса, отражающие законы сохранения в дифференциальной форме.

#### **1.4. Вопросы и задания**

1. Каким признакам должна удовлетворять термодинамическая система?
2. Какие Вы знаете виды реакций термодинамической системы на внешнее воздействие?
3. Каким условиям необходимо удовлетворить при введении локального равновесия?
4. Какая функция называется потенциальной? Приведите примеры термодинамических потенциалов.
5. Вспомните из классической термодинамики термодинамические уравнения Максвелла. На чем они основаны?
6. Определите теплоемкость. Какие виды теплоемкостей Вы знаете?
7. Приведите примеры работ для термодинамических систем.
8. Что означает термин «аддитивная величина»? Приведите примеры аддитивных и неаддитивных величин.
9. Пользуясь литературой, вспомните формулировки термодинамических законов, имеющих наиболее важное историческое значение.
10. Какие современные приложения термодинамики Вам известны?

## 2. ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ И ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ

### 2.1. Материальное и пространственное описание

В условиях локального равновесия неравновесные состояния могут быть описаны скалярными, векторными или тензорными полями макроскопических параметров состояния, которые зависят от пространственных координат и времени (Дьярмати).

Для того чтобы такое описание было возможным, нужно принять систему постулатов или гипотез из механики сплошной среды, которые позволят нам ввести параметры, описывающие сплошную среду. В основе постулатов лежит ряд экспериментальных фактов.

**1. Гипотеза сплошности** гласит: тело можно приближенно рассматривать как среду, заполняющую пространство сплошным образом. Это позволяет использовать аппарат теории непрерывных функций, в том числе, дифференциальное и интегральное исчисление.

**2. Вторая гипотеза** заключается в том, что в рассматриваемом пространстве определены расстояния между точками, т.е. это *пространство является метрическим*. Пример такого пространства – обычное евклидово пространство, точки которого задаются с помощью декартовой системы координат.

Если  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  - единичные ортогональные векторы, образующие базис прямоугольной декартовой системы координат, то положение двух произвольных точек в этой системе дается векторами (рис. 2.1)

$$\mathbf{R} = X_1\mathbf{i} + X_2\mathbf{j} + X_3\mathbf{k}, \quad (2.1)$$

$$\mathbf{r} = x_1\mathbf{i} + x_2\mathbf{j} + x_3\mathbf{k}, \quad (2.2)$$

где  $X_i, x_i, i=1,2,3$  - координаты точек в рассматриваемой общей для них системе координат. Расстояние между двумя такими точками определяется по формуле

$$s = \sqrt{(x_1 - X_1)^2 + (x_2 - X_2)^2 + (x_3 - X_3)^2}.$$

Реальное пространство является евклидовым, т.е. всегда можно ввести декартову систему координат.

Пусть  $V$  и  $V^*$  - две области пространства, содержащие некоторое количество материи, которая распределена непрерывно (рис. 2.1). Пусть радиус-вектор  $\mathbf{R}$  соответствует произвольной точке  $P$  области  $V$ , а радиус-вектор  $\mathbf{r}$  соответствует точке  $P^*$  в области  $V^*$ .



Определим деформацию среды как непрерывное преобразование, переводящее вещество области  $V$  в вещество области  $V^*$  так, что вектор  $\mathbf{R}$  при этой деформации переходит в вектор  $\mathbf{r}$ . Такая деформация и обратная ей описываются преобразованиями

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}(\mathbf{R}), \quad \mathbf{R} = \mathbf{R}(\mathbf{r}).$$

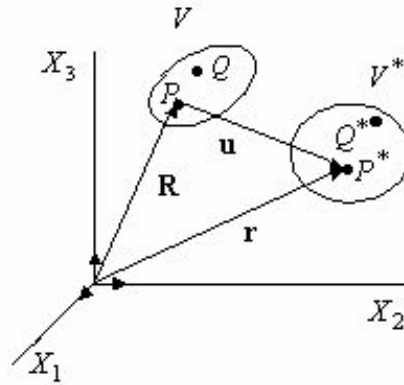


Рис. 2.1. К определению деформаций

3. Для того чтобы такие преобразования были корректны, требуется применить *гипотезу непрерывности*, согласно которой любая деформация может быть описана однозначными непрерывными преобразованиями, имеющими непрерывные производные нужного порядка.

*Движение непрерывной среды* математически описывается непрерывным преобразованием трехмерного евклидова пространства в самое себя. Если движение описывается в прямоугольной декартовой системе координат, то прямое

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}(\mathbf{R}, t) \text{ и обратное } \mathbf{R} = \mathbf{R}(\mathbf{r}, t) \quad (2.3)$$

преобразования являются движениями, если действительный параметр  $t$  соответствует реальному времени. При исследовании любого реального движения начальный момент времени выбирается произвольно. Таким образом, *движение есть однопараметрическое семейство деформаций*.

Всякое движение определяется по отношению к некоторой *системе отсчета*. Для описания кинематики сплошной среды используют два метода, восходящие к именам Лагранжа и Эйлера. Считаем, что

- 1) координаты  $X_i$  вектора  $\mathbf{R}$  относятся к материальной точке («частице») в непрерывной среде;
- 2) координаты  $x_i$  вектора  $\mathbf{r}$  определяют точки евклидова пространства, непрерывно заполненного материей.

Координаты  $X_i$ , связанные с выбранной «частицей» в произвольный момент времени  $t$ , не изменяются во времени. Положение в пространстве выбранной «частицы» с координатами  $X_i$  (или  $\mathbf{R}$ ) оп-

ределяется вектором  $\mathbf{r}$ . В описании Лагранжа основными независимыми переменными являются  $\mathbf{R}$  и  $t$ . Это так называемое *материальное, или субстанциональное описание*, так как в этом случае система отсчета движется вместе с континуумом (с субстанцией). В описании Эйлера основными независимыми переменными являются  $\mathbf{r}$  и  $t$ . В этом случае движение континуума определяется относительно системы координат, фиксированной в пространстве, поэтому такое описание называют *пространственным*.

Скорость «частицы»  $\mathbf{R}$  в евклидовом пространстве определяется частной производной  $\mathbf{r}$  по времени

$$\mathbf{v} \equiv \left( \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \right)_{\mathbf{R}} \quad (2.4)$$

и соответственно скорость «частицы» при материальном описании является функцией времени  $\mathbf{v} = \mathbf{v}(\mathbf{R}, t)$ . При помощи обратного преобразования можем записать  $\mathbf{v} = \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ . Следовательно, при пространственном описании скорость в данной точке пространства тоже оказывается функцией времени.

Допустим, что каждой точке пространства отвечают в качестве параметров определенные скалярные, векторные и тензорные величины, например, плотность вещества, плотность электрического заряда, вектор скорости, тензор напряжений и т.д. Эти величины являются функциями координат и времени  $t$  и называются полевыми величинами. Пусть  $A$  - скаляр, соответствующий произвольной полевой величине (т.е.  $A$  может быть скаляром, компонентом вектора или тензора произвольного ранга). В случае лагранжева описания имеем

$$A = A(\mathbf{R}, t). \quad (2.5)$$

При эйлеровом описании имеем

$$A = A(\mathbf{r}, t). \quad (2.6)$$

Дифференцируя оба выражения по времени и учитывая, что  $(\partial \mathbf{R} / \partial t) = 0$  (лагранжевы координаты от времени не зависят) и, по определению,  $(\partial \mathbf{r} / \partial t)_{\mathbf{R}} = d\mathbf{r} / dt = \mathbf{v}$ , найдем

$$\frac{dA}{dt} = \left( \frac{\partial A}{\partial t} \right)_{\mathbf{R}} \equiv \frac{\mathbf{D}A}{\mathbf{D}t} \equiv \dot{A}, \quad (2.7)$$

$$\frac{dA}{dt} = \left( \frac{\partial A}{\partial t} \right)_{\mathbf{r}} + \mathbf{v} \cdot \nabla A. \quad (2.8)$$

Выражение (2.7) дает субстанциональную, или материальную, производную, а (2.8) показывает, что изменение в единицу времени любой полевой величины  $A$  складывается из локального изменения  $(\partial A/\partial t)_{\mathbf{r}}$  этой величины в точке  $\mathbf{r}$  и конвективного изменения  $\mathbf{v} \cdot \nabla A$ , связанного с перемещением элемента массы, находящегося в данной точке пространства, со скоростью  $\mathbf{v}$ . Таким образом, полное изменение любой полевой величины  $A$  во времени можно вычислить с помощью операторного уравнения

$$\frac{d...}{dt} = \frac{\partial...}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla..., \quad (2.9)$$

если под  $d/dt$  понимать субстанциональную производную по времени.

## 2.2. Многокомпонентный континуум

Массу любого тела можно охарактеризовать действительным положительным числом, которое есть мера инерции, гравитации и количества вещества, заключенного в этом теле. При полевом описании масса есть непрерывная функция объема, экстенсивная величина, т.е. масса системы равна сумме масс входящих в нее тел. Плотность массы  $\rho$  континуума в точке  $\mathbf{r}$  в момент времени  $t$  есть

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \frac{dM}{dV} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta M}{\Delta V}. \quad (2.10)$$

Если функция плотности массы известна, то общая масса тела конечного объема  $V$  дается интегралом

$$M(t) = \int_V \rho(\mathbf{r}, t) dV.$$

Эти соотношения справедливы в любой момент времени, следовательно, они справедливы в начальный момент времени  $t = t_0$ , когда плотность  $\rho = \rho_0(\mathbf{r}, t_0)$ . *Сохранение массы* при деформации элемента массы, о котором идет речь, означает, что

$$dM = \rho_0(\mathbf{r}, t_0) dV = \rho(\mathbf{r}, t) dV^* = const.$$

Это есть материальная (или Лагранжева) форма уравнения непрерывности. Интегральное уравнение сохранения массы для всего кон-

тинуума получается интегрированием последнего равенства по всему объему

$$M = \int_V \rho_0 dV = \int_{V^*} \rho_0 dV^* = const .$$

В случае, когда полная масса  $M$ , непрерывно распределенная в области пространства  $V$ , есть сумма масс различных компонентов, число которых равно  $n$ , то

$$M = \sum_{k=1}^n M_k . \quad (2.11)$$

Все  $n$  «частиц» присутствуют в любой точке континуума, подвергаются индивидуальным деформациям и совершают индивидуальные движения. Плотность массы  $k$ -го компонента (парциальная плотность) определяется равенством

$$\rho_k(\mathbf{r}, t) = \frac{dM_k}{dV}, \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (2.12)$$

Полная масса  $k$ -го компонента, присутствующего в объеме  $V$ , равна

$$M_k(t) = \int_V \rho_k(\mathbf{r}, t) dV, \quad k = 1, 2, \dots, n .$$

С учетом (2.12) равенство (2.11) переписывается в виде

$$\rho = \sum_{k=1}^n \rho_k . \quad (2.13)$$

Массовые доли или массовые концентрации всех компонентов выражаются равенством

$$C_k = \frac{\rho_k}{\rho} = \frac{dM_k}{dM} . \quad (2.14)$$

Тогда вместо (2.13) можем записать

$$\sum_{k=1}^n C_k = 1 . \quad (2.15)$$

Очевидно, что деформации каждого компонента происходят по-разному. По аналогии с предыдущим, движения элементов массы  $dM_k$  многокомпонентного континуума описываются с помощью функции

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}(\mathbf{R}_k, t),$$

где  $\mathbf{R}_k$  - «частица» континуума  $k$ -го компонента в смысле материального описания. Индивидуальная скорость  $k$ -й «частицы» (скорость «частицы», относящейся к  $k$ -му компоненту)

$$\mathbf{v}_k = \left( \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \right)_{\mathbf{R}_k}, \quad k = 1, 2, \dots, n. \quad (2.16)$$

Чтобы получить поле скоростей при пространственном описании, нужно исключить лагранжевы координаты  $\mathbf{R}_k$  из набора функций

$$\mathbf{v}_k = \mathbf{v}_k(\mathbf{R}_k, t), \quad k = 1, 2, \dots, n$$

с помощью обратного преобразования  $\mathbf{R}_k = \mathbf{R}_k(\mathbf{r}, t)$ , тогда

$$\mathbf{v}_k = \mathbf{v}_k(\mathbf{r}, t), \quad k = 1, 2, \dots, n.$$

Поля скоростей континуумов, соответствующие отдельным компонентам, не являются независимыми друг от друга. Они определяют скорость центра масс континуума. Это есть так называемый **принцип локальной суперпозиции**, который означает, что сумма индивидуальных *локальных плотностей потока массы*, определяемых равенствами

$$\mathbf{J}_k^0(\mathbf{r}, t) = \rho_k(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}_k(\mathbf{r}, t), \quad k = 1, 2, \dots, n, \quad (2.17)$$

должна быть равна локальной плотности потока массы континуума, определяемой равенством

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t). \quad (2.18)$$

Следовательно,

$$\rho \mathbf{v} = \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{v}_k \quad (2.19)$$

или

$$\mathbf{v} = \sum_{k=1}^n C_k \mathbf{v}_k. \quad (2.20)$$

Равенство (2.20) и дает *скорость движения центра масс* континуума.

Индивидуальные скорости  $\mathbf{v}_k$  различных компонентов среды макроскопически проявляются в явлениях диффузии.

Скорости диффузии  $\mathbf{w}_k$  и плотности диффузионных потоков  $\mathbf{J}_k = \rho_k \mathbf{w}_k$  по отношению к скорости центра массы есть

$$\mathbf{w}_k \equiv \mathbf{v}_k - \mathbf{v}, \quad k = 1, 2, \dots, n;$$

$$\mathbf{J}_k \equiv \rho_k \mathbf{w}_k = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) = \mathbf{J}_k^0 - \rho_k \mathbf{v}, \quad k = 1, 2, \dots, n. \quad (2.21)$$

Следовательно,

$$\mathbf{J}_k^0 = \mathbf{J}_k + \rho_k \mathbf{v}, \quad (2.22)$$

т.е., индивидуальное движение  $k$ -го компонента со скоростью  $\mathbf{v}_k$  состоит из двух частей: из движения центра масс со скоростью  $\mathbf{v}$  и диффузии со скоростью  $\mathbf{w}_k$  относительно предыдущего движения.

Суммируя (2.21) по всем  $k$  и учитывая соотношения (2.13) и (2.19), найдем

$$\sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k = \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{w}_k = \sum_{k=1}^n \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) \equiv 0, \quad (2.23)$$

т.е. количество независимых плотностей потока уменьшается до  $n-1$ .

Полное изменение во времени произвольной полевой величины  $A$  вследствие индивидуального движения  $k$ -го компонента выражается с помощью соотношения (2.9)

$$\frac{d^{(k)}A}{dt} = \left( \frac{\partial A}{\partial t} \right)_{\vec{\mathbf{r}}} + \mathbf{v}_k \cdot \nabla A, \quad (2.24)$$

где  $d^{(k)}/dt$  субстанциональный дифференциальный оператор, относящийся к  $k$ -му компоненту, а  $\mathbf{v}_k \cdot \nabla A$  - мера изменения полевой величины  $A$  вследствие конвекции  $k$ -го компонента со скоростью  $\mathbf{v}_k$ .

## 2.3. Понятие о напряжениях и деформациях

### 2.3.1. Тензор напряжений

Важной гипотезой, служащей для механического описания внутренних сил в деформируемом теле, является **принцип напряжений Коши и Эйлера**:

*В каждом поперечном сечении, мысленно проведенном внутри тела, имеет место взаимодействие сил такого же характера, как и распределенных по поверхности нагрузок.*

Представим себе тело, находящееся в состоянии равновесия под действием внешних сил  $P_1, P_2, \dots$  (рис. 2.2). Под действием внешних сил между частями тела возникают внутренние силы взаимодействия.

Вообразим, что тело разделено на две части  $A$  и  $B$  поперечным сечением  $m - m$ , проходящим через произвольную точку  $O$ . Любая из частей тела находится в равновесии под действием внешних и внутренних сил, распределенных по поперечному сечению  $m - m$  и представляющих действие одной части материала на другую. Величины таких сил обычно определяют их интенсивностью, т.е. величиной силы, отнесенной к единице площади, на которую они действуют.

Элемент поверхности  $\delta A$  с центром в точке  $O$  сечения  $m - m$  характеризуется единичным вектором нормали  $\mathbf{n}$ , направленным к  $B$ . Действие части  $A$  в точке  $O$  на часть  $B$  можно представить вектором силы  $\delta P$  и в общем случае вектором момента  $\delta M$ . Если мы теперь будем непрерывно уменьшать величину элементарной площадки, на которую действует результирующая сила, то предельное значение  $\delta P / \delta A = \sigma(A)$  даст нам вектор напряжений  $\sigma^n$ , действующий в поперечном сечении  $m - m$  в точке  $O$  или интенсивность силы. Предельное направление результирующей силы  $\delta P$  является направлением вектора напряжения в этой точке.

В общем случае направление результирующей силы  $\delta P$  не совпадает с направлением нормали  $\mathbf{n}$  к поверхности, на которую она действует, и вектор напряжений  $\sigma^n$  может быть разложен на три составляющих – нормальную к поверхности и две касательные.

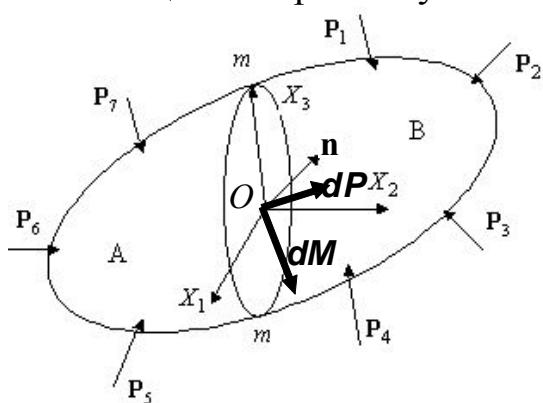


Рис. 2.2. К определению тензора напряжений

напряжений.

Бесконечное множество векторов напряжений не являются независимыми друг от друга. Они могут быть вычислены, если в точке  $O$

Очевидно, что через точку  $O$  можно провести бесконечное множество поверхностей (сечений) со своим направлением нормали и, следовательно, определить бесконечное множество векторов напряжений  $\sigma^n(O)$ . Иными словами, каждому направлению в пространстве в произвольной точке  $O$  можно поставить в соответствие свой вектор

известны векторы напряжений для трех взаимно ортогональных площадок, проходящих через эту точку -  $\sigma_1^n, \sigma_2^n, \sigma_3^n$ .

В свою очередь, каждый из векторов напряжений может быть разложен на три составляющих. Получающиеся 9 величин (по 3 для каждого вектора напряжений) и образуют тензор, называемый *тензором напряжений* и служащий для описания напряженного состояния в произвольной точке.

Наглядное изображение компонент тензора напряжений, действующих на гранях элемента кубической формы, показано на рис. 2.3.

Девять компонент тензора напряжений могут быть представлены матрицей

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}. \quad (2.25)$$

Первый индекс у компонент тензора соответствует номеру координатной поверхности, второй – направлению действия.

Величины  $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$  есть нормальные напряжения;  $\sigma_{12}, \sigma_{32}, \sigma_{13}, \dots$  - касательные, для которых часто используют иные обозначения -  $\tau_{11}, \tau_{22}, \tau_{33}, \dots$

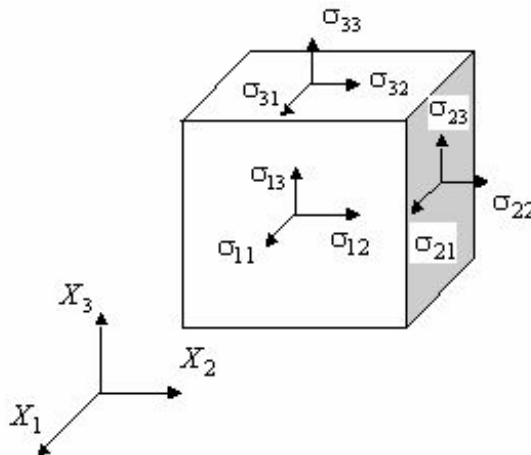


Рис. 2.3. К определению компонент тензора напряжений

### 2.3.2. Тензоры деформаций

С различными способами описания движения (подходами Лагранжа и Эйлера) связаны различные типы деформаций.

Для вектора перемещений  $\mathbf{u}$  (см. рис. 2.1) справедливо

$$\mathbf{u} = \mathbf{r} - \mathbf{R} \equiv \mathbf{x} - \mathbf{X}. \quad (2.25)$$

При Лагранжевом описании переменные  $X_i$  - независимые, и мы имеем

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \mathbf{r}(\mathbf{R}) - \mathbf{R} \quad (2.26)$$

и

$$x_i = x_i(X_1, X_2, X_3, t).$$



При Эйлеровом, когда независимы  $x_i$ , -

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \mathbf{r} - \mathbf{R}(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

и

$$X_i = X_i(x_1, x_2, x_3, t).$$

Расстояние между двумя бесконечно близкими точками пространства определяет так называемую метрику пространства. При Лагранжевом описании квадрат расстояния  $dS$  между двумя бесконечно близкими точками  $P$  и  $Q$  определяется выражением

$$(dS)^2 = dX_i dX_i = \delta_{mn} dX_m dX_n, \quad (2.28)$$

где  $\delta_{mn}$  - символ Кронекера,

$$\delta_{mn} = \begin{cases} 1, & m = n, \\ 0, & m \neq n. \end{cases}$$

При эйлеровом описании квадрат расстояния  $ds$  между двумя соответствующими точками  $P^*$  и  $Q^*$  будет

$$(ds)^2 = dx_i dx_i = \delta_{mn} dx_m dx_n. \quad (2.29)$$

В качестве меры деформации вводится разность квадратов

$$(ds)^2 - (dS)^2. \quad (2.30)$$

Эйлеровы переменные можем выразить через Лагранжевы

$$x_i = x_i(X_1, X_2, X_3) \text{ и } dx_i = \frac{\partial x_i}{\partial X_j} dX_j;$$

а Лагранжевы – через Эйлеровы

$$X_i = X_i(x_1, x_2, x_3) \text{ и } dX_i = \frac{\partial X_i}{\partial x_j} dx_j.$$

Следовательно,

$$(dS)^2 = \frac{\partial X_i}{\partial x_m} \frac{\partial X_i}{\partial x_n} dx_m dx_n, \quad (2.31)$$

$$(ds)^2 = \frac{\partial x_i}{\partial X_m} \frac{\partial x_i}{\partial X_n} dX_m dX_n. \quad (2.32)$$

Таким образом, при Лагранжевом описании из (2.30), (2.32) и (2.28) имеем

$$(ds)^2 - (dS)^2 = \left( \frac{\partial x_i}{\partial X_m} \frac{\partial x_i}{\partial X_n} - \delta_{mn} \right) dX_m dX_n = 2E_{mn} dX_m dX_n, \quad (2.33)$$

где

$$2E_{mn} = \frac{\partial x_i}{\partial X_m} \frac{\partial x_i}{\partial X_n} - \delta_{mn} = C_{mn} - \delta_{mn} - \quad (2.34)$$

тензор деформаций Лагранжа-Грина,  $C_{mn}$  - мера деформаций Грина.

Аналогично при Эйлеровом описании из (2.30), (2.31) и (2.29) находим

$$(ds)^2 - (dS)^2 = \left( \delta_{mn} - \frac{\partial X_i}{\partial x_m} \frac{\partial X_i}{\partial x_n} \right) dx_m dx_n = 2e_{mn} dx_m dx_n \quad (2.35)$$

где

$$2e_{mn} = \delta_{mn} - \frac{\partial X_i}{\partial x_m} \frac{\partial X_i}{\partial x_n} = \delta_{mn} - c_{mn} - \quad (2.36)$$

определяет тензор деформаций Эйлера-Альманзи,  $c_{mn}$  - мера деформаций Коши.

Тензоры  $E_{mn}$  и  $e_{mn}$  являются тензорами второго ранга. В теории деформаций показывается, что они симметричны. Компоненты этих тензоров можно выразить через перемещения (вернее, через производные от перемещений).

Так, при Лагранжевом описании из (2.26) имеем  $x_i = X_i + u_i$ . С учетом выражения

$$\frac{\partial x_i}{\partial X_j} = \frac{\partial X_i}{\partial X_j} + \frac{\partial u_i}{\partial X_j} = \delta_{ij} + \frac{\partial u_i}{\partial X_j}$$

из (2.33) находим

$$2E_{mn} = \left( \delta_{im} + \frac{\partial u_i}{\partial X_m} \right) \left( \delta_{in} + \frac{\partial u_i}{\partial X_n} \right) - \delta_{mn}$$

или

$$E_{mn} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_m}{\partial X_n} + \frac{\partial u_n}{\partial X_m} + \frac{\partial u_i}{\partial X_m} \frac{\partial u_i}{\partial X_n} \right). \quad (2.37)$$

Аналогично при Эйлеровом описании из (2.26) имеем  $X_i = x_i - u_i$  и из (2.36)

$$e_{mn} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_m}{\partial x_n} + \frac{\partial u_n}{\partial x_m} - \frac{\partial u_i}{\partial x_m} \frac{\partial u_i}{\partial x_n} \right). \quad (2.42)$$

Тензоры  $E_{mn}$  и  $e_{mn}$  называют тензорами деформаций Лагранжа и Эйлера (Грина и Альманзи).

Если ограничиться малыми деформациями и считать производные от перемещений малыми по сравнению с единицей, то тензоры конечных деформаций могут быть линейризованы. Тензоры деформаций Лагранжа и Эйлера в этом случае примут вид

$$E_{mn} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_m}{\partial X_n} + \frac{\partial u_n}{\partial X_m} \right) \text{ и } e_{mn} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_m}{\partial x_n} + \frac{\partial u_n}{\partial x_m} \right).$$

Кроме того, из предположений о малости перемещений следует, что  $X_i \approx x_i$  и различие между Лагранжевым и Эйлеровым описанием исчезает, т.е.  $E_{ij} = e_{ij} = \varepsilon_{ij}$ . Величины

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (2.43)$$

образуют *тензор малых деформаций Коши*:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}.$$

Большое преимущество линейной теории малых деформаций состоит в том, что ее аппарат существенно проще, что важно для практических приложений.

В нелинейной теории упругости с формально математической точки зрения более удобными оказываются тензоры  $C_{mn}$  (мера деформаций Грина) и  $c_{mn}$  (тензор Коши).

Малые деформации допускают простую геометрическую интерпретацию. Диагональные компоненты тензора деформаций описывают деформации типа удлинения – сжатия, недиагональные – изменение углов.

## 2.4. Общие уравнения баланса в интегральной и дифференциальной формах

Пусть полевая величина  $A$  (скаляр, вектор или тензор произвольного ранга) распределена в материале континуума, имеющего объем  $V$  и плотность  $\rho$ , т.е.

$$A = \int_V \rho a dV, \quad (2.44)$$

где  $a$  - плотность распределения величины  $A$  в рассматриваемом объеме.

Тогда полное изменение величины  $A$  в зависимости от времени

$$\dot{A} = \frac{d}{dt} \int_V \rho a dV \quad (2.45)$$

может быть вызвано, вообще говоря, двумя причинами (Дьярмати, Пригожин, Гуров):

- 1) потоком величины  $A$  внутрь объема  $V$  или из него через поверхность  $\Omega$ , ограничивающую этот объем;
- 2) уменьшением или увеличением величины  $A$  внутри объема, что связано с существованием во внутренних точках континуума источников или стоков величины  $A$ .

На основе этих положений и выводятся две различные эквивалентные формы уравнений баланса, соответствующие точкам зрения Эйлера и Лагранжа.

Пусть объем, для которого требуется выразить изменение величины  $A$ , покоится относительно внешней (Эйлеровой) системы координат. Тогда вместо уравнения (2.45) можем записать

$$\frac{d}{dt} \int_{V^0} \rho a dV^0 = \int_{V^0} \frac{\partial \rho a}{\partial t} dV^0,$$

где интегрирование проводится по элементам объема  $dV^0 = dx_1 dx_2 dx_3$ , не меняющим положение в системе координат  $x_1, x_2, x_3$ .

Определим *плотность потока величины  $A$*   $\mathbf{J}_a^0 = \rho a \mathbf{v}_a$  как количество величины  $A$ , проходящее через единицу площади поверхности в единицу времени, причем положение поверхности фиксирова-

но во внешней системе координат, а локальная плотность потока  $\mathbf{J}_a^0 = \rho a \mathbf{v}_a$  направлена по нормали к ней. Обозначая плотность внутреннего источника (или стока)  $A$  через  $\sigma_a$ , на основе положений 1 и 2 находим интегральную (глобальную) форму уравнений баланса локального типа для произвольной величины  $A$

$$\int_{V^0} \frac{\partial \rho a}{\partial t} dV^0 = - \oint_{\Omega^0} \mathbf{J}_a^0 d\Omega^0 + \int_{V^0} \sigma_a dV^0, \quad (2.46)$$

где  $d\Omega^0 = d\Omega^0 \mathbf{n}$  - векторный элемент поверхности.

*Вообще говоря, справедливость (2.46) ни для одной величины нельзя проверить непосредственно. Лишь в некоторых случаях следствия этого уравнения можно сравнить с экспериментальными данными.*

Уравнение баланса в дифференциальной форме найдем, преобразуя поверхностный интеграл в (2.46) в объемный с помощью теоремы Гаусса-Остроградского

$$\oint_{\Omega^0} \mathbf{J}_a^0 \cdot d\Omega^0 = \int_{V^0} \nabla \cdot \mathbf{J}_a^0 dV^0,$$

где  $\nabla \cdot \mathbf{J}_a^0 \equiv \text{div } \mathbf{J}_a^0$ .

В результате имеем

$$\int_{V^0} \left( \frac{\partial \rho a}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_a^0 - \sigma_a \right) dV^0 = 0. \quad (2.47)$$

Поскольку это уравнение справедливо для любого объема, покоящегося относительно Эйлеровой системы координат, то найдем

$$\frac{\partial \rho a}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_a^0 = \sigma_a. \quad (2.48)$$

Уравнение (2.48) есть *локальная форма* дифференциального уравнения баланса произвольной величины  $A$  с плотностью распределения  $a$ .

Общие формы *субстанциональных* уравнений баланса, опирающиеся на материальное описание, получаются, если выбранный элемент объема движется со скоростью  $\mathbf{v}$  относительно системы коор-

динат  $x_1, x_2, x_3$ , фиксированной в пространстве. Субстанциональная плотность потока произвольной величины  $A$  определяется соотношением

$$\mathbf{J}_a = \mathbf{J}_a^0 - \rho a \mathbf{v} = \rho a (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}). \quad (2.49)$$

При  $a=1$  величина  $\mathbf{J}_a^0$  равна плотности потока массы, и субстанциональный поток (2.49) обращается в нуль:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}^0 - \rho \mathbf{v} \equiv 0.$$

При материальном описании элемент объема  $dV$  все время заполнен одним и тем же элементом массы  $dM = \rho dV$ . Следовательно, при движении величина  $dM$  остается неизменной во времени, и можно записать

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho a dV = \int_V \rho \dot{a} dV,$$

поскольку субстанциональное дифференцирование по времени действует только на величину  $a$ . В этом выражении интегрирование следует проводить по объему  $V$ , движущемуся вместе с континуумом.

Аналогично предыдущему, получим интегральную или глобальную форму субстанционального уравнения баланса

$$\int_V \rho \dot{a} dV = - \oint_{\Omega} \mathbf{J}_a \cdot d\Omega + \int_V \sigma_a dV, \quad (2.50)$$

откуда следует дифференциальная форма субстанционального уравнения баланса

$$\rho \dot{a} + \nabla \cdot \mathbf{J}_a = \sigma_a. \quad (2.51)$$

Без труда можно найти связь между субстанциональным и локальным изменением этой величины  $a$

$$\rho \dot{a} = \frac{\partial \rho a}{\partial t} + \nabla \cdot \rho a \mathbf{v}. \quad (2.52)$$

Подобное соотношение встретится далее неоднократно.

## 2.5. Основные дифференциальные уравнения механики сплошных сред

### 2.5.1. Уравнение неразрывности

Продифференцируем по времени полную массу

$$M = \int_V \rho dV .$$

Получаем:

$$\frac{dM}{dt} = \int_V \left( \frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} \right) dV .$$

Так как масса сохраняется, а объем – произвольный, то

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 . \quad (2.53)$$

Полная производная по времени складывается из двух частей:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dt} \equiv \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \rho}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + V_i \frac{\partial \rho}{\partial x_i}$$

или

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho .$$

Следовательно,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0 . \quad (2.54)$$

Уравнения неразрывности в субстанциональной форме (2.53) и в локальной форме (2.54) получаются из общих уравнений баланса, если принять

$$a = 1, \quad \sigma_a \equiv 0, \quad \mathbf{J}_a^0 = \mathbf{J}^0 = \rho \mathbf{v}$$

В этом случае под величиной  $A$  понимается масса континуума.

Оба уравнения эквивалентны.

Получить одно уравнение из другого можно, используя операторное уравнение (2.9). Действительно,

$$\dot{\rho} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} \equiv \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} \equiv \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} .$$

Уравнения (2.53) и (2.54) есть законы сохранения.

В целом, можно утверждать, что величина  $A$  сохраняется, если выполняются соотношения

$$\frac{\partial \rho a}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_a^0 = 0, \quad \rho \frac{da}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_a = 0, \quad \sigma_a = 0.$$

При формулировке уравнений баланса источник величины  $A$  разбивают на внутренний и внешний

$$\sigma_a = \sigma_a^i + \sigma_a^e.$$

Величина  $\sigma_a^i$  определяется неоднородностями (источниками), существующими внутри системы.

*Необратимые процессы всегда относятся к внутренним источникам.*

### 2.5.2. Уравнения баланса компонентов

Пусть  $A = M_k$ . Принимая  $a = \rho_k / \rho$ ,  $\mathbf{J}_a^0 = \mathbf{J}_k^0$ ,  $\sigma_a = \omega_k$  и используя определения локальных плотностей потока массы компонентов (2.14), приходим к локальным уравнениям баланса для  $n$  компонентов,  $k = 1, 2, \dots, n$ ,

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k^0 = \omega_k, \quad (2.55)$$

где поток  $\mathbf{J}_k^0$  включает в себя диффузионный поток компонента  $k$  и конвективный поток

$$\mathbf{J}_k^0 = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) + \rho_k \mathbf{v} \equiv \rho_k \mathbf{w} + \rho_k \mathbf{v} = \mathbf{J}_k + \rho_k \mathbf{v}.$$

Субстанциональные уравнения баланса массы для компонентов имеют вид

$$\frac{d\rho_k}{dt} + \rho_k \nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \omega_k, \quad (2.56)$$

$$k = 1, 2, \dots, n$$

и получаются из общих уравнений баланса с использованием определений и операторного уравнения. Покажем это.

Так как

$$\frac{d\rho_k}{dt} = \frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho_k,$$

то, выражая отсюда частную производную  $\partial \rho_k / \partial t$ , подставляя ее в уравнение (2.55) и учитывая определение (2.20), найдем



$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k^0 &= \dot{\rho}_k - \mathbf{v} \cdot \nabla \rho_k + \nabla \cdot \rho_k \mathbf{v}_k \equiv \dot{\rho}_k - \underbrace{\mathbf{v} \cdot \nabla \rho_k} + \nabla \cdot \rho_k \mathbf{v}_k - \underbrace{\rho_k \nabla \cdot \mathbf{v}} + \rho_k \nabla \cdot \mathbf{v} = \\ &= \dot{\rho}_k + \rho_k \nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot (\rho_k \mathbf{v}_k - \rho_k \mathbf{v}) \equiv \dot{\rho}_k + \rho_k \nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot (\rho_k \mathbf{w}_k) \equiv \dot{\rho}_k + \rho_k \nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k, \end{aligned}$$

откуда и следуют уравнения (2.56).

Разберемся с тем, что представляют собой суммарные источники и стоки компонентов  $\omega_k$ .

Если в системе протекает  $r$  химических реакций, то количество  $k$ -го вещества, образующегося в единице объема за единицу времени, есть

$$\omega_k = \sum_{i=1}^r \nu_{ki} m_k \Phi_i, \quad (2.57)$$

где  $\nu_{ki}$  - стехиометрический коэффициент компонента  $k$  в реакции  $i$ ;  $m_k$  - молярная масса  $k$ -го компонента;  $\Phi_i$  - скорость  $i$ -й реакции. Для каждой реакции справедливо стехиометрическое соотношение

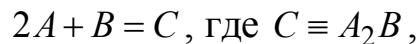
$$\sum_{k=1}^n (\nu_{ki} m_k) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, r. \quad (2.58)$$

По определению, стехиометрические коэффициенты считаются положительными (для каждой данной реакции), если они относятся к продуктам, и отрицательными, если они относятся к реагентам.

Если компонент участвует только в одной реакции, то вместо (2.57), (2.58) найдем

$$\omega_k = \nu_k m_k \Phi, \quad \sum_{k=1}^n \nu_k m_k = 0. \quad (2.59)$$

Например, для единственной реакции



имеем

$$\nu_A = -2; \quad \nu_B = -1; \quad \nu_C = 1.$$

Просуммируем все уравнения баланса (2.55). Имеем

$$\sum_{k=1}^n \left( \frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k^0 \right) = \sum_{k=1}^n \omega_k ;$$

$$\sum_{k=1}^n \omega_k = \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^r v_{ik} m_k \Phi_i = \sum_{i=1}^r \Phi_i \sum_{k=1}^n v_{ik} m_k \equiv 0 ;$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{k=1}^n \rho_k + \nabla \cdot \sum_{k=1}^n (\mathbf{J}_k + \rho_k \mathbf{v}) \equiv 0 .$$

Так как  $\sum_{k=1}^n \rho_k = \rho$ ;  $\mathbf{J}_k^0 = \mathbf{J}_k + \rho_k \mathbf{v}$  и  $\sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k = 0$ , то сумма уравнений (2.55) эквивалентна уравнению неразрывности (2.54).

Аналогично, суммируя по всем  $k$  уравнения (2.56) и учитывая баланс масс (2.15) и баланс потоков (2.23), найдем уравнение (2.53).

Уравнения баланса для компонентов часто удобно записывать через массовые доли

$$\rho \frac{dC_k}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k \equiv \rho \dot{C}_k + \nabla \cdot (\rho C_k \mathbf{w}_k) = \omega_k , \quad (2.60)$$

что легко получается из определений и уравнения (2.54).

Действительно, имеем

$$\dot{\rho}_k = \frac{d\rho_k}{dt} = \frac{d(C_k \rho)}{dt} = C_k \frac{d\rho}{dt} + \rho \frac{dC_k}{dt} = C_k \dot{\rho} + \rho \dot{C}_k .$$

Подставляя это равенство в (2.56), найдем

$$C_k \dot{\rho} + \rho \dot{C}_k + C_k \rho \nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \rho \dot{C}_k + C_k (\dot{\rho} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v}) + \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \omega_k$$

или

$$\rho \dot{C}_k + \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \omega_k ,$$

что и требовалось получить.

Подчеркнем, что уравнение неразрывности есть следствие закона сохранения массы, но закона сохранения индивидуального компонента не существует: *компоненты в системе с химической реакцией не сохраняются!*

### 2.5.3. Уравнение баланса импульса

Уравнение движения, принадлежащее Коши, совпадает с законом сохранения импульса в субстанциональной форме

$$\rho \dot{\mathbf{v}} \equiv \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \rho \mathbf{F} + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (2.61)$$

где  $\dot{\mathbf{v}}$  - ускорение центра масс локального неподвижного объема,  $\mathbf{F}$  - вектор внешней силы, действующий на единицу массы. В этом случае  $\mathbf{v}$  представляет собой удельный импульс. Уравнение (2.61) справедливо для любого континуума. Если вид тензора напряжений известен, то это уравнение можно использовать для построения различных моделей деформируемых тел (упругих, пластических и др.), гидродинамических моделей (идеальные и вязкие жидкости и газы, турбулентные течения) и, кроме того, различных моделей электромагнитных полей. Физический смысл этого уравнения соответствует закону сохранения импульса, который наиболее привычен в механике. В термодинамике чаще используется иная (альтернативная) форма уравнения движения, когда вводится тензор давления, равный тензору напряжений, взятому с обратным знаком. В проекциях на оси декартовой системы координат имеем

$$\rho \frac{dV_i}{dt} = \rho F_i + \nabla_j \sigma_{ij}, \quad i, j = 1, 2, 3.$$

Субстанциональное уравнение баланса импульса (2.61) легко преобразуется в локальную форму

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (-\boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{v} \mathbf{v}) = \rho \mathbf{F} \quad (2.62)$$

с использованием уравнения неразрывности.

В проекциях на оси координат

$$\frac{\partial(\rho V_i)}{\partial t} + \nabla_j (-\sigma_{ij} + \rho V_i V_j) = \rho F_i, \quad i, j = 1, 2, 3.$$

Нетрудно заключить, что субстанциональная плотность потока импульса (тензорная величина) равна тензору напряжений с обратным знаком  $\mathbf{J}_{imp} = -\boldsymbol{\sigma}$ , а локальная плотность потока импульса есть

$$\mathbf{J}_{imp}^0 = -\boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{v} \mathbf{v}.$$

Источник импульса связан только с наличием внешних сил

$$\sigma_{imp} \equiv \sigma_{imp}^e = \rho \mathbf{F}.$$

В случае многокомпонентного континуума уравнения баланса импульса, аналогичные (2.61), можно записать для каждого компонента среды

$$\rho_k \frac{d^{(k)} \mathbf{v}_k}{dt} - \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_k = \rho_k \mathbf{F}_k + \rho_k \mathbf{F}_k^*, \quad (2.63)$$

где производная от скорости компонента есть субстанциональная производная по времени, относящаяся к  $k$ -му компоненту среды,  $\boldsymbol{\sigma}_k$  - есть тензор напряжения  $k$ -го континуума,  $\mathbf{F}_k$  - внешняя сила, действующая на единицу массы  $k$ -го континуума, а  $\mathbf{F}_k^*$  - внутренняя сила, появляющаяся из-за наличия других компонентов (эту силу можно считать результирующей короткодействующих молекулярных сил). Внутренним силам соответствуют «внутренние» источники импульса.

Используя выписанные соотношения, можно показать, что уравнение баланса импульса (2.61)

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k$$

будет справедливо для всего многокомпонентного континуума при выполнении следующих условий

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= \rho^{-1} \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k = \sum_{k=1}^n C_k \mathbf{F}_k, \\ \boldsymbol{\sigma} &= \sum_{k=1}^n (-\boldsymbol{\sigma}_k + \rho_k \mathbf{w}_k \mathbf{w}_k), \\ \sum_{k=1}^n (\rho_k \mathbf{F}_k^* + \omega_k \mathbf{v}_k) &= 0. \end{aligned} \quad (2.64)$$

Действительно, для каждого компонента среды имеет место субстанциональная производная (2.24)

$$\frac{d^{(k)} A}{dt} = \left( \frac{\partial A}{\partial t} \right)_{\mathbf{r}} + \mathbf{v}_k \cdot \nabla A.$$

Напомним, что  $d^{(k)}/dt$  - субстанциональный дифференциальный оператор, относящийся к  $k$ -му компоненту, а  $\mathbf{v}_k \cdot \nabla A$  есть мера изменения полевой величины  $A$  вследствие конвекции  $k$ -го компонента со скоростью  $\mathbf{v}_k$ . Вычитая это равенство из равенства (2.8)

$$\frac{dA}{dt} = \left( \frac{\partial A}{\partial t} \right)_{\mathbf{r}} + \mathbf{v} \cdot \nabla A,$$

найдем

$$\frac{dA}{dt} - \frac{d^{(k)}A}{dt} = \mathbf{w}_k \cdot \nabla A.$$

Если  $A = V_{k,\alpha}$ ,  $\alpha = 1, 2, 3$ , то из последнего соотношения имеем

$$\frac{d^{(k)}\mathbf{v}_k}{dt} = \dot{\mathbf{v}}_k + (\mathbf{w}_k \cdot \nabla)\mathbf{v}_k, \quad k = 1, 2, \dots, n.$$

Тогда уравнение (2.63) можно переписать в виде

$$\rho_k \dot{\mathbf{v}}_k + (\rho_k \mathbf{w}_k \cdot \nabla)\mathbf{v}_k - \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_k = \rho_k \mathbf{F}_k + \rho_k \mathbf{F}_k^*.$$

Так как  $\rho_k \mathbf{w}_k = \mathbf{J}_k$  и

$$\nabla \cdot (\mathbf{J}_k \mathbf{v}_k) = \mathbf{v}_k (\nabla \cdot \mathbf{J}_k) + (\mathbf{J}_k \cdot \nabla)\mathbf{v}_k,$$

то уравнение движения преобразуется к виду

$$\rho_k \dot{\mathbf{v}}_k + \nabla \cdot (-\boldsymbol{\sigma}_k + \mathbf{v}_k \mathbf{J}_k) = \rho_k \mathbf{F}_k + \rho_k \mathbf{F}_k^* + \mathbf{v}_k (\nabla \cdot \mathbf{J}_k).$$

Суммируя полученные уравнения по всем  $k$  и используя равенство

$$\sum_{k=1}^n \rho_k \dot{\mathbf{v}}_k = \rho \dot{\mathbf{v}} + \dot{\rho} \mathbf{v} - \sum_{k=1}^n \dot{\rho}_k \mathbf{v}_k,$$

следующее из (2.19), найдем

$$\begin{aligned} & \rho \dot{\mathbf{v}} + \dot{\rho} \mathbf{v} - \sum_{k=1}^n \dot{\rho}_k \mathbf{v}_k + \nabla \cdot \sum_{k=1}^n (-\boldsymbol{\sigma}_k + \mathbf{v}_k \mathbf{J}_k) = \\ & = \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k + \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k^* + \sum_{k=1}^n \mathbf{v}_k (\nabla \cdot \mathbf{J}_k). \end{aligned}$$

Теперь воспользуемся субстанциональными уравнениями баланса массы для плотности континуума  $\rho$  (2.53) и парциальной плотности  $k$ -го компонента  $\rho_k$  (2.56), откуда следует

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v} \quad \text{и} \quad \frac{d\rho_k}{dt} = \omega_k - \rho_k \nabla \cdot \mathbf{v} - \nabla \cdot \mathbf{J}_k,$$

(подставляем в подчеркнутые слагаемые) и соотношениями (определениями)

$$\begin{aligned} \mathbf{w}_k &= \mathbf{v}_k - \mathbf{v}; \quad \mathbf{J}_k = \rho_k \mathbf{w}_k = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}); \\ \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k &= \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{w}_k = \sum_{k=1}^n \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) = 0; \\ \rho \dot{\mathbf{v}} - \underline{(\rho \nabla \cdot \mathbf{v})} \mathbf{v} - \left( \sum_{k=1}^n \left( \omega_k - \underline{\rho_k \nabla \cdot \mathbf{v}} - \nabla \cdot \mathbf{J}_k \right) \mathbf{v}_k \right) + \nabla \cdot \sum_{k=1}^n (-\boldsymbol{\sigma}_k + \mathbf{v}_k \mathbf{J}_k) &= \\ &= \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k + \underbrace{\sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k^* + \sum_{k=1}^n \mathbf{v}_k (\nabla \cdot \mathbf{J}_k)}_{=0}; \end{aligned}$$

(подчеркнутые слагаемые взаимно уничтожаются):

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \mathbf{v}_k &= \sum_{k=1}^n \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) \mathbf{v}_k = \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{w}_k \mathbf{v}_k \equiv \\ &\equiv \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{w}_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) + \underbrace{\sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{w}_k \mathbf{v}}_{=0} \equiv \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{w}_k \mathbf{w}_k. \end{aligned}$$

Следовательно, окончательно имеем

$$\rho \dot{\mathbf{v}} + \nabla \cdot \left[ \sum_{k=1}^n (-\boldsymbol{\sigma}_k + \rho_k \mathbf{w}_k \mathbf{w}_k) \right] = \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k + \sum_{k=1}^n (\rho_k \mathbf{F}_k^* + \omega_k \mathbf{v}_k),$$

что совпадает с (2.61) при условиях (2.64).

## 2.5.4. Уравнение баланса момента импульса

Уравнение баланса момента количества движения также может быть представлено в двух различных формах. Прежде чем переходить к описанию очередного уравнения, сделаем некоторые пояснения.

Любой тензор, в том числе и тензор напряжений, можно разложить на шаровую и девиаторную части, т.е. представить в виде

$$\boldsymbol{\sigma} = -p_h \boldsymbol{\delta} + \mathbf{S} \equiv \boldsymbol{\sigma}^0 + \mathbf{S}, \quad (2.65)$$

где  $\boldsymbol{\delta}$  - единичный тензор,

$$\boldsymbol{\delta} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$

$\boldsymbol{\sigma}^0$  - шаровая часть тензора напряжений,  
 $p_h = -\frac{1}{3} \sigma_{kk} = -\frac{1}{3} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$  - скаляр, определяющий гидростатическое давление;  $\mathbf{S}$  - девиатор тензора напряжений с компонентами  
 $S_{ij} = \sigma_{ij} - \frac{1}{3} \sigma_{kk} \delta_{ij}$ .

В свою очередь, девиатор (и, вообще, любой тензор) может быть представлен в виде суммы симметричной и антисимметричной частей

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}^s + \mathbf{S}^a, \quad (2.66)$$

где компоненты симметричной части тензора определяются равенствами

$$S^s_{ij} = \frac{1}{2} (S_{ij} + S_{ji}); \quad S^s_{ij} = S^s_{ji}; \quad i, j = 1, 2, 3, \quad (2.67)$$

а компоненты антисимметричного тензора – равенствами

$$S^a_{ij} = \frac{1}{2} (S_{ij} - S_{ji}); \quad S^a_{ij} = -S^a_{ji}; \quad i, j = 1, 2, 3. \quad (2.68)$$

Антисимметричный тензор имеет вид

$$\mathbf{S}^a = \begin{bmatrix} 0 & -S_3^a & S_2^a \\ S_3^a & 0 & -S_1^a \\ -S_2^a & S_1^a & 0 \end{bmatrix},$$

где

$$S_1^a = \frac{S_{23}^a - S_{32}^a}{2}; \quad S_2^a = \frac{S_{31}^a - S_{13}^a}{2}; \quad S_3^a = \frac{S_{12}^a - S_{21}^a}{2}. \quad (2.69)$$

Этот тензор эквивалентен так называемому *аксиальному вектору* с компонентами

$$S_1^a, \quad S_2^a, \quad S_3^a.$$

Механический момент количества движения относительно Эйлеровой системы координат определим следующим образом:

$$\mathbf{M}^e = \mathbf{r} \times \mathbf{v}.$$

Пусть  $\mathbf{F} = 0$ .

Умножим уравнение движения на вектор  $\mathbf{r}$  слева:

$$\rho \frac{d\mathbf{M}}{dt} \equiv \rho \dot{\mathbf{M}} = \mathbf{r} \times \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}.$$

В соответствии с правилами тензорного исчисления,

$$\mathbf{r} \times \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} = \nabla \cdot (\mathbf{r} \times \boldsymbol{\sigma}) + \boldsymbol{\sigma}^T - \boldsymbol{\sigma} \quad (2.70)$$

или

$$x_i \frac{\partial \sigma_{jk}}{\partial x_j} - x_k \frac{\partial \sigma_{ji}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} (x_i \sigma_{jk} - x_k \sigma_{ji}) + \sigma_{ki} - \sigma_{ik},$$

где суммирование идет по  $j, k$ .

Если тензор напряжений симметричен, то

$$\boldsymbol{\sigma}^T - \boldsymbol{\sigma} = 0.$$

где  $\boldsymbol{\sigma}^T$  - транспонированный тензор  $\boldsymbol{\sigma}$ .

Если  $\boldsymbol{\sigma}$  - несимметричен, то

$$\boldsymbol{\sigma}^T - \boldsymbol{\sigma} = 2\mathbf{S}^a. \quad (2.71)$$



В результате уравнение баланса момента количества движения *при отсутствии внешних сил* в субстанциональной форме принимает вид

$$\rho \frac{d\mathbf{M}^e}{dt} \equiv \rho \dot{\mathbf{M}}^e = -\nabla \cdot (-\mathbf{r} \times \boldsymbol{\sigma}) + 2\mathbf{S}^a. \quad (2.72)$$

В (2.72) вектор  $\mathbf{J}_M = -\mathbf{r} \times \boldsymbol{\sigma}$  есть субстанциональная плотность механического момента количества движения, а  $\sigma_M^i = 2\mathbf{S}^a$  - внутренний источник импульса. Локальную плотность момента количества движения введем по формуле

$$\mathbf{J}_M^0 = -\mathbf{r} \times \boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{M}^e \mathbf{v},$$

где  $\rho \mathbf{M}^e \mathbf{v}$  - плотность конвективного потока момента количества движения. Тогда из (2.72) придем к локальной форме уравнения баланса механического момента количества движения

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{M}^e)}{\partial t} + \nabla \cdot (-\mathbf{r} \times \boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{M}^e \mathbf{v}) = 2\mathbf{S}^a. \quad (2.73)$$

*Очевидно, что плотность источника момента количества движения равна нулю тогда и только тогда, когда тензор напряжений является симметричным, т.е. имеет место закон сохранения внутреннего момента количества движения*

$$\boldsymbol{\sigma}^T = \boldsymbol{\sigma}.$$

*В общем случае механический момент количества движения не сохраняется.*

Уравнения баланса внутреннего, внешнего и полного моментов количества движения (разделение на которые неоднозначно) записываются аналогичным образом.

### 2.5.5. Уравнение баланса заряда

Электрический заряд всегда связан с частицей, имеющей массу. Пусть  $e_k$  - удельный заряд  $k$ -го континуума. Тогда полный заряд есть

$$e = \frac{1}{\rho} \sum_{k=1}^n \rho_k e_k = \sum_{k=1}^n C_k e_k. \quad (2.74)$$

Для всех незаряженных компонентов  $e_k = 0$ .

Определим плотность тока

$$\begin{aligned} \mathbf{I} &= \sum_{k=1}^n \rho_k e_k \mathbf{v}_k = \sum_{k=1}^n \rho_k e_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v} + \mathbf{v}) = \\ &= \sum_{k=1}^n [\rho_k e_k \mathbf{v} + \rho_k e_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v})] = \rho e \mathbf{v} + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k e_k. \end{aligned} \quad (2.75)$$

Первое слагаемое в правой части есть плотность конвективного электрического тока

$$\rho e \mathbf{v},$$

а второе – плотность тока проводимости

$$\mathbf{i} = \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k e_k. \quad (2.76)$$

Домножим уравнения баланса

$$\rho \frac{dC_k}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \omega_k$$

на заряды  $e_k$  и просуммируем по всем  $k$ , учитывая (2.57):

$$\rho \frac{de}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{i} = \sum_{k=1}^n e_k \sum_{i=1}^r v_{ki} m_k \Phi_i \equiv \sum_{i=1}^r \Phi_i \sum_{k=1}^n (v_{ki} m_k e_k). \quad (2.77)$$

Заряд сохраняется, если

$$\sum_{k=1}^n (v_{ki} m_k e_k) = 0.$$

В этом случае приходим к уравнению сохранения заряда

$$\frac{\partial \rho e}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{I} = 0. \quad (2.78)$$

Уравнения баланса заряда имеют особое значение в термо- и электродинамике, в электрохимии и физике плазмы.

## 2.5.6. Уравнение баланса энергии

Полная энергия системы включает в себя кинетическую (макроскопическую) энергию, потенциальную (соответствующую внешним силам) и внутреннюю

$$E = E_{kin} + \Phi + U .$$

Полная энергия удовлетворяет уравнению баланса без источников, что есть отражение закона сохранения энергии (Дьярмати):

$$\frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_\varepsilon^0 = 0 , \quad (2.79)$$

где  $\varepsilon$  - плотность полной энергии  $E$ ,  $\mathbf{J}_\varepsilon^0$  - локальная плотность потока полной энергии.

Отдельные части полной энергии закону сохранения не удовлетворяют, и для них можно записать уравнения баланса с соответствующими источниками.

Уравнение баланса трансляционной кинетической энергии получим, умножая уравнения баланса импульса

$$\rho \frac{dV_i}{dt} = \rho F_i + \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}$$

скалярно на скорость движения центра масс и используя тождество

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (\sigma_{ij} V_j) = V_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_i} + \sigma_{ij} \frac{\partial V_j}{\partial x_i} . \quad (2.80)$$

Результат имеет вид:

$$\rho \frac{d\varepsilon_t}{dt} + \nabla \cdot (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}) = \boldsymbol{\sigma}^T \cdot \nabla \mathbf{v} + \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v} , \quad (2.81)$$

где

$$\varepsilon_t \equiv \frac{1}{2} \mathbf{v}^2 -$$

удельная кинетическая трансляционная энергия центра масс;

$$\mathbf{J}_{\varepsilon t} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v} -$$

субстанциональная плотность потока трансляционной кинетической энергии.

Локальная форма этого уравнения баланса получается аналогично:

$$\frac{\partial \rho \varepsilon_t}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{J}_{\varepsilon t} + \rho \varepsilon_t \mathbf{v}) = \boldsymbol{\sigma}^T \cdot \nabla \mathbf{v} + \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v}. \quad (2.82)$$

Локальная плотность потока трансляционной кинетической энергии есть

$$\mathbf{J}_{\varepsilon t}^0 = \mathbf{J}_{\varepsilon t} + \rho \varepsilon_t \mathbf{v}.$$

Источник кинетической энергии включает внутреннюю и внешнюю части

$$\sigma_{\varepsilon} = \boldsymbol{\sigma}^T \cdot \nabla \mathbf{v} + \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v}.$$

Внутренний источник возникает за счет взаимного превращения кинетической энергии трансляционного движения и кинетической энергии внутреннего вращения.

Полная удельная кинетическая энергия есть:

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_r = \frac{1}{2} \mathbf{v}^2 + \frac{1}{2} \theta \boldsymbol{\omega}^2,$$

где

$$\varepsilon_r = \frac{1}{2} \theta \boldsymbol{\omega}^2 -$$

макроскопическая удельная кинетическая энергия внутреннего вращения,  $\theta$  - макроскопическое среднее внутренних моментов инерции частиц, образующих единицу массы континуума (т.е. внутренний момент определяется отнесенными к единице массы моментами количества движения атомов и молекул, а также электронными и ядерными спинами).

Уравнение баланса полной кинетической энергии имеет вид

$$\rho \frac{d\varepsilon_{kin}}{dt} + \nabla \cdot (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{v}) = \sigma_{\varepsilon}^i + \sigma_{\varepsilon}^e, \quad (2.83)$$

где

$$\sigma_{\varepsilon}^i = -2\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{S}^a.$$

Потенциальная энергия связана с внешними полями. Источник потенциальной энергии для многокомпонентного континуума соответствует работе в единицу времени на единицу объема, совершае-

мой силой  $\mathbf{F}_k$ , которая действует на компоненту с номером  $k$  в направлении скорости  $\mathbf{v}_k$ .

В частном случае, когда внешние поля являются консервативными, т.е. можно ввести потенциал внешних сил, обладающий свойством аддитивности:

$$\mathbf{F} = -\nabla\varphi, \quad \mathbf{F} = \sum_{k=1}^n \mathbf{F}_k C_k, \quad \mathbf{F}_k = -\nabla\varphi_k, \quad \frac{\partial\varphi_k}{\partial t} = 0, \quad \varphi = \sum_{k=1}^n \varphi_k C_k,$$

уравнение баланса потенциальной энергии получается после умножения уравнений баланса компонентов на  $\varphi_k$  и суммирования по всем  $k$ .

Действительно,

$$\sum_{k=1}^n \varphi_k \left( \rho \frac{dC_k}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k \right) = \sum_{k=1}^n \varphi_k \omega_k$$

ИЛИ

$$\sum_{k=1}^n \rho \left( \frac{d\varphi_k C_k}{dt} - C_k \frac{d\varphi_k}{dt} \right) + \sum_{k=1}^n \varphi_k \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^r \varphi_k m_k v_{ki} \Phi_i,$$

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^n \rho \left( \frac{\partial\varphi_k C_k}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla (\varphi_k C_k) - C_k \frac{\partial\varphi_k}{\partial t} - \mathbf{v} C_k \nabla \varphi_k \right) + \sum_{k=1}^n \varphi_k \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \\ = \sum_{i=1}^r \Phi_i \left( \sum_{k=1}^n \varphi_k m_k v_{ki} \right), \end{aligned}$$

ИЛИ

$$\begin{aligned} \rho \left( \frac{\partial\varphi}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla \varphi \right) - \sum_{k=1}^n \rho v C_k \nabla \varphi_k + \sum_{k=1}^n \varphi_k \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \\ = \sum_{i=1}^r \Phi_i \left( \sum_{k=1}^n \varphi_k m_k v_{ki} \right). \end{aligned} \tag{2.84}$$

Далее учтем равенства:

$$\rho C_k = \rho_k; \quad \varphi_k \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \nabla \cdot \varphi_k \mathbf{J}_k - \mathbf{J}_k \nabla \varphi_k = \nabla \cdot \varphi_k \mathbf{J}_k + \mathbf{J}_k \mathbf{F}_k$$

и прибавим к уравнению (2.84) уравнение неразрывности, умноженное на  $\varphi$ :

$$\begin{aligned} & \rho \left( \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla \varphi \right) + \varphi \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla \rho \right) + \sum_{k=1}^n \mathbf{v} \rho_k \mathbf{F}_k + \\ & + \sum_{k=1}^n (\nabla \cdot \mathbf{J}_k \varphi_k - \mathbf{J}_k \nabla \varphi_k) = \sum_{i=1}^r \Phi_i \left( \sum_{k=1}^n \varphi_k m_k v_{ki} \right) \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \rho \varphi}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \sum_{k=1}^n \varphi_k \mathbf{J}_k + \rho \varphi \mathbf{v} \right) = \\ & = - \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v} - \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k + \sum_{i=1}^r \Phi_i \left( \sum_{k=1}^n \varphi_k m_k v_{ki} \right). \end{aligned} \quad (2.85)$$

Последнее слагаемое равно нулю, если

$$\sum_{k=1}^n \varphi_k m_k v_{ki} = 0.$$

Если поле – гравитационное, это равенство обеспечивается сохранением массы; если – электрическое, то сохранением заряда.

Уравнение баланса внутренней энергии мы получим, вычитая из уравнения баланса полной энергии уравнения баланса других видов энергии. В сокращенной записи уравнение баланса внутренней энергии в локальной и субстанциональной формах имеет вид

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_u^0 + \sum_{k=1}^n \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{J}_k + \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{v}, \quad (2.86)$$

$$\rho \dot{u} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T + \sum_{k=1}^n \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{J}_k + \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{v}, \quad (2.87)$$

где  $\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{v}$  - двойное скалярное произведение тензора напряжений и тензора градиента скорости (в индексной записи  $\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{v} = \sigma_{ik} \nabla_k V_i$ ),

$\mathbf{J}_u^0 = \mathbf{J}_T + \rho u \mathbf{v}$  - локальная плотность потока внутренней энергии,  $\mathbf{J}_T$  - кондуктивная часть плотности потока внутренней энергии или поток тепла. Последнее слагаемое в уравнениях может быть представлено в форме

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{v} \equiv -p_h \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{S} \cdot \nabla \mathbf{v}. \quad (2.88)$$

*В термодинамических уравнениях содержится именно внутренняя энергия.*

Уравнение баланса внутренней энергии представляет собой первый закон термодинамики в локальной форме (1.28)

$$\delta q_T = du + \delta w.$$

Чтобы это продемонстрировать, воспользуемся уравнением неразрывности (2.53) и уравнением баланса потока тепла

$$\rho \dot{q}_T + \nabla \cdot \mathbf{J}_T = 0, \quad (2.89)$$

где  $dq_T = q_T dt$  - количество тепла, переданное единице массы.

По определению,  $\gamma = \rho^{-1}$  - удельный объем. Следовательно,

$$\dot{\rho} = -\frac{\dot{\gamma}}{\gamma^2} = -\rho^2 \dot{\gamma}, \quad (2.90)$$

и уравнение неразрывности принимает вид

$$\rho \dot{\gamma} - \nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (2.91)$$

Выразим из уравнения (2.89) и (2.91) дивергенцию потока тепла и дивергенцию вектора скорости и подставим в уравнение баланса энергии (2.87), где учтем (2.88). В результате простых преобразований найдем

$$\dot{u} = \dot{q}_T - p_h \dot{\gamma} + \gamma \mathbf{S} \cdot \nabla \mathbf{v} + \gamma \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k.$$

Сравнивая последнее равенство с математическим выражением первого закона термодинамики, легко определим изменение внутренней энергии вследствие производимой работы.

Основные уравнения, которые нам потребуются далее, выписаны в таблице 2.1

Таблица 2.1

|  |  |   |
|--|--|---|
| Уравнение неразрывности                                      | $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0$  | $\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0$   |
| Уравнения баланса компонентов                                | $\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k^0 = \omega_k$  | $\frac{d\rho_k}{dt} + \rho_k \nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \omega_k$<br>$\rho \frac{dC_k}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \omega_k$ |
| Уравнения баланса импульса                                   | $\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (-\boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{v} \mathbf{v}) = \rho \mathbf{F}$                                      | $\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \rho \mathbf{F} + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}$  |
| Уравнения баланса импульса для многокомпонентного континуума | $\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (-\boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{v} \mathbf{v}) =$<br>$= \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k$              | $\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k$   |
| Уравнение баланса внутренней энергии                         | $\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_u^0 +$<br>$+ \sum_{k=1}^n \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{J}_k + \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{v}$ | $\rho \frac{du}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T +$<br>$+ \sum_{k=1}^n \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{J}_k + \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{v}$         |
| Уравнение баланса момента количества движения                | $\frac{\partial(\rho \mathbf{M}^e)}{\partial t} + \nabla \cdot (-\mathbf{r} \times \boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{M}^e \mathbf{v}) = 2\mathbf{S}^a$                  | $\rho \frac{d\mathbf{M}^e}{dt} = -\nabla \cdot (-\mathbf{r} \times \boldsymbol{\sigma}) + 2\mathbf{S}^a$  |

## 2.6. Вопросы и задания

1. Сформулируйте основные гипотезы (постулаты) механики сплошной среды.
2. Как связаны локальная и субстанциональная производные?
3. На основе литературы приведите примеры тензоров напряжений, отличных от тензора напряжений Коши.
4. Какие Вы знаете тензоры деформаций? Чем они различаются?
5. Сформулируйте принцип, на основе которого строятся интегральные уравнения баланса.
6. Покажите справедливость соотношения (2.52).
7. Покажите, что сумма уравнений (2.56) по всем  $k$  эквивалентна уравнению (2.54).
8. Покажите, что произведение симметричного и антисимметричного тензоров равно нулю.
9. Какие тензорные операции Вы знаете? На основе литературы сформулируйте основные правила сложения и умножения тензоров.
10. Чем отличаются уравнения баланса и законы сохранения? Перечислите основные уравнения баланса.



### 3. ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

---

---

#### 3.1. Общие представления

В выписанных в табл. 2.1. уравнениях содержится несколько величин, которые нам, вообще говоря, пока неизвестны, и мы должны их как-то определить. Это относится, например, к потокам тепла  $J_T$  и массы  $J_k$ . Кроме того, нам неизвестны соотношения между компонентами тензоров напряжений и деформаций, которые для сред (материалов) различных типов – различны. *Соотношения, задающие свойства* конкретной среды, называют *определяющими*. Среди них можно выделить две группы: соотношения, связывающие параметры состояния – *уравнения состояния*, и соотношения, связывающие параметры процесса — *кинетические уравнения*. К определяющим соотношениям, в принципе, можно отнести и выражения, определяющие *физические свойства* как функции переменных состояния. Способы построения определяющих уравнений (соотношений) различны в разных областях физики и механики. Имеется несколько подходов (*Трусов*):

1. Эмпирический подход;
2. Реологический подход;
3. Термодинамика;
4. Статистическая физика, молекулярная механика;
5. Вариационные методы.

Вообще говоря, только методами 3-5 построить определяющие соотношения невозможно. Всегда приходится опираться на эмпирические законы.

В механике сплошной среды математические модели строятся на основе феноменологического подхода, но опираются, главным образом, на факты опытного происхождения, добытого на основе так называемого макроскопического эксперимента, в ходе которого измеряют макровеличины, входящие в определяющие соотношения.

К таким законам, например, относят закон Гука и закон Пуассона.

В технических расчетах деформацию стержня при растяжении (рис. 3.1) определяют через относительное удлинение

$$\varepsilon \approx \frac{l - l_0}{l_0}.$$

В соответствии с законом Гука, приложенная нагрузка пропорциональна удлинению:

$$\sigma = E\varepsilon. \quad (3.1)$$



Рис. 3.1. Пояснение к определению относительной деформации

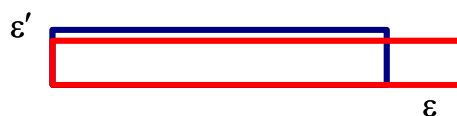


Рис.3.2. Пояснение к закону Пуассона

В общем случае, кроме деформации в направлении растяжения будет происходить и сжатие в поперечном направлении. Это описывает величина поперечной деформации  $\varepsilon'$  (рис. 3.2)

$$\varepsilon' = \frac{b - b_0}{b_0}.$$

В соответствии с законом Пуассона, для изотропного материала величина  $\varepsilon'$  одинакова для всех направлений в поперечном сечении (нет предпочтительного направления). Если деформация упругая и подчиняется закону Гука, то оказывается, что отношение поперечной деформации к продольной – величина постоянная

$$\varepsilon' = -\nu\varepsilon = -\nu\frac{\sigma}{E}. \quad (3.2)$$

Существует большое количество феноменологических (т.е. основанных на опыте) законов, описывающих *необратимые процессы* в форме пропорциональностей. Среди них – закон Фурье, закон Фика, закон Дарси, закон Ома, закон Ньютона. Когда два или более необратимых процесса протекают одновременно в одних и тех же областях пространства, они налагаются друг на друга и вызывают появление новых эффектов. Множество таких эффектов также известно из эксперимента. Из физики известны такие явления, как электроосмос, бародиффузия, электрофорез, термодиффузия, эффект Пельтье и др.

Для построения замкнутых моделей данных макроэксперимента, как правило, достаточно. Обращение к термодинамике и физике на различных этапах построения модели бывает не только полезным, но и необходимым, например, для выяснения непротиворечивости получаемых соотношений.

*Реологический подход* получил распространение в механике сплошных сред.

Реологические модели строятся из таких механических элементов, как линейно-упругая пружина с модулем упругости  $E$  (или  $\mu$ ) (массой этой пружины пренебрегают) и вязкий элемент (демпфер) с коэффициентом вязкости  $\kappa_V$ . Вязкий элемент представляет собой поршень, движущийся в цилиндре с вязкой жидкостью (рис.3.3). Последовательное и параллельное соединение этих элементов приводит к разнообразным реологическим моделям.

В современной литературе используют и иные типы элементов.

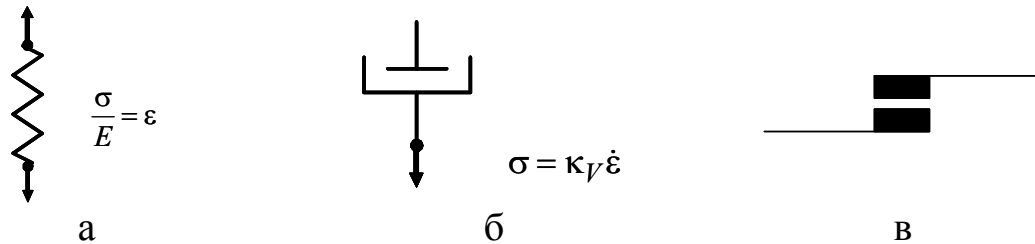


Рис.3.3. Элементы реологических моделей

В целом, *упругие элементы* могут быть линейными равномодульными (описывают растяжение и сжатие одной константой – модулем); линейными разномодульными (для растяжения и сжатия – разные константы) или нелинейными.

*Вязкие элементы* также обладают большим разнообразием: линейно-вязкие, нелинейно-вязкие (степенные зависимости).

*Пластические элементы* обладают одним общим свойством – пороговостью: до достижения в элементе напряжений, соответствующих пределу текучести, они ведут себя как абсолютно жесткое тело. Различают идеально-пластические элементы, напряжения в которых не могут превышать предела текучести, и элементы с тем или иным законом упрочнения, в которых напряжения течения зависят от накопленных деформаций.

После введения всех необходимых элементов устанавливается структурная схема модели (как правило, для одноосного нагружения). Обобщение на сложные условия нагружения не всегда однозначно.

В *термодинамике* можно выделить 2 группы определяющих соотношений: 1. соотношения между потоками и вызывающими их силами; 2. собственно уравнения состояния (термические и калорические). Но физические свойства, входящие в термодинамические определяющие соотношения (например, теплоемкость), требуется находить из эксперимента или рассчитывать на основе независимых теорий, например, методами молекулярной механики или статистической физики.

На термодинамических уравнениях состояния остановимся более подробно.

### 3.2. Неравновесные уравнения состояния

В классической термодинамике (в традиционном ее представлении), модель среды считается заданной, если известно выражение для какого-либо одного термодинамического потенциала (внутренней энергии, энтальпии, свободной энергии Гельмгольца, энергии Гиббса). Тогда все *термические и калорические свойства вещества могут быть найдены на основе уравнения Гиббса*, записанного в соответствующей форме. Так, если известна внутренняя энергия в зависимости от энтропии и объема  $u = u(s, \gamma)$ , то на основе уравнения Гиббса для простой среды

$$du = Tds - p_h^e d\gamma \quad (3.3)$$

найдем

$$T = \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_\gamma ; p_h^e = - \left( \frac{\partial u}{\partial \gamma} \right)_s .$$

Далее, зная температуру и объем, найдем все остальные потенциалы

$$f = u - Ts , h = u + p_h^e \gamma , g = f + p_h^e \gamma$$

и требующиеся термодинамические параметры. Например,

$$c_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_{p_h} = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_{p_h} -$$

теплоемкость при постоянном давлении,

$$c_\gamma = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_\gamma = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_\gamma -$$

теплоемкость при постоянном объеме и т.д.

В локально-равновесной термодинамике (или в термодинамике необратимых процессов), имеющей дело со средами различных типов, в термодинамические уравнения вместо давления «включается» его локальный аналог для деформируемых сред – тензор напряжений; а вместо объема – тензор деформаций, так что вместо (3.3) имеем

$$du = Tds + \rho^{-1} \sigma_{ij}^e d\varepsilon_{ij} . \quad (3.4)$$

Тогда аналогами обычных теплоемкостей будут

$$c_{\sigma} = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_{\sigma} = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\sigma} - \quad (3.5)$$

теплоемкость при постоянстве напряжений и

$$c_{\varepsilon} = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_{\varepsilon} = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\varepsilon} - \quad (3.6)$$

теплоемкость при постоянных деформациях.

В классической теории проблема построения определяющих соотношений сводится к построению термодинамического потенциала в зависимости от термодинамических переменных состояния. Как правило, она решается на основе методов статистической физики.

Традиционно, в термодинамике имеют дело с калорическими уравнениями состояния – зависимостью теплоемкости от температуры, количества вещества (*Базаров, Путилов*):

$$C = C(T, \gamma, N, \dots)$$

и термическими уравнениями состояния

$$B_i = B_i(Z_1, Z_2, \dots, Z_k, T, N),$$

связывающими обобщенные силы с обобщенными координатами, температурой и количеством вещества.

*Общий вид термических уравнений состояния* в дифференциальной форме (в приращениях) следует непосредственно из уравнений Гиббса и есть часть теории термодинамических потенциалов (см. главу 1).

Действительно, переходя в (3.3) к энергии Гельмгольца, запишем

$$df = -sdT - p_h^e d\gamma, \quad f = f(T, \gamma). \quad (3.7)$$

Следовательно, энтропия и давление – функции тех же переменных состояния – температуры и объема. Для них также имеют место уравнения в полных дифференциалах:

$$ds = \underbrace{\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\gamma}}_{\text{---}} dT + \underbrace{\left( \frac{\partial s}{\partial \gamma} \right)_{T}}_{\text{---}} d\gamma;$$

$$\underbrace{dp_h^e}_{\text{---}} = \underbrace{\left( \frac{\partial p_h^e}{\partial T} \right)_{\gamma}}_{\text{---}} dT + \underbrace{\left( \frac{\partial p_h^e}{\partial \gamma} \right)_{T}}_{\text{---}} d\gamma.$$

Частные производные, подчеркнутые одной и двумя прямыми линиями, дают нам определения теплоемкости при постоянном объеме и изотермического объемного модуля:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_\gamma = \frac{c_\gamma}{T} \text{ и } \left(\frac{\partial p_h^e}{\partial \gamma}\right)_T = -\frac{K_T}{\gamma}. \quad (3.8)$$

Эти величины описывают так называемые прямые эффекты. Величина  $\beta_T = K_T^{-1}$  носит название коэффициента изотермической сжимаемости.

Две другие производные тоже имеют вполне определенный физический смысл и связаны с одним из самых известных перекрестных явлений. Так как потенциал – непрерывная функция с непрерывными производными, то имеем

$$\xi = \left(\frac{\partial p_h^e}{\partial T}\right)_\gamma = -\frac{\partial^2 f}{\partial T \partial \gamma} = -\frac{\partial^2 f}{\partial \gamma \partial T} = \left(\frac{\partial s}{\partial \gamma}\right)_T. \quad (3.9)$$

Это есть изохорный коэффициент термического увеличения давления. Равенство смешанных производных в (3.9) есть не что иное, как одно из термодинамических уравнений Максвелла. Коэффициент  $\xi$  отвечает за термомеханический эффект – появление в жидкости или газе разности давлений, обусловленной разностью температур, что приводит к ее движению.

Используя математический аппарат классической термодинамики, несложно показать

$$\xi = K_T \alpha_T,$$

где

$$\alpha_T = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p_h} -$$

изобарный коэффициент теплового расширения.

В результате система уравнений состояния в дифференциальной форме примет вид:

$$\begin{aligned} ds &= \frac{c_\gamma}{T} dT + \xi d\gamma, \\ dp_h^e &= \xi dT - K_T \rho d\gamma. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Для идеального газа или газа Ван-дер-Ваальса, уравнения состояния для которых хорошо известны, все коэффициенты легко рассчитать. Для реальных сред  $c_\gamma, K_T, \xi$  – функции переменных состояния.

В случае многокомпонентных и/или деформируемых сред возрастает не только число переменных состояния, но и число уравнений состояния (Яблонский; Новик).

Так, уравнение Гиббса для многокомпонентной деформируемой среды имеет вид

$$du = Tds + \sigma_{ij}^e \rho^{-1} d\varepsilon_{ij} + \sum_{k=1}^n g_k dC_k, \quad (3.11)$$

Следовательно,

$$T = \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_{\varepsilon_{ij}, C_k}, \quad \sigma_{ij}^e = \rho \left( \frac{\partial u}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{s, C_k}, \quad g_k = \left( \frac{\partial u}{\partial C_k} \right)_{\varepsilon_{ij}, s, C_\alpha, \alpha \neq k}.$$

Так как  $u = u(s, \varepsilon_{ij}, C_k)$ , то

$$T = T(s, \varepsilon_{ij}, C_k), \quad \sigma_{ij}^e = \sigma_{ij}^e(s, \varepsilon_{\alpha\beta}, C_k), \quad g_k = g_k(s, \varepsilon_{ij}, C_\alpha)$$

И мы можем записать

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial s} \right)_{\varepsilon_{ij}, C_k} ds + \left( \frac{\partial T}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{s, C_k} d\varepsilon_{ij} + \sum_{k=1}^n \left( \frac{\partial T}{\partial C_k} \right)_{s, \varepsilon_{ij}, C_\alpha, \alpha \neq k} dC_k, \quad (3.12)$$

$$d\sigma_{ij}^e = \left( \frac{\partial \sigma_{ij}^e}{\partial s} \right)_{\varepsilon_{\alpha\beta}, C_k} ds + \left( \frac{\partial \sigma_{ij}^e}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right)_{s, C_k} d\varepsilon_{\alpha\beta} + \sum_{k=1}^n \left( \frac{\partial \sigma_{ij}^e}{\partial C_k} \right)_{s, \varepsilon_{ij}, C_\alpha, \alpha \neq k} dC_k, \quad (3.13)$$

$$dg_k = \left( \frac{\partial g_k}{\partial s} \right)_{\varepsilon_{ij}, C_\alpha} ds + \left( \frac{\partial g_k}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{s, C_\alpha} d\varepsilon_{ij} + \sum_{\alpha=1}^n \left( \frac{\partial g_k}{\partial C_\alpha} \right)_{s, \varepsilon_{ij}, C_\beta, \beta \neq \alpha} dC_\alpha. \quad (3.14)$$

Множитель при дифференциале энтропии в (3.12) есть теплоемкость при постоянной деформации (и при постоянстве состава)

$$\left( \frac{\partial T}{\partial s} \right)_{\varepsilon_{ij}, C_k} = \frac{T}{c_{\varepsilon_{ij}, C_k}}.$$

Из уравнения (3.13) при постоянстве энтропии и концентраций компонентов следует обобщенный закон Гука в дифференциальной форме

$$\left(d\sigma_{ij}^e\right)_{s,C_k} = \left(\frac{\partial\sigma_{ij}^e}{\partial\varepsilon_{\alpha\beta}}\right)_{s,C_k} d\varepsilon_{\alpha\beta} = C_{ij\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta}, \quad (3.15)$$

где  $C_{ij\alpha\beta}$  - тензор упругих коэффициентов, вообще говоря, зависящих от тех же термодинамических переменных состояния, что и внутренняя энергия,  $C_{ij\alpha\beta} = C_{ij\alpha\beta}(s, \varepsilon_{ml}, C_k)$ .

Из (3.14) при постоянстве энтропии и компонент тензора деформаций следует

$$\left(dg_k\right)_{s,\varepsilon_{ij}} = \sum_{\alpha=1}^n \left(\frac{\partial g_k}{\partial C_\alpha}\right)_{s,\varepsilon_{ij},C_\beta, \beta \neq \alpha} dC_\alpha.$$

Пользуясь определением химических потенциалов компонентов в виде

$$dg_k = \frac{RT}{m_k} d \ln(C_k \gamma_k), \quad (3.16)$$

где  $m_k$  - молярные массы компонентов,  $\gamma_k$  - коэффициенты термодинамической активности, запишем

$$\left(dg_k\right)_{s,\varepsilon_{ij}} = \sum_{\alpha=1}^n \beta_\alpha^k dC_\alpha,$$

где

$$\beta_\alpha^k = \frac{\partial g_k}{\partial C_\alpha} = \frac{RT}{m_k C_k} g_{k\alpha}, \quad (3.17)$$

$$g_{k\alpha} = \delta_{k\alpha} + \frac{C_k}{C_\alpha} \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial \ln C_\alpha} -$$

термодинамические множители, Если  $k = \alpha$

$$\beta_k^k dC_k = \frac{RT}{m_k C_k} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial \ln C_k}\right); \left(dg_k\right)_{s,\varepsilon_{ij},C_{\alpha,\alpha \neq k}} = \beta_k^k dC_k \quad (3.18)$$



Уравнения вида (3.15) и (3.18) описывают так называемые прямые эффекты – изменение термодинамических параметров при изменении сопряженных им термодинамических переменных.

*Перекрестные эффекты* описываются недиагональными слагаемыми в уравнениях (3.12)-(3.14). Так, на основе уравнения Гиббса можем записать

$$\left( \frac{\partial \sigma_{ij}^e}{\partial s} \right)_{\varepsilon_{\alpha\beta}, C_k} = \rho \left( \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial \varepsilon_{ij}} \right) \text{ и } \left( \frac{\partial T}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{s, C_k} = \left( \frac{\partial^2 u}{\partial \varepsilon_{ij} \partial s} \right),$$

следовательно,

$$\left( \frac{\partial \sigma_{ij}^e}{\partial s} \right)_{\varepsilon_{\alpha\beta}, C_k} = \rho \left( \frac{\partial T}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{s, C_k}. \quad (3.19)$$

Это равенство означает, что изменение компонент тензора напряжений при варьировании энтропии описывается теми же коэффициентами, что и изменение температуры при изменении компонент тензора деформаций.

Аналогично на основе сравнения смешанных производных внутренней энергии имеем

$$\left( \frac{\partial g_k}{\partial s} \right)_{\varepsilon_{ij}, C_\alpha} = \left( \frac{\partial T}{\partial C_k} \right)_{s, \varepsilon_{ij}, C_\alpha, \alpha \neq k} \quad (3.20)$$

и

$$\rho \left( \frac{\partial g_k}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{s, C_\alpha, \alpha \neq k} = \left( \frac{\partial \sigma_{ij}^e}{\partial C_k} \right)_{s, \varepsilon_{ij}, C_\alpha, \alpha \neq k}. \quad (3.21)$$

Это означает, что изменение химических потенциалов компонентов при изменении энтропии описывается теми же коэффициентами, что и изменение температуры при изменении соответствующих концентраций; если наблюдается изменение химического потенциала компонента с номером  $k$  при изменении компонент тензора деформаций, то должен наблюдаться и обратный эффект – изменение компонент тензора напряжений при изменении концентрации этого компонента.

Понятие перекрестных эффектов и равенства типа (3.19) - (3.21), называемые в термодинамике *соотношениями Максвелла*, играют важную роль при построении связанных моделей механики сплошных сред (МСС), позволяя корректно описать взаимодействие между различными физическими процессами.

Уравнения (3.12) – (3.14), как и (3.10), в термодинамике представляют собой *линеаризованные неравновесные уравнения состояния в дифференциальной форме*.

Здесь подчеркнем, что в уравнение Гиббса (3.3) или (3.7) входит давление, приращение которого может линейно связано с приращением объема в соответствии с уравнениями состояния (3.10). Аналогично, в (3.11) входит только такая часть тензора напряжений, приращения компонент которого линейно связаны с приращениями компонент тензора деформаций (3.13), (3.15). Такое давление и такие напряжения здесь и далее *будем называть упругими* и дополнять верхним индексом «e». Но это не исключает возможных нелинейных зависимостей всех коэффициентов от параметров состояния.

### 3.3. Уравнение баланса энтропии. Производство энтропии

Для энтропии, как и для других полевых величин, справедливы уравнения баланса в локальной и субстанциональной форме,

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s^0 = \sigma_s, \quad (3.22)$$

$$\rho \frac{ds}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s = \sigma_s, \quad (3.23)$$

где  $\mathbf{J}_s^0 = \mathbf{J}_s + \rho s \mathbf{v}$ ,  $\mathbf{J}_s$  - кондуктивная,  $\rho s \mathbf{v}$  - конвективная части потока энтропии,  $\sigma_s$  - источник энтропии или ее производство в единице объема за единицу времени.

Проинтегрируем (3.23) по объему:

$$\int_V \rho \dot{s} dV = - \int_V \nabla \cdot \mathbf{J}_s dV + \int_V \sigma_s dV$$

или

$$\dot{S} = \frac{dS}{dt} = \frac{dS_{ex}}{dt} + \frac{dS_{in}}{dt},$$

где изменение энтропии

$$\frac{dS_{ex}}{dt} = - \int_V \nabla \cdot \mathbf{J}_s dV$$

обеспечивается обменом с окружающей средой, а изменение энтропии

$$\frac{dS_{in}}{dt} = \int_V \sigma_s dV \geq 0$$

есть следствие необратимых процессов внутри объема.

Построение явной формы уравнения баланса энтропии основано на использовании уравнения Гиббса и уравнений баланса импульса, внутренней энергии и компонентов.

Для многокомпонентного деформируемого тела уравнение Гиббса (3.11) можно записать в следующей форме

$$\frac{du}{dt} = T \frac{ds}{dt} + \frac{\sigma_{ij}^e}{\rho} \frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} + \sum_{k=1}^n g_k \frac{dC_k}{dt}. \quad (3.24)$$

Говорят, что это уравнение записано вдоль траектории движения центра масс.

С помощью уравнений баланса внутренней энергии (2.87) и компонентов (2.60) из (3.24) находим

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \left\{ \underbrace{-\nabla \cdot \mathbf{J}_T + \sum_{k=1}^n \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{J}_k}_{\text{---}} + \underbrace{\sigma_{ij}^e \frac{d\varepsilon_{ij}}{dt}}_{\text{---}} - \sum_{k=1}^n g_k (\omega_k - \nabla \cdot \mathbf{J}_k) \right\}. \quad (3.25)$$

Одинаковым образом подчеркнутые слагаемые рассматриваем отдельно.

Используем преобразования:

$$\frac{\nabla \cdot \mathbf{J}_T}{T} = \nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{J}_T}{T} \right) - \mathbf{J}_T \cdot \nabla \frac{1}{T} \equiv \nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{J}_T}{T} \right) + \mathbf{J}_T \cdot \frac{\nabla T}{T^2}.$$

Аналогично:

$$g_k \frac{\nabla \cdot \mathbf{J}_k}{T} = \nabla \cdot \left( \frac{g_k \mathbf{J}_k}{T} \right) - \mathbf{J}_k \cdot \nabla \left( \frac{g_k}{T} \right).$$

Тогда

$$\begin{aligned} & \frac{1}{T} \left[ -\nabla \cdot \mathbf{J}_T + \sum_{k=1}^n \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{J}_k - \sum_{k=1}^n g_k (\omega_k - \nabla \cdot \mathbf{J}_k) \right] = \\ & -\nabla \cdot \mathbf{J}_s - \mathbf{J}_T \cdot \frac{\nabla T}{T^2} - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \left[ \mathbf{F}_k - T \nabla \left( \frac{g_k}{T} \right) \right] - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n g_k \omega_k, \end{aligned} \quad (3.26)$$

где

$$\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n g_k \mathbf{J}_k}{T} \quad (3.27)$$

есть поток энтропии.

Последнее слагаемое в (3.26) преобразуем, учитывая выражение для источниковых слагаемых (2.57):

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^n g_k \omega_k &= \sum_{k=1}^n g_k \left[ \sum_{i=1}^r (v_{ki} m_k \Phi_i) \right] = \\ &= \sum_{i=1}^r \Phi_i \left[ \sum_{k=1}^n (v_{ki} m_k g_k) \right] = - \sum_{i=1}^r \Phi_i A_i, \end{aligned}$$

где величина

$$A_j = - \sum_{i=1}^n g_i m_i v_{ij} \quad (3.28)$$

носит название химического сродства.

В слагаемые, подчеркнутые волнистой, линией входит тензор напряжений с верхним индексом «e», которые мы называли упругим (он непосредственно входит в термодинамические соотношения) и полный тензор напряжений  $\sigma$ , о котором, кроме общего определения, нам пока мало, что известно.

Используем разложение тензоров на шаровую и девиаторную части:

$$\begin{aligned} \sigma &= -p_h \delta + \mathbf{S}; \\ \sigma^e &= -p_h^e \delta + \mathbf{S}^e. \end{aligned}$$

Тогда преобразуем слагаемые, подчеркнутые волнистой линией в (3.25) следующим образом:

$$\frac{1}{T} \left[ \sigma \cdot \nabla \mathbf{v} - \sigma_{ij}^e \frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} \right] = \frac{1}{T} \left[ -p_h \delta \cdot \nabla \mathbf{v} + \mathbf{S} \cdot \nabla \mathbf{v} + p_h^e \delta \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} - \mathbf{S}^e \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} \right].$$

Градиент вектора скорости также можно разложить на составляющие:

$$\nabla \mathbf{v} = \begin{bmatrix} \frac{\partial V_1}{\partial x_1} & \frac{\partial V_1}{\partial x_2} & \frac{\partial V_1}{\partial x_3} \\ \frac{\partial V_2}{\partial x_1} & \frac{\partial V_2}{\partial x_2} & \frac{\partial V_2}{\partial x_3} \\ \frac{\partial V_3}{\partial x_1} & \frac{\partial V_3}{\partial x_2} & \frac{\partial V_3}{\partial x_3} \end{bmatrix} = \left[ \frac{\partial V_i}{\partial x_j} \right] =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial V_i}{\partial x_j} + \frac{\partial V_j}{\partial x_i} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial V_i}{\partial x_j} - \frac{\partial V_j}{\partial x_i} \right) = \\
&= \frac{d}{dt} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] = \dot{\varepsilon}_{ij} + \dot{\phi}_{ij},
\end{aligned}$$

где первое слагаемое справа есть тензор скоростей малых деформаций

$$e_{ij} = \dot{\varepsilon}_{ij} = \frac{d}{dt} \varepsilon_{ij},$$

второе – тензор скоростей поворота:

$$\omega_{ij} = \dot{\phi}_{ij} = \frac{d}{dt} \phi_{ij}.$$

Тензор малых поворотов

$$\phi_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} - \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right),$$

имеющий структуру

$$\phi_{ik} = \begin{bmatrix} 0 & \phi_{12} & \phi_{13} \\ \phi_{21} & 0 & \phi_{23} \\ \phi_{31} & \phi_{32} & 0 \end{bmatrix},$$

эквивалентен вектору поворота с компонентами

$$\phi_{32} = -\phi_{23} = \phi_1, \quad \phi_{13} = -\phi_{31} = \phi_2, \quad \phi_{21} = -\phi_{12} = \phi_3.$$

Тогда справедливо:

$$\boldsymbol{\phi} = \frac{1}{2} \text{rot } \mathbf{u}; \quad \boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2} \text{rot } \mathbf{v}. \quad (3.29)$$

Имеет место равенство:

$$\boldsymbol{\delta} \cdot \nabla \mathbf{v} = \delta_{ij} \frac{\partial V_i}{\partial x_j} = \frac{\partial V_1}{\partial x_1} + \frac{\partial V_2}{\partial x_2} + \frac{\partial V_3}{\partial x_3} = \nabla \cdot \mathbf{v}. \quad (3.30)$$

Следующее слагаемое (третье в квадратных скобках)

$$\boldsymbol{\delta} \cdot \frac{d\boldsymbol{\varepsilon}}{dt}$$

также распишем подробно:

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \dot{\varepsilon}_{11} & \dot{\varepsilon}_{12} & \dot{\varepsilon}_{13} \\ \dot{\varepsilon}_{21} & \dot{\varepsilon}_{22} & \dot{\varepsilon}_{23} \\ \dot{\varepsilon}_{31} & \dot{\varepsilon}_{32} & \dot{\varepsilon}_{33} \end{bmatrix} = \dot{\varepsilon}_{11} + \dot{\varepsilon}_{22} + \dot{\varepsilon}_{33} = \\ & = \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \right) = \frac{\partial V_1}{\partial x_1} + \frac{\partial V_2}{\partial x_2} + \frac{\partial V_3}{\partial x_3} = \nabla \cdot \mathbf{v}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} & \frac{1}{T} \left[ \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{v} - \boldsymbol{\sigma}_{ij}^e \frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} \right] = \\ & = \frac{1}{T} \left[ - (p_h - p_h^e) \nabla \cdot \mathbf{v} + (S_{ij} - S_{ij}^e) \dot{\varepsilon}_{ij} + S_{ij} \dot{\phi}_{ij} \right] = \frac{1}{T} \left[ - p^V \nabla \cdot \mathbf{v} + S_{ij}^V \dot{\varepsilon}_{ij} + S_{ij} \dot{\phi}_{ij} \right], \end{aligned}$$

где

$$p_h^V = p_h - p_h^e, \quad \mathbf{S}^V = \mathbf{S} - \mathbf{S}^e -$$

пока неизвестные величины (то, что остается после вычитания из полных тензоров «упругой» части).

Учитывая  $S_{ij} = S_{ij}^s + S_{ij}^a$ , последнее слагаемое представим в виде

$$S_{ij} \dot{\phi}_{ij} \equiv S_{ij}^a \dot{\phi}_{ij},$$

поскольку произведение симметричного и антисимметричного тензоров равно нулю:

$$\begin{aligned} S_{ij}^s \omega_{ij}^a &= \frac{1}{4} (S_{ij} + S_{ji}) \left( \frac{\partial V_i}{\partial x_j} - \frac{\partial V_j}{\partial x_i} \right) = \begin{vmatrix} S_{11}^s & S_{12}^s & S_{13}^s \\ S_{12}^s & S_{22}^s & S_{23}^s \\ S_{13}^s & S_{23}^s & S_{33}^s \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 & -\omega_3^a & \omega_2^a \\ \omega_3^a & 0 & -\omega_1^a \\ -\omega_2^a & \omega_1^a & 0 \end{vmatrix} = \\ & = -S_{12}^s \omega_3^a + S_{13}^s \omega_2^a + S_{12}^s \omega_3^a - S_{23}^s \omega_1^a - S_{13}^s \omega_2^a + S_{23}^s \omega_1^a = 0. \end{aligned}$$

В результате получим:

$$\begin{aligned} \sigma_s &= \frac{1}{T} \left[ \sum_{i=1}^r \Phi_i A_i - \mathbf{J}_T \cdot \frac{\nabla T}{T} + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \left[ \mathbf{F}_k - T \nabla \left( \frac{\mathbf{g}_k}{T} \right) \right] - \right. \\ & \quad \left. - p_h^e \nabla \cdot \mathbf{v} + S_{ij}^V \dot{\varepsilon}_{ij} + S_{ij}^a \dot{\phi}_{ij} \right]. \end{aligned} \quad (3.31)$$

В соответствии со вторым законом термодинамики,  $\sigma_s \geq 0$ .

Все преобразования, сделанные выше, имеют место для малых деформаций.

Несложно заметить, что полученное выражение для производства энтропии можно представить в виде (1.25), то есть

$$\sigma_s = \frac{1}{T} \left[ \sum_{i=1}^r \Phi_i A_i + \mathbf{J}_T \cdot \mathbf{X}_T + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{X}_k + p^V \cdot X_h + S^s \cdot \mathbf{X}_t + \mathbf{S}^a \cdot \mathbf{X}_a \right] \geq 0. \quad (3.32)$$

Обобщенные термодинамические потоки и силы можно разбить на четыре группы:

- скалярные силы, сопряженные скоростям реакций и вязкой части давления

$$A_j = - \sum_{i=1}^n g_i m_i v_{ij}, \quad X_h = -\nabla \cdot \mathbf{v};$$

- векторные силы, сопряженные потокам тепла и массы (компонентов)

$$-\frac{\nabla T}{T}, \quad \mathbf{F}_k - T \nabla \left( \frac{g_k}{T} \right);$$

- аксиальные и тензорные силы

$$\mathbf{X}^a = \boldsymbol{\omega}^a \text{ и } X_t = \dot{\boldsymbol{\epsilon}},$$

так что

$$\sigma_s = \sum_{(l)} \mathbf{J}_l \mathbf{X}_l \geq 0 \quad (3.33)$$

или

$$\sigma_s = \sigma_s^{(s)} + \sigma_s^{(V)} + \sigma_s^{(a)} + \sigma_s^{(t)} \geq 0.$$

Какие бы мы ни производили преобразования в системе обобщенных потоков и сил, входящих в производство энтропии (раздел 5.4.1), это выражение всегда остается справедливым (*Де Грот, Хаазе*), т.е.

$$\sigma_s = \sum_l \mathbf{J}_l \mathbf{X}_l = \sum_l \mathbf{J}'_l \mathbf{X}'_l \geq 0.$$

Производство энтропии, умноженное на температуру, есть так называемое рассеяние энергии, т.е. такое количество энергии, которое рассеивается в единице объема за единицу времени в многокомпонентных реагирующих неизотермических деформируемых системах вследствие необратимых процессов. Эта энергия была обнару-

жена в более простых системах и названа Клаузиусом некомпенсированным теплом. Понятия «рассеяние энергии» и «некомпенсированное тепло» часто используются в механике сплошной среды, что удобно для изотермических процессов.

Чтобы удовлетворить второму закону термодинамики, нужно принять некоторые условия или ограничения на соотношения между потоками и силами.

### 3.4. Теория Онзагера

В состоянии термодинамического равновесия

$$\sigma_s = 0, \mathbf{J}_l = 0, \mathbf{X}_l = 0,$$

т.е. нет никаких потоков и сил. При отклонении от равновесия появляются силы, стремящиеся вернуть систему в исходное состояние. В неравновесных условиях

$$\mathbf{J}_k = \mathbf{J}_k(\mathbf{X}_j).$$

Онзагер предположил, что при малом отклонении от состояния равновесия логично предположить, что для выполнения условия (3.32) или (3.33) достаточно принять линейную связь между потоками и вызывающими их силами

$$\mathbf{J}_l = \sum_m L_{lm} \mathbf{X}_m, \quad (3.34)$$

где  $L_{lm}$  - феноменологические коэффициенты.

Подставляем (3.34) в (3.33):

$$\sigma_s = \sum_{l,m} L_{lm} \mathbf{X}_l \mathbf{X}_m \geq 0,$$

т.е. производство энтропии представляет собой положительно определенную квадратичную форму. Тогда, в соответствии с линейной алгеброй, можно сделать некоторые упрощения.

Число независимых коэффициентов в (3.34) можно существенно уменьшить, если учесть соображения пространственной и временной симметрии.

1. В области линейности необратимых процессов матрица коэффициентов - симметрична

$$L_{lm} = L_{ml}.$$



2. Необходимым и достаточным условием положительной определенности квадратичной формы является положительность матрицы коэффициентов и ее главных миноров. Это накладывает ограничения на коэффициенты.

3. Дальнейшее упрощение матрицы феноменологических коэффициентов достигается учетом симметрии среды. Имеет место **принцип Кюри**: линейными соотношениями (3.34) могут быть связаны только величины одинаковой тензорной размерности или размерности, отличающиеся на единицу. Например, скалярный процесс может вызываться скалярной термодинамической силой и силой тензорной природы ранга 2, 4 и т.д. В результате химической реакции (скалярного процесса) не могут возникнуть диффузионные потоки (векторные процессы) и т.п. Величины различной тензорной размерности могут быть связаны лишь посредством инвариантов или инвариантных комбинаций. Следовательно, второй закон термодинамики распространяется на каждый тип процессов.

Так, для скалярных процессов можем записать

$$\begin{cases} \Phi_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} A_k + L_{ih} X_h; \\ p_p^V = \sum_{k=1}^n L_{hk} A_k + L_{hh} X_h, \end{cases} \quad (3.35)$$

где, как уже известно,  $\Phi_i$  - скорость i-й реакции,  $A_k$  - химическое сродство k-й реакции;  $p_p^V$  - необратимая (вязкая) часть гидродинамического давления;  $X_h = -\nabla \cdot \mathbf{v}$  - скалярная сила, сопряженная  $p_p^V$ ;

$$L_{ik} = L_{ki}, \quad L_{ih} = L_{hi};$$

$$\begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{bmatrix} \geq 0,$$

$$\dots\dots\dots$$

$$\begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} & \dots & L_{1h} \\ L_{21} & L_{22} & \dots & L_{2h} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ L_{h1} & L_{h2} & \dots & L_{hh} \end{bmatrix} \geq 0.$$

Для векторных процессов имеем равенства

$$\mathbf{J}_T = L_{TT} \cdot \mathbf{X}_T + \sum_{k=1}^n L_{Tk} \cdot \mathbf{X}_k, \quad (3.36)$$

$$\mathbf{J}_k = L_{kT} \cdot \mathbf{X}_T + \sum_{l=1}^n L_{kl} \cdot \mathbf{X}_l, \quad (3.37)$$

где  $\mathbf{X}_T = -\nabla T/T$ ,  $\mathbf{X}_k = -T\nabla(\mathbf{J}_k/T)$  – при отсутствии или  $\mathbf{X}_k = \mathbf{F}_k - T\nabla(\mathbf{J}_k/T)$  – при наличии внешней массовой силы.

Оставшиеся потоки и силы образуют следующие соотношения:

$$\mathbf{S}^V = \mathbf{L}_s \mathbf{X}_t, \quad (3.38)$$

$$\mathbf{S}^a = \mathbf{L}_a \mathbf{X}_a, \quad (3.39)$$

где  $\mathbf{L}_s, \mathbf{L}_a$  – тензоры соответствующих феноменологических коэффициентов.

Как мы увидим далее, в частных случаях из первого уравнения (3.35) вытекает закон, связывающий скорость химической реакции с ее средством; а из второго – закон трения Ньютона; из (3.36), (3.37) – обычные законы Фурье и Фика; а из (3.38) – обобщенный закон Навье-Стокса.

Вытекающие из принципа Кюри линейные соотношения ведут к важным следствиям. Так как связь между процессами различной тензорной природы отсутствует, должно выполняться не только условие неотрицательности полного производства энтропии, но и отдельно

$$\sigma_s^{(s)} \geq 0, \sigma_s^{(V)} \geq 0, \sigma_s^{(a)} \geq 0, \sigma_s^{(t)} \geq 0,$$

т.е. производство энтропии, связанное с процессами различной природы (скалярными, векторными, аксиальными и тензорными) должно быть неотрицательно по отдельности. Однако, если производство энтропии связано только с химическими реакциями, т. е.

$$\sigma_s = \sum_{i=1}^r \frac{A_i}{T} \Phi_i,$$

то для каждой реакции в отдельности выполнение подобного равенства не требуется.

Для анизотропной среды, например, для кристаллов, упрощение матрицы коэффициентов Онзагера достигается учетом симметрии и типа кристаллической решетки.

Теория Онзагера позволяет установить только форму определяющих соотношений. Соотношения между обобщенными потоками и силами составляют *вторую группу определяющих соотношений, основанных на термодинамике* необратимых процессов.

Но теория Онзагера – не единственно возможная термодинамическая теория. В современной термодинамике существуют различные обобщения. Среди них:

1. теории с дополнительными переменными состояниями;
  2. нелинейные теории с нелинейными соотношениями между потоками и силами;
  3. градиентные теории;
  4. теории с явным введением времен релаксации;
  5. среды с памятью
- и др.

В любом случае при построении определяющих соотношений в любой теории требуется выполнение некоторых требований. К наиболее общим относятся следующие (*Трусов П.В.*):

1. Определяющие соотношения должны быть инвариантны по отношению к изменению системы координат наблюдателя. Для этого их нужно записать в тензорной форме. Все тензоры, входящие слагаемыми, должны иметь одну и ту же валентность (ранг) и одинаковую физическую размерность;
2. Напряженное состояние должно однозначно определяться историей движения;
3. Напряженное состояние в данной частице в произвольный момент времени должно однозначно определяться историей деформирования в некоторой малой окрестности;
4. Должен выполняться принцип затухающей памяти – влияние прошлых деформаций на текущее напряженное состояние тем слабее, чем больше промежутки времени, их разделяющий;
5. Должен выполняться второй закон термодинамики (сформулированный в той или иной форме).

### 3.5. Стационарное состояние и механическое равновесие

Эволюция необратимых систем включает этапы установления механического и термодинамического равновесия. По определению, система находится в механическом равновесии, если в нуль обращается сумма всех сил и сумма моментов всех сил, действующих на любой элемент ее объема. Первое условие означает отсутствие в системе поступательных компонент ускорения, а второе – отсутствие вращательных компонент. Кроме того, существует целый ряд практически важных систем, для которых в условиях равновесия в нуль обращаются также и градиенты скоростей, а, следовательно, и компоненты девиатора тензора напряжений.

Первое условие выполняется, если

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = 0.$$

В этом случае вместо уравнений движения мы имеем уравнения равновесия

$$\int_V (\rho \mathbf{F} + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}) dV = 0 \quad (3.40)$$

или

$$\rho \mathbf{F} = \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k = -\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}. \quad (3.41)$$

Это условие определяет движение без ускорения, исключает возможность поступательного движения, но допускает возможность вращательного движения. Условие используется при исследовании многокомпонентных термодинамических систем, так как время установления механического равновесия много меньше характерных времен процессов, таких как теплопроводность, диффузия, медленные химические реакции. Но это условие является лишь необходимым условием механического равновесия.

Второе условие является необходимым и достаточным условием механического равновесия и заключается в равенстве нулю всех моментов сил, действующих на континуум:

$$\int_V \rho (\mathbf{r} \times \mathbf{F}) dV + \int_{\Omega} (\mathbf{r} \times \boldsymbol{\sigma}) d\Omega = 0. \quad (3.42)$$

С использованием теоремы о дивергенции получим

$$\int_V \rho(\mathbf{r} \times \mathbf{F} + \nabla \cdot (\mathbf{r} \times \boldsymbol{\sigma})) dV = 0.$$

Последний интеграл эквивалентен следующему

$$\int_V (\mathbf{r} \times (\rho \mathbf{F} + \nabla \boldsymbol{\sigma}) - \boldsymbol{\sigma}^T + \boldsymbol{\sigma}) dV = 0. \quad (3.43)$$

Первая часть подынтегрального выражения обращается в нуль в силу равенства равенства (3.40). Вторая часть равна нулю, если тензор напряжений является симметричным

$$\boldsymbol{\sigma}^T = \boldsymbol{\sigma}.$$

В других случаях симметричность тензора напряжений может быть связана с сохранением момента количества движения.

Для систем, находящихся в состоянии механического равновесия, *И. Пригожин* доказал теорему, упрощающую описание многих необратимых процессов, в частности, медленной диффузии: в выражении для производства энтропии массовую скорость  $\mathbf{v}$ , входящую в определение диффузионного потока  $\mathbf{J}_k$ , можно заменить другой произвольной скоростью  $\mathbf{v}^\alpha$ . Иными словами, для стационарных состояний, в которых пренебрежимо малы не только ускорения, но и градиенты скоростей и компоненты деватора тензора напряжений, всю линейную теорию необратимых процессов можно строить, используя выражения для парциальных потоков в любой системе отсчета парциальных скоростей.

Теорема Пригожина справедлива, если

$$\dot{\mathbf{v}} = 0, \nabla \mathbf{v} = 0, S_{ij} = 0; p_h = p_h^e. \quad (3.44)$$

В этом случае вместо (3.41) имеем

$$-\nabla p_h^e + \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k = 0. \quad (3.45)$$

Что дают в этом случае термодинамические уравнения? Вместо уравнения Гиббса для многокомпонентной деформируемой среды

$$du = Tds + \rho^{-1} \sigma_{ij}^e d\varepsilon_{ij} + \sum_{k=1}^n g_k dC_k$$

с учетом определения

$$g = u - \rho^{-1} \sigma_{ij}^e \varepsilon_{ij} - Ts$$

получим

$$dg = -sdT - \rho^{-1} \varepsilon_{ij} d\sigma_{ij}^e + \sum_{k=1}^n g_k dC_k \quad (3.46)$$

Так как

$$g = \sum_{k=1}^n g_k C_k,$$

то из (3.46) следует уравнение

$$0 = -sdT - \rho^{-1} \varepsilon_{ij} d\sigma_{ij}^e - \sum_{k=1}^n C_k dg_k \quad (3.47)$$

или

$$0 = -\rho s dT + dp_h^e - \sum_{k=1}^n \rho_k dg_k \quad (3.48)$$

или

$$0 = -\rho s \nabla T + \nabla p_h^e - \sum_{k=1}^n \rho_k \nabla g_k. \quad (3.49)$$

Последние три соотношения есть уравнения Гиббса-Дюгема для деформируемой среды. В условиях постоянной температуры из последнего соотношения следует

$$\sum_{k=1}^n \rho_k (\nabla g_k)_T = \nabla p_h^e.$$

Следовательно,

$$\sum_{k=1}^n \rho_k (\nabla g_k)_T \equiv \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k$$

или

$$\sum_{k=1}^n \rho_k [(\nabla g_k)_T - \mathbf{F}_k] = 0. \quad (3.50)$$

Следовательно, для чисто диффузионных процессов из (3.50) и (3.31) находим

$$\begin{aligned}\sigma_s &= -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \{(\nabla g_k)_T - \mathbf{F}_k\} = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) \{(\nabla g_k)_T - \mathbf{F}_k\} \equiv \\ &\equiv -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}^\alpha) \{(\nabla g_k)_T - \mathbf{F}_k\} \equiv -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{v}_k \{(\nabla g_k)_T - \mathbf{F}_k\},\end{aligned}$$

что и требовалось доказать.

Вместе с тем существует целый ряд термодинамических систем, где условия этой теоремы не выполняются.

Совокупность законов сохранения массы, импульса, энергии, заряда, момента импульса, баланса энтропии вместе с линейными феноменологическими соотношениями, соотношениями взаимности Онзагера, принципом Кюри и обобщенными (или эмпирическими) уравнениями состояния является полной в том смысле, что из нее следует полная система дифференциальных уравнений для описания эволюции сред с различными свойствами.

### 3.6. Вопросы и задания

1. Что Вы понимаете под определяющими соотношениями?
2. Перечислите основные методы построения определяющих соотношений.
3. Опишите принцип построения неравновесных термодинамических уравнений состояния.
4. Покажите справедливость равенства  $\xi = K_T \alpha_T$ .
5. На основе термодинамических соотношений установите связь между адиабатическим и изотермическим объемными модулями.
6. Что Вы понимаете под перекрестными эффектами? Приведите примеры.
7. Какие напряжения в континуальной термодинамике называют упругими?
8. Какие группы обобщенных потоков и сил входят в состав произведения энтропии?
9. В чем состоит теория Онзагера?
10. Сформулируйте теорему Пригожина.

## ЧАСТЬ II

### 4. ИДЕАЛЬНЫЕ СРЕДЫ

---



---

#### 4.1. Различные формы обобщенных уравнений состояния

Одну из форм термодинамических уравнений состояния мы уже знаем. Это система уравнений (3.10), содержащая три физических параметра – теплоемкость при постоянном объеме  $c_\gamma$ , изохорный коэффициент термического увеличения давления  $\xi$  и изобарный коэффициент теплового расширения  $\alpha_p$ . При построении этой системы уравнений мы использовали в качестве основного (или производящего) потенциала свободную энергию Гельмгольца:

$$ds = \frac{c_\gamma}{T} dT + \xi d\gamma, \quad dp_h^e = \xi dT - K_T \rho d\gamma. \quad (4.1)$$

Если основными термодинамическими переменными состояния выбраны энтропия и объем, то в качестве основного потенциала используется внутренняя энергия  $u$ . На основе уравнения Гиббса для  $u$  запишем

$$dT = \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_\gamma}_{\text{одна сплошная линия}} ds + \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial \gamma}\right)_s}_{\text{две сплошные линии}} d\gamma,$$

$$dp_h^e = \underbrace{\left(\frac{\partial p_h^e}{\partial s}\right)_\gamma}_{\text{одна сплошная линия}} ds + \underbrace{\left(\frac{\partial p_h^e}{\partial \gamma}\right)_s}_{\text{две сплошные линии}} d\gamma.$$

Производная, подчеркнутая одной сплошной линией, дает нам величину, обратную изохорной теплоемкости

$$\underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_\gamma} = \frac{T}{c_\gamma}.$$

Производная, подчеркнутая двумя сплошными линиями, определяет адиабатический коэффициент сжимаемости  $\beta_s$  и адиабатический объемный модуль  $K_s$ :

$$\underbrace{\left(\frac{\partial p_h^e}{\partial \gamma}\right)_s} = - \left[ \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_h}\right)_s \right]^{-1} = - \frac{1}{\gamma \beta_s} = - \frac{K_s}{\gamma}.$$



Смешанные производные обратно пропорциональны адиабатному коэффициенту теплового расширения  $\alpha_s$ :

$$\left(\frac{\partial p_h}{\partial s}\right)_\gamma = -\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial \gamma} = -\frac{\partial^2 u}{\partial \gamma \partial s} = -\left(\frac{\partial T}{\partial \gamma}\right)_s = -\frac{1}{\alpha_s}$$

В результате приходим к системе уравнений:

$$dT = \frac{T}{c_\gamma} ds + \frac{1}{\alpha_s} d\gamma, \quad dp_h^e = -\frac{1}{\alpha_s} ds - K_s \rho d\gamma. \quad (4.2)$$

Используя энергию Гиббса

$$g = g(T, p_h^e), \quad dg = -s dT + \gamma dp_h^e,$$

придем к соотношениям

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \gamma \alpha_p dp_h^e, \quad d\gamma = \gamma \alpha_p dT - \gamma \beta_T dp_h^e, \quad (4.3)$$

содержащим уже известные физические величины – изобарную теплоемкость

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p,$$

изотермический коэффициент сжимаемости  $\beta_T$  и изобарный коэффициент теплового расширения  $\alpha_p$ .

Если основные или контролируемые параметры это давление и энтропия, то основным потенциалом является энтальпия

$$h = g - Ts = u + p_h^e \gamma = h(s, p_h^e),$$

уравнение Гиббса

$$dh = T ds + \gamma dp_h^e$$

приводит к системе уравнений

$$dT = \frac{T}{c_p} ds + \mu_s dp_h^e, \quad d\gamma = \mu_s ds - \gamma \beta_s dp_h^e, \quad (4.4)$$

где

$$\mu_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p_h^e}\right)_s = \frac{\partial}{\partial p_h^e} \left( \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_{p_h^e} \right)_s = \frac{\partial}{\partial s} \left( \left(\frac{\partial h}{\partial p_h^e}\right)_s \right)_{p_h^e} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial s}\right)_{p_h^e} -$$

коэффициент изоэнтропного охлаждения или изоэнтропный коэффициент дросселирования. Этот коэффициент отвечает за механика-

лорический эффект – нагревание жидкости или газа под действием градиента давления (или разности давлений).

Системы (4.1) – (4.4) и есть системы обобщенных уравнений состояния в дифференциальной форме для двухпараметрических сред. Все системы уравнений эквивалентны. Выбор одной из них определяется условиями наблюдения и удобством описания.

Из всего набора входящих в УРС коэффициентов независимы только три, поскольку между коэффициентами, измеренными в разных условиях, с помощью термодинамических уравнений Максвелла легко устанавливаются соотношения

$$\frac{c_p}{c_\gamma} = \frac{K_s}{K_T}; c_p = c_\gamma + T\gamma\xi\alpha_T; \mu_s = \frac{\gamma T}{c_p} \alpha_p;$$

$$\xi = K_T \alpha_p; \beta_T = \frac{1}{K_T}; \beta_S = \frac{1}{K_S}, \alpha_S = \frac{\gamma \beta_S}{\mu_s}.$$

## 4.2. Идеальный газ

### 4.2.1. Физические основы

В технике в качестве рабочих тел часто применяют газы и их смеси – такие как  $O_2, H_2, N_2, CO_2, NH_3$ , перегретый водяной пар, атмосферный воздух и др. Эти газы (их называют реальными) состоят из атомов и молекул, находящихся в непрерывном хаотическом движении. Молекулы обладают массой и собственным объемом, между ними существуют силы межмолекулярного взаимодействия.

Для выяснения предела действия газовых законов *в термодинамике введено понятие идеального газа*. Под ним понимают теоретическую модель газа, представляющего собой хаотически движущиеся, равномерно распределенные по объему и непрерывно соударяющиеся упругие молекулы. При этом не учитывается взаимодействие частиц газа друг с другом.

Англичанин *Р.Бойль* и французы *Э.Мариотт*, *Ж.Гей-Люссак* и *Ж.Шарль* экспериментально установили ряд важных газовых в XVII-XIX веках законов, названных их именами. Закономерности были получены при изучении поведения газов при небольших давлениях, близких к атмосферному. Считалось, что этим законам подчиняются все реально существующие газы.

Впоследствии, когда появились более точные приборы и усовершенствовались методы исследования, было установлено, что реальные газы даже при невысоких давлениях не совсем точно следуют газовым законам. Расхождение оказывалось тем меньшим, чем меньше была плотность газа, т.е. были меньше силы межмолекулярного взаимодействия.

По **закону Бойля-Мариотта** при изотермическом сжатии или расширении газа давление изменяется обратно пропорционально объему

$$p_h V = const, \quad T = const.$$

Этот закон был установлен независимо Бойлем в 1661 г. и Мариоттом в 1676 г.

По **закону Гей-Люссака**, установленном в 1802 году, нагревание газа на 1 градус при постоянном давлении влечет за собой его расширение на  $1/273,15$  часть того объема, который он занимает при  $0^\circ\text{C}$  и при том же давлении. Или при постоянном давлении удельные объемы газа прямо пропорциональны его абсолютным температурам

$$\frac{V}{T} = const \quad \text{или} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}.$$

В совокупности эти два закона дают **уравнение Клапейрона-Менделеева**

$$p_h V = \nu RT, \quad (4.5)$$

где  $\nu$  - число молей, содержащихся в объеме;  $R$  - универсальная газовая постоянная.

Другие формы записи уравнения

$$p_h = \frac{\rho}{m} RT, \quad p_h \gamma m = RT.$$

По **закону Джоуля** внутренняя энергия идеального газа пропорциональна абсолютной температуре

$$U = \nu C_V T. \quad (4.6)$$

В соответствии с классической статистической теорией, теплоемкость одного моля всех одно-, двух- и трехатомных газов равна соответственно

$$C_V = \frac{2}{3}R, \quad \frac{5}{2}R, \quad 3R.$$

Последнее соотношение обычно плохо выполняется.

Для идеального газа справедливо еще одно соотношение.

Для начала нам требуется рассчитать работу расширения

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_h dV. \quad (4.7)$$

При изотермическом расширении газа его внутренняя энергия остается неизменной и газ производит работу, равную тому количеству тепла, которое требуется сообщить, чтобы при расширении температура газа осталась неизменной

Теплота, необходимая для нагревания одного моля газа при постоянном давлении  $C_p$  превышает теплоемкость газа при постоянном объеме  $C_v$  на величину работы  $p_h(V_2 - V_1)$ , которую газ производит вследствие расширения, когда при неизменном давлении его нагревают на 1 градус

С помощью уравнения Клапейрона-Менделеева находим:

$$p_h(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1) = R.$$

Следовательно

$$C_p - C_v = R.$$

Это есть **уравнение Р.Майера**

В 1787 году Ж.Шарль, исследовавший расширение газов, установил закон изменения давления идеального газа с изменением температуры при постоянном объеме, в соответствии с которым

$$p_h/T = const.$$

Это и есть **закон Шарля**

Используя уравнение состояния идеального газа, можем явно рассчитать физические коэффициенты. Например,

$$K_T = -\gamma \left( \frac{\partial p_h^e}{\partial \gamma} \right)_T = -\gamma \left[ \frac{\partial}{\partial \gamma} \frac{RT}{\gamma m} \right] = \gamma \frac{RT}{\gamma^2 m} = p_h^e;$$

$$\beta_T = p_h^{-1};$$

$$\alpha_T = \frac{1}{\gamma} \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{RT}{p_h m} \right] = \frac{R}{\gamma \cdot p_h \cdot m} = T^{-1};$$

$$\mu_s = \frac{\gamma T}{c_p} T^{-1} = \frac{\gamma}{c_p};$$

$$\xi = \frac{p_h^e}{T}, \quad K_S = \frac{c_p}{c_\gamma} p_h^e.$$

## 4.2.2. Основные уравнения

С точки зрения механики, жидкости и газы могут быть определены как такие среды, в которых в равновесных условиях касательные напряжения существовать не могут.

В *случае идеального газа* вектор напряжений на любой площадке ортогонален этой площадке. Иными словами, тензор напряжений является шаровым

$$\sigma_{ij} = -p_h \delta_{ij}.$$

Чаще всего под идеальным газом понимают идеальный невязкий газ. Тогда

$$p_h = p_h^e; \quad p_h^V = 0.$$

В этом случае уравнение неразрывности остается без изменения. Например, в субстанциональной форме:

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0.$$

Уравнения движения примут вид

$$\rho \mathbf{a} = \rho \mathbf{F} - \nabla p_h^e, \quad (4.8)$$

где

$$a_1 = \frac{dv_1}{dt}, \quad a_2 = \frac{dv_2}{dt}, \quad a_3 = \frac{dv_3}{dt} -$$

компоненты вектора ускорения.

Более подробная запись уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dv_1}{dt} &= \frac{\partial v_1}{\partial t} + v_1 \frac{\partial v_1}{\partial x} + v_2 \frac{\partial v_1}{\partial y} + v_3 \frac{\partial v_1}{\partial z} = F_x - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p_h^e}{\partial x}; \\ \frac{dv_2}{dt} &= \frac{\partial v_2}{\partial t} + v_1 \frac{\partial v_2}{\partial x} + v_2 \frac{\partial v_2}{\partial y} + v_3 \frac{\partial v_2}{\partial z} = F_y - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p_h^e}{\partial y}; \\ \frac{dv_3}{dt} &= \frac{\partial v_3}{\partial t} + v_1 \frac{\partial v_3}{\partial x} + v_2 \frac{\partial v_3}{\partial y} + v_3 \frac{\partial v_3}{\partial z} = F_z - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p_h^e}{\partial z}. \end{aligned}$$

Это – уравнения Эйлера.

Пусть газ находится в равновесии в *потенциальном силовом поле*, т.е. компоненты вектора ускорения – нулевые и

$$\mathbf{F} = -\nabla\Pi.$$

Следовательно,

$$-\rho\nabla\Pi = \nabla p_h^e.$$

Введем функцию давления такую, что

$$P(p) = \int_{p_0}^p \frac{dp_h^e}{\rho(p_h^e)}.$$

Ее градиент:

$$\nabla P = \frac{dP}{dp_h^e} \nabla p_h^e = \frac{1}{\rho} \nabla p_h^e.$$

Величина  $-\frac{1}{\rho} \nabla p_h^e$  может рассматриваться как отнесенный к единице массы главный вектор сил давления в данной точке или вектор объемного действия этих сил.  $P$  - потенциал объемного действия сил давления. Следовательно, уравнение баротропного равновесия можно записать в виде:

$$\Pi + P = const.$$

Газ называют баротропным, если

$$\rho = \rho(p_h),$$

плотность может рассматриваться только как функция давления. В этом случае говорят о баротропном движении и равновесии.

В противном случае имеем бароклинное движение и равновесие

$$\rho = \rho(p_h, T).$$

Частные случаи баротропного газа: газ несжимаемый, процесс изотермический; процесс адиабатный.

Для неидеальных газов строят специальные уравнения состояния, привлекая статистическую физику и эксперимент.

Из уравнения состояния (4.1) для давления при  $T = const$  имеем

$$\left(dp_h^e\right)_T = -K_T \rho d\gamma = K_T(\rho) \frac{d\rho}{\rho} \quad (4.9)$$

или

$$\frac{dp_h^e}{dt} = \frac{K_T(\rho)}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = -K_T(\rho) \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad T = const. \quad (4.10)$$

Т.е., в этом случае мы тоже можем говорить о баротропном движении и равновесии.

Если система может совершать только работу расширения, то производство энтропии равно нулю.

Действительно, в этом случае из уравнения Гиббса

$$du = Tds - p_h^e d\gamma$$

следует

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{\rho}{T} \frac{du}{dt} + \frac{p_h^e}{T} \rho \frac{d\gamma}{dt}.$$

Из уравнения баланса внутренней энергии для  $p_h = p_h^e$  имеем

$$\rho \frac{du}{dt} = -p_h^e \nabla \cdot \mathbf{v},$$

а из уравнения неразрывности –

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \rho \frac{d\gamma}{dt}.$$

Следовательно,

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\frac{p_h^e}{T} \nabla \cdot \mathbf{v} + \frac{p_h^e}{T} \rho \frac{d\gamma}{dt} = 0.$$

Таким образом, замкнутая система уравнений для описания движения идеального газа включает уравнение неразрывности (2.53), уравнения движения (4.8) и уравнение состояния. Если газ подчиняется уравнению состояния идеального газа (4.5), то такой газ называют *совершенным газом*.

## 4.3. Жидкости

### 4.3.1. Идеальная жидкость

Для упрощения теоретических исследований и выводов Л. Эйлер ввел понятие *идеальной жидкости*, т.е. такой воображаемой жидкости, которая абсолютно подвижна, несжимаема и не обладает вязкостью, т.е. при движении в ней не возникают силы внутреннего трения. Следовательно, при перемещении идеальной жидкости

по трубам отсутствуют потери энергии на трение. Так как силы трения в покоящейся реальной жидкости равны нулю, то ее свойства близки к идеальной.

В гидродинамике идеальная жидкость – это воображаемая жидкость, в которой отсутствуют вязкость и теплопроводность.

Моделью идеальной жидкости пользуются, когда вязкость не является определяющим фактором, и ею можно пренебречь. Такая идеализация допустима во многих случаях течений, рассматриваемых в гидродинамике, и дает удовлетворительное описание реальных течений жидкостей (и газов) на достаточном удалении от омываемых твердых поверхностей.

За изменение объема отвечает первый инвариант тензора деформаций  $\varepsilon_{kk}$ , тогда, если жидкость несжимаемая, то

$$\frac{d\varepsilon_{kk}}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \right) = \nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (4.11)$$

Это означает, что

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho = 0.$$

Любое из этих двух соотношений может использоваться как уравнение неразрывности для несжимаемой жидкости.

Несжимаемость среды означает, что коэффициент сжимаемости (адиабатический  $\beta = \beta_s$  и изотермический  $\beta = \beta_T$ ), определяемый как

$$\beta = -\frac{1}{\gamma} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial p_h^e} \right) = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p_h^e} \right),$$

тождественно равен нулю.

Величины

$$C_s = \sqrt{\left( \frac{\partial p_h^e}{\partial \rho} \right)_s} \text{ и } C_T = \sqrt{\left( \frac{\partial p_h^e}{\partial \rho} \right)_T}$$

есть адиабатическая и изотермическая скорости звука.

Следовательно, в несжимаемой среде обе скорости

$$C_s = \sqrt{\gamma/\beta_s} \text{ и } C_T = \sqrt{\gamma/\beta_T} -$$

бесконечны. Это означает, что любые возмущения немедленно передаются по всему потоку.

Так как в реальных жидкостях и газах скорость звука имеет конечное значение, модель несжимаемой жидкости применима лишь в случаях, когда скорость частиц мала по сравнению со скоростью звука. В случае неустановившегося движения для корректности модели необходимо также, чтобы время распространения возмущений



на расстояния, соответствующие характерному линейному размеру, было малым по сравнению со временем существенного изменения движения среды.

Опыты, подтверждающие малую сжимаемость капельных жидкостей, хорошо описаны в классических учебниках по физике (*Сивухин, том 1 и 2*). Малая сжимаемость жидкостей во многих случаях позволяет вообще пренебречь изменением объема, и тогда мы приходим к модели абсолютно несжимаемой жидкости, основные свойства которой описаны выше. Тем не менее, и в несжимаемой жидкости давление определяется степенью ее сжатия. Даже при высоких давлениях изменения объема настолько малы, что их можно не учитывать. «Можно сказать, что несжимаемая жидкость – это предельный случай сжимаемой жидкости, когда для получения бесконечно больших давлений уже достаточны бесконечно малые сжатия».

Как и в случае совершенного газа, в идеальной несжимаемой жидкости производство энтропии равно нулю, поскольку нет никаких необратимых процессов.

#### 4.3.2. Вязкая жидкость

В общем случае тензор напряжений для вязкой жидкости включает шаровую часть (давление) и девиатор

$$\sigma_{ij} = -p_h \delta_{ij} + S_{ij}, \quad (4.12)$$

компоненты которого линейно связаны со скоростями деформаций и другими переменными состояния:

$$p_h = p_h^e(\rho, T), \quad S_{ij} = S_{ij}^V(e_{\alpha\beta}, T).$$

Вязкая часть давления и упругая часть девиатора тензора напряжений в классических моделях гидродинамики не рассматриваются.

В рамках термодинамики для давления имеем уравнение состояния идеального газа, или уравнение (3.10) в дифференциальной форме.

Компоненты девиатора следуют, например, из соотношений Онзагера (3.35). Поскольку тензор скоростей деформаций и девиатор тензора напряжений – тензоры второго ранга, они связаны друг с другом посредством тензора четвертого ранга, т.е.

$$S_{ij}^V = C_{ij\alpha\beta} e_{\alpha\beta}. \quad (4.13)$$

Это – обобщенный закон Навье-Стокса для вязкой жидкости.

В случае простой изотропной среды имеем:

$$S_{ij} = 2\mu_1 e_{ij} + \lambda_1 e_{kk} \delta_{ij}, \quad (4.14)$$

где

$$e_{kk} = \dot{\varepsilon}_{kk} = \nabla \cdot \mathbf{v};$$

$\mu_1$  - динамический коэффициент вязкости.

Второй коэффициент вязкости вводится с помощью соотношения

$$\zeta = \lambda_1 + \frac{2}{3}\mu_1.$$

Следовательно, для изотропной вязкой жидкости имеет место «закон»

$$\sigma_{ij} = -p_h \delta_{ij} + 2\mu_1 e_{ij} + \left( \zeta - \frac{2}{3}\mu_1 \right) e_{kk} \delta_{ij}. \quad (4.15)$$

Второй коэффициент вязкости связан с объемной деформацией жидкости и при расчетах течений несжимаемых жидкостей не учитывается. Необходимость учета объемной вязкости может возникнуть в случаях, когда сжимаемость среды существенна, например, для процессов с большими временами релаксации (в движущемся газе с низкоскоростной реакцией); в ударных волнах и т.п.

В рамках термодинамики мы получали соотношение для вязкого давления:

$$p_h = p_h^e + p_h^V, \quad p_h^V = -\eta_V \nabla \cdot \mathbf{v},$$

где  $\eta_V$  - коэффициент объемной вязкости.

Следовательно,

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= -\left( -\eta_V \nabla \cdot \mathbf{v} + p_h^e \right) \delta_{ij} + 2\mu_1 e_{ij} + \delta_{ij} \left( \zeta - \frac{2}{3}\mu_1 \right) \nabla \cdot \mathbf{v} = \\ &= -p_h^e \delta_{ij} + 2\mu_1 e_{ij} + \delta_{ij} \left( \zeta + \eta_V - \frac{2}{3}\mu_1 \right) \nabla \cdot \mathbf{v} = \\ &= -p_h^e \delta_{ij} + 2\mu_1 e_{ij} + \delta_{ij} \left( \zeta' - \frac{2}{3}\mu_1 \right) \nabla \cdot \mathbf{v}. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Т.е., объемная вязкость сводится к некоторой поправке ко второму коэффициенту вязкости.

Если жидкость – несжимаемая, т.е. имеет место условие несжимаемости (4.11), то из (4.16) получим

$$\sigma_{ij} = -p_h^e \delta_{ij} + 2\mu_1 e_{ij}. \quad (4.17)$$

Жидкости, которые удовлетворяют законам (4.13) – (4.17), называются **Ньютоновскими**.

Неньютоновские жидкости удовлетворяют более сложным уравнениям состояния, корректность которых обсуждается в неклассических моделях термодинамики.

Подставив (4.14) в уравнения движения (2.61), найдем

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F} - \frac{1}{\rho} \nabla p_h + \frac{\lambda_1 + \mu_1}{\rho} \nabla \nabla \cdot \mathbf{v} + \frac{\mu_1}{\rho} \Delta \mathbf{v} \quad (4.18)$$

Для несжимаемой жидкости из (4.18) следует

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F} - \frac{1}{\rho} \nabla p_h + \frac{\mu_1}{\rho} \Delta \mathbf{v}. \quad (4.19)$$

Это ((4.18) и (4.19)) есть уравнения Навье-Стокса.

В скалярной форме уравнения (4.19) принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_1}{\partial t} + v_1 \frac{\partial v_1}{\partial x} + v_2 \frac{\partial v_1}{\partial y} + v_3 \frac{\partial v_1}{\partial z} &= F_x - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p_h^e}{\partial x} + v_1 \left( \frac{\partial^2 v_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_1}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_1}{\partial z^2} \right); \\ \frac{\partial v_2}{\partial t} + v_1 \frac{\partial v_2}{\partial x} + v_2 \frac{\partial v_2}{\partial y} + v_3 \frac{\partial v_2}{\partial z} &= F_y - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p_h^e}{\partial y} + v_1 \left( \frac{\partial^2 v_2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_2}{\partial z^2} \right); \\ \frac{\partial v_3}{\partial t} + v_1 \frac{\partial v_3}{\partial x} + v_2 \frac{\partial v_3}{\partial y} + v_3 \frac{\partial v_3}{\partial z} &= F_z - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p_h^e}{\partial z} + v_1 \left( \frac{\partial^2 v_3}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_3}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_3}{\partial z^2} \right). \end{aligned}$$

Производство энтропии в этом случае связано именно с вязкостью:

$$\sigma_s = p_h^V \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{S}^s \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} + \mathbf{S}^a \cdot \boldsymbol{\omega}^a \geq 0.$$

В соответствии с общей теорией, каждое слагаемое в выражении для производства энтропии должно быть неотрицательно в отдельности (см. раздел 3.3).

#### 4.4. Идеальное упругое тело

В общем случае упругим телом называют тело, в котором компоненты тензора напряжений подчиняются соотношениям

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}(\varepsilon_{\alpha\beta}, T, Z_k).$$

Из уравнений состояния (3.13) для деформируемого тела постоянного состава мы получали обобщение закона Гука в следующем виде

$$\left( d\sigma_{ij}^e \right)_{s, C_k} = C_{ij\alpha\beta}^s d\varepsilon_{\alpha\beta}, \quad (4.20)$$

где  $C_{ij\alpha\beta}$  - тензор упругих модулей. Индекс  $s$  говорит, что эти модули измерены в адиабатических условиях:

$$\left( \frac{\partial \sigma_{ij}^e}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right)_S = - \frac{\partial^2 u^*}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = C_{ij\alpha\beta}^S,$$

$\rho u = u^*$  - плотность энергии деформации (на единицу объема).

Состояние, в котором энергия деформации равна нулю, можно выбрать произвольно. И так как напряжения должны обращаться в нуль вместе с деформациями, то простейшим видом выражения для энергии деформации является квадратичная форма:

$$u^* = \frac{1}{2} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}.$$

Если производящим потенциалом будет не внутренняя энергия, а свободная энергия Гельмгольца, то в обобщенный закон Гука войдут изотермические модули

$$\left( d\sigma_{ij}^e \right)_{T, C_k} = C_{ij\alpha\beta}^T d\varepsilon_{\alpha\beta}, \quad (4.21)$$

$$\left( \frac{\partial \sigma_{ij}^e}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right)_T = - \frac{\partial^2 f^*}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = C_{ij\alpha\beta}^T.$$

Совершенно аналогично:

$$f^* = \frac{1}{2} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}, \quad \rho f = f^*.$$

Как и модули  $K_T$  и  $K_S$ , упругие модули, измеренные в разных условиях, связаны линейными соотношениями. Покажем это.

По определению,

$$C_{\sigma} = T \left( \frac{\partial s^*}{\partial T} \right)_{\sigma} = T \left( \frac{\partial s^*}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{\sigma} \left( \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T} \right)_{\sigma}.$$

Из уравнения Гиббса для энтальпии

$$dh^* = T ds^* - \varepsilon_{ij} d\sigma_{ij}^e,$$

где  $h^* = h \cdot \rho$ ;  $s^* = s \cdot \rho$ , следует

$$\left( \frac{\partial s^*}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{\sigma} = - \left( \frac{\partial \sigma_{ij}^e}{\partial T} \right)_{s^*}.$$

Поэтому

$$C_{\sigma} = -T \left( \frac{\partial \sigma_{ij}^e}{\partial T} \right)_{s^*} \left( \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T} \right)_{\sigma}.$$

Для теплоемкости при постоянной деформации имеем определение

$$C_{\varepsilon} = T \left( \frac{\partial s^*}{\partial T} \right)_{\varepsilon} = T \left( \frac{\partial s^*}{\partial \sigma_{\alpha\beta}^e} \right)_{\varepsilon} \left( \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}^e}{\partial T} \right)_{\varepsilon}.$$

На основе уравнения Гиббса для  $u^*$

$$du^* = T ds^* + \sigma_{ij}^e d\varepsilon_{ij},$$

найдем

$$\left( \frac{\partial s^*}{\partial \sigma_{\alpha\beta}^e} \right)_{\varepsilon} = \left( \frac{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}{\partial T} \right)_{s^*}$$

и

$$C_{\varepsilon} = T \left( \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}^e}{\partial T} \right)_{\varepsilon} \left( \frac{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}{\partial T} \right)_{s^*}.$$

Следовательно,

$$\frac{C_{\sigma}}{C_{\varepsilon}} = - \underbrace{\left( \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T} \right)_{\sigma}}_{\text{-----}} \underbrace{\left( \frac{\partial \sigma_{ij}^e}{\partial T} \right)_{s^*}}_{\text{~~~~~}} \underbrace{\left( \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}^e}{\partial T} \right)_{\varepsilon}}_{\text{-----}} \underbrace{\left( \frac{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}{\partial T} \right)_{s^*}}_{\text{~~~~~}}. \quad (4.22)$$

Второй и четвертый сомножители в (4.22) дают:

$$\left(\frac{\partial \sigma_{ij}^e}{\partial T}\right)_{s^*} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}\right)_{s^*} = \left(\frac{\partial \sigma_{ij}^e}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}\right)_{s^*} = C_{ij\alpha\beta}^s -$$

адиабатические упругие модули.

Из уравнений Гиббса для  $g^*$  и  $f^*$

$$dg^* = -s^* dT - \varepsilon_{ij} d\sigma_{ij}^e; \quad df^* = -s^* dT + \sigma_{ij}^e d\varepsilon_{ij}$$

имеем соответственно

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T}\right)_{\sigma} = \left(\frac{\partial s^*}{\partial \sigma_{ij}^e}\right) \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}^e}{\partial T}\right)_{\varepsilon} = -\left(\frac{\partial s^*}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}\right)_{T}.$$

Тогда первый и третий сомножители в (4.22) собираем следующим образом:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T}\right)_{\sigma} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial \sigma_{\alpha\beta}^e}\right)_{\varepsilon} = -\left(\frac{\partial s^*}{\partial \sigma_{ij}^e}\right)_{T} \left(\frac{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}{\partial s^*}\right)_{T} = -\left(\frac{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}{\partial \sigma_{ij}^e}\right)_{T} = -\frac{1}{C_{ij\alpha\beta}^T}.$$

Следовательно,

$$\frac{C_{\sigma}}{C_{\varepsilon}} = \frac{C_{ij\alpha\beta}^s}{C_{ij\alpha\beta}^T}. \quad (4.23)$$

Для обычных условия различием модулей, измеренных в разных условиях, как правило, пренебрегают, так же как и пренебрегают различием теплоемкостей.

Если деформации малы, то от приращений можем перейти к абсолютным величинам

$$\sigma_{ij}^e = C_{ij\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta}. \quad (4.24)$$

Тензор упругих модулей  $C$  содержит 81 компоненту. Но так как тензоры напряжений и деформаций – симметричны (модели с несимметричным тензором напряжений требуют отдельного рассмотрения), т.е.

$$\sigma_{ij}^e = \sigma_{ji}^e \quad \text{и} \quad \varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji},$$

То число независимых компонент тензора упругих коэффициентов сокращается до 36 (*Зарубин, Кувыркин; Най; Сиротин, Шаскольская*).

Далее, если учесть очевидные равенства

$$\frac{\partial^2 g}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \frac{\partial^2 g}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{ij}},$$

то появится еще одно условие:

$$C_{ij\alpha\beta} = C_{ji\alpha\beta} = C_{ij\beta\alpha} = C_{\alpha\beta ij}.$$

Теперь число независимых компонент тензора  $C$  сокращается до 21.

Далее, тензор  $C$  обладает центральной симметрией: при смене направления осей координат компоненты этого тензора не изменяются.

Если из 21-го компонента тензора  $C$  отличны от нуля только 9:

$$C_{1111}; C_{2222}; C_{3333}; C_{1122}; C_{1133}; C_{2233}; C_{2323}; C_{3131}; C_{1212},$$

то такую сплошную среду называют *ортотропной*.

Упругое ортотропное тело с коэффициентами упругости

$$C_{1111} = C_{2222} = C_{3333};$$

и

$$C_{1122} = C_{1133} = C_{2233} = C_{2323} = C_{3131} = C_{1212} = \frac{1}{2}(C_{1111} - C_{1122}),$$

называют изотропным.

Для него вводят обозначения

$$\lambda = C_{1122} \text{ и } \mu = \frac{1}{2}(C_{1111} - C_{1122}).$$

Это – коэффициенты Ламе.

В этом случае

$$C_{ij\alpha\beta} = \lambda \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} + \mu (\delta_{i\alpha} \delta_{j\beta} + \delta_{i\beta} \delta_{j\alpha}).$$

В результате в случае изотропного тела соотношения закона Гука принимают вид, обычный для теории упругости

$$\sigma_{ij} = 2\mu \varepsilon_{ij} + \lambda \varepsilon_{kk} \delta_{ij}, \quad (4.25)$$

где  $\lambda, \mu$  - коэффициенты Ламэ, связанные с модулем упругости (модулем Юнга) и коэффициентом Пуассона соотношениями

$$\lambda = \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)}; \mu = G = \frac{E}{2(1+\nu)} \dots \quad (4.26)$$

( $G$  модуль сдвига), а деформации удовлетворяют соотношениям Коши (2.43)

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right).$$

Как и компоненты тензора  $\mathbf{C}$ , коэффициенты Ламе могут быть определены как изотермические, так и как адиабатические. Модуль всестороннего сжатия связан с ними соотношением

$$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu.$$

Подставляя (4.25) с учетом соотношений Коши в уравнения баланса импульса (2.61), найдем уравнения движения в виде

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = (\lambda + \mu)\nabla\nabla \cdot \mathbf{u} + \mu\Delta\mathbf{u} + \rho\mathbf{F}. \quad (4.27)$$

Это есть уравнения Ламэ. В скалярной форме в декартовой системе координат они принимают вид

$$\rho a_1 = (\lambda + \mu) \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial u_2}{\partial y} + \frac{\partial u_3}{\partial z} \right) + \mu \left( \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_1}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_1}{\partial z^2} \right) + \rho F_x,$$

$$\rho a_2 = (\lambda + \mu) \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial u_2}{\partial y} + \frac{\partial u_3}{\partial z} \right) + \mu \left( \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_2}{\partial z^2} \right) + \rho F_y,$$

$$\rho a_3 = (\lambda + \mu) \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial u_2}{\partial y} + \frac{\partial u_3}{\partial z} \right) + \mu \left( \frac{\partial^2 u_3}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_3}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_3}{\partial z^2} \right) + \rho F_z.$$

Если малы не только деформации, но и скорости и перемещения, то вектор ускорений можно представить в форме

$$\mathbf{a} = \frac{d\mathbf{v}}{dt} \approx \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2},$$

тогда уравнения Ламэ принимают вид

$$\frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = \frac{(\lambda + \mu)}{\rho_0} \nabla\nabla \cdot \mathbf{u} + \frac{\mu}{\rho_0} \Delta\mathbf{u} + \mathbf{F}. \quad (4.28)$$

В случае упругого тела с малыми деформациями уравнение неразрывности не требуется. Плотность постоянная. Энтропия не производится.



## 4.5. Идеальные среды в неизотермических условиях

### 4.5.1. Уравнение энергии для идеальных сред

К идеальным средам в неизотермических условиях применимы все уравнения классической термодинамики.

Из общего соотношения (2.87) следует, что уравнение баланса внутренней энергии может быть представлено в форме

$$\rho \frac{du}{dt} = A + \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{v}, \quad (4.29)$$

где

$$A = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T + \sum_{k=1}^n \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{J}_k, \quad \nabla \mathbf{v} = \mathbf{e} + \boldsymbol{\omega},$$

$\mathbf{e}$  - тензор скоростей деформации с компонентами

$$e_{ij} = \frac{1}{2} (\nabla_j V_i + \nabla_i V_j);$$

$\boldsymbol{\omega}$  - тензор поворотов с компонентами

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} (\nabla_j V_i - \nabla_i V_j).$$

Рассмотрим частные варианты уравнения энергии для простых сред. Массовые силы не учитываем.

В случае простой невязкой среды, в которой внешние силы отсутствуют и  $\boldsymbol{\sigma} = -p_h^e \boldsymbol{\delta}$ ,  $\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{v} = -p_h^e \nabla \cdot \mathbf{v}$ , основная форма уравнения Гиббса имеет вид (3.3) или

$$\frac{du}{dt} = -p_h^e \frac{d\gamma}{dt} + T \frac{ds}{dt}. \quad (4.30)$$

Подставляя (4.30) в (4.29), находим

$$\rho \left[ T \frac{ds}{dt} - p_h^e \frac{d\gamma}{dt} \right] = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - p_h^e \nabla \cdot \mathbf{v}. \quad (4.31)$$

Из уравнения неразрывности следует

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt}.$$

Так как  $\gamma = \frac{1}{\rho}$  и  $\frac{d\gamma}{dt} = -\frac{1}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt}$ , то вместо (4.31) имеем

$$\rho \left[ T \frac{ds}{dt} + p^e \frac{1}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt} \right] = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T + p^e \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt}$$

или

$$\rho T \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T. \quad (4.32)$$

Это есть уравнение энергии в форме уравнения теплопроводности. Уравнение (4.32) имеет место для газов, невязких жидкостей и упругих сред.

В адиабатических условиях имеем

$$\frac{ds}{dt} = 0. \quad (4.33)$$

В частном случае несжимаемых сред имеем  $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$  и

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = 0; \quad -\frac{1}{\gamma} \frac{d\gamma}{dt} = 0; \quad d\gamma = 0,$$

т.е.  $(du)_\gamma = Tds$ .

Тогда

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial s} \right)_\gamma ds \equiv \frac{T}{c_\gamma} ds,$$

где  $c_\gamma$  - теплоемкость при постоянном объеме.

Следовательно, для несжимаемых сред уравнение энергии (уравнение теплопроводности) принимает вид

$$\rho c_\gamma \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T \quad (4.34)$$

Для изотропной линейной вязкой жидкости Навье-Стокса справедливо (4.14) или

$$s_{ij}^V = 2\mu_1 \frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} + \lambda_1 \delta_{ij} \nabla \cdot \mathbf{v}; \quad p_h^V = 0.$$

Тогда учитывая, что теперь

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{v} = -p_h^e \nabla \cdot \mathbf{v} + s^V \cdot \nabla \mathbf{v}$$

и используя аналогичные предыдущему выкладки, приходим к уравнению теплопроводности вида

$$\rho c_\gamma \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T + s^V \cdot \nabla \mathbf{v}. \quad (4.35)$$

Если среда сжимаемая, то  $s = s(T, \gamma)$  и

$$ds = \frac{c_\gamma}{T} dT + \xi d\gamma = \frac{c_\gamma}{T} dT + K_T \alpha_p d\gamma.$$

Следовательно,

$$\frac{ds}{dt} = \frac{c_\gamma}{T} \frac{dT}{dt} + K_T \alpha_p \frac{d\gamma}{dt}.$$

Поэтому для сжимаемого идеального газа имеем уравнение теплопроводности вида

$$\rho c_\gamma \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - K_T \alpha_p T \rho \frac{d\gamma}{dt}, \quad (4.36)$$

а для сжимаемой вязкой жидкости –

$$\rho c_\gamma \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - p_h^V \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{S}^V \cdot \nabla \mathbf{v} - K_T \alpha_p T \nabla \cdot \mathbf{v}. \quad (4.37)$$

В случае упругого твердого тела вместо уравнений состояния для энтропии (4.1) и (4.3) имеем (раздел 4.5.4):

$$ds = \frac{c_\varepsilon}{T} dT + \frac{\beta_{ij}^T}{\rho} d\varepsilon_{ij}$$

и

$$ds = \frac{c_\sigma}{T} dT + \frac{\alpha_{ij}^T}{\rho} d\sigma_{ij}^e$$

где  $\beta_{ij}^T = C_{ijkl} \alpha_{kl}^T$  - тензор коэффициентов термоупругости;  $\alpha_{kl}^T$  - тензор коэффициентов теплового расширения.

В результате две формы уравнения теплопроводности для упругого тела примут вид

$$\rho c_\varepsilon \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - T \sum_{(i,j)} \beta_{ij}^T \frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} \quad (4.38)$$

и

$$\rho c_\sigma \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - T \sum_{(i,j)} \alpha_{ij}^T \frac{d\sigma_{ij}}{dt}. \quad (4.39)$$

Чтобы конкретизировать представленные уравнения энергии и некоторые модели простых сред, далее нам потребуется определить поток тепла.

#### 4.5.2. Закон Фурье и уравнение теплопроводности

Рассмотрим системы, в которых имеет место лишь явление теплопроводности. В этом случае интенсивность источника энтропии дается формулой (раздел 3.3)

$$\sigma_s = -\frac{1}{T^2} \mathbf{J}_T \cdot \nabla T .$$

Согласно теории Онзагера, термодинамической силой, обуславливающей явление теплопроводности, является вектор

$$\mathbf{X}_T^* = -\frac{\nabla T}{T} = -\nabla \ln T$$

Тогда в соответствии с этой же теорией имеем

$$\mathbf{J}_T = -L_{TT} \cdot \frac{\nabla T}{T} , \quad (4.40)$$

где в общем случае анизотропной среды величина  $L_{TT}$  является положительно определенным тензором, связанным с тензором коэффициентов теплопроводности простым соотношением

$$\lambda_T = \frac{L_{TT}}{T} . \quad (4.41)$$

Следовательно, наше феноменологическое уравнение для потока тепла представляет собой закон Фурье

$$\mathbf{J}_T = -\lambda_T \cdot \nabla T . \quad (4.42)$$

Для изотропной среды  $\lambda_T$  - скаляр.

Коэффициент теплопроводности зависит от температуры, состава и структуры среды и является экспериментально определяемым параметром материала.

Для простейшего случая однородного тела, в котором есть лишь градиент температуры, но изменение объема вследствие теплового расширения пренебрежимо мало, уравнение теплопроводности следует из (4.34) или (4.38), (4.39):

$$C_\gamma \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T , \quad (4.43)$$

$$C_\varepsilon = C_\gamma = -T \left( \frac{\partial^2 f^*}{\partial T^2} \right)_\gamma .$$

Так как

$$C_p = C_v + \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial \gamma} \right)_T + p \right] \cdot \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p,$$

а изменения объема нет, то в этом случае с помощью закона Фурье придем к обычному уравнению теплопроводности

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda_T \nabla T), \quad (4.44)$$

где  $C$  - объемная теплоемкость.

Уравнение (4.42) вполне пригодно для описания процессов теплопроводности в простых средах при не слишком интенсивных внешних воздействиях. В некоторых ситуациях, например, при описании процессов в плазме, в структурированных средах, при моделировании динамических процессов воздействия лазерного излучения на вещество и т.д. такое уравнение перестает быть корректным, по крайней мере, для малых значений времени.

Однако, как уже говорилось, линейные соотношения между потоками и силами не всегда выполняются. Это относится и к явлению теплопроводности. В качестве примера обобщения (4.42) на сильно неравновесные процессы можно предложить соотношение

$$\mathbf{J}_T = -\lambda_T \cdot \nabla T - t_T \frac{\partial \mathbf{J}_T}{\partial t}, \quad (4.45)$$

включающее локальную скорость изменения потока тепла и время релаксации теплового потока  $t_T$ . Это уравнение впервые было предложено Лыковым А.В., а затем обосновано методами термодинамики необратимых процессов.

Используя (4.45) и (4.43), для «неподвижных» сред придем к уравнению теплопроводности гиперболического типа

$$C \left( \frac{\partial T}{\partial t} + t_T \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \right) = \nabla \cdot (\lambda_T \nabla T). \quad (4.46)$$

Уравнение (4.46) отличается от обычного параболического уравнения переноса тепла (4.44) наличием второй производной температуры по времени, что учитывает конечную скорость переноса теплоты. В отличие от уравнения параболического типа, решения (4.46) имеют четко очерченный фронт волны, перемещающийся с конечной скоростью  $w_T = \sqrt{\lambda_T / (C t_T)}$ .

Следует отметить, что конечная скорость распространения возмущений может быть получена из решения нелинейного уравнения теплопроводности параболического типа в том случае, когда при определенных условиях коэффициент теплопроводности стремится к нулю.

### 4.5.3. Несжимаемая жидкость в неизотермических условиях

Если плотность несжимаемой среды ( $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ ) зависит от температуры и давления  $\rho = \rho(T, p_h)$ , то явление теплового расширения в моделях идеальных сред можно учесть следующим образом.

По определению,

$$\alpha_T = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p_h} = - \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p_h} .$$

Тогда

$$\alpha_T \approx - \frac{1}{\rho_0} \left( \frac{\rho - \rho_0}{T - T_0} \right)_{p_h}$$

и

$$\rho = \rho_0 [1 - \alpha_T (T - T_0)]. \quad (4.47)$$

В результате приходим к модели несжимаемой жидкости в приближении Обербека-Буссинеска, в рамках которой во многих публикациях исследуется роль теплового расширения в гидродинамике. Это – одна из самых популярных моделей в гидродинамике.

Это приближение справедливо, если жидкость – однородна по составу и в ней нет химических реакций, перепады температуры невелики.

В классическом варианте модели изменение плотности с температурой учитывается только при массовых силах в уравнении движения:

$$\rho_0 \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla p_h^e + \mu_1 \Delta \mathbf{v} + \rho_0 (1 - \alpha_T (T - T_0)) \mathbf{g},$$

где последнее слагаемое представляет собой массовую силу, вызванную действием гравитации,  $\mathbf{g}$  - ускорение свободного падения. Используя переопределение

$$-\nabla p_h^e + \rho_0 (1 + \alpha_T T_0) \mathbf{g} = -\nabla P,$$

придем к окончательной модели:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{v}}{dt} &= - \frac{1}{\rho_0} \nabla P + \nu_1 \Delta \mathbf{v} - \alpha_T T \cdot \mathbf{g}; \\ \frac{dT}{dt} &= \kappa \Delta T; \\ \nabla \cdot \mathbf{v} &= 0. \end{aligned} \quad (4.48)$$

Производство энтропии в этом случае связано только с теплопроводностью.

#### 4.5.4. Основные уравнения теории термоупругости

Определяющие соотношения теории термоупругости включают уравнения для энтропии (раздел 4.5.3) и соотношения между компонентами тензоров напряжения, и деформаций, а также температурой. В этом случае, как и для упругого тела,

$$\sigma_{ij} \equiv \sigma_{ij}^e.$$

Чтобы «построить» определяющие соотношения, можем воспользоваться уравнением Гиббса для энергии Гельмгольца  $f$

$$df = -sdT + \sigma_{ij}\rho^{-1}d\varepsilon_{ij}$$

и для энергии Гиббса  $g$

$$dg = -sdT - \varepsilon_{ij}\rho^{-1}d\sigma_{ij}$$

Следовательно,

$$s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_\varepsilon, \quad s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_\sigma \quad (4.49)$$

и

$$\sigma_{ij} = \rho\left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_{ij}}\right)_T, \quad \varepsilon_{ij} = \rho\left(\frac{\partial g}{\partial \sigma_{ij}}\right)_T. \quad (4.50)$$

Для каждого из уравнений Гиббса можем записать систему уравнений состояния. Так, для энергии Гельмгольца  $f = f(T, \varepsilon_{ij})$  имеем

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_\varepsilon dT + \left(\frac{\partial s}{\partial \varepsilon_{ij}}\right)_T d\varepsilon_{ij},$$

$$d\sigma_{ij} = \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial T}\right)_\varepsilon dT + \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}}\right)_T d\varepsilon_{kl}.$$

Известные производные (см. разделы 4.4 и 3.3)

$$T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_\varepsilon = -T\left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2}\right)_\varepsilon = c_\varepsilon -$$

теплоемкость при постоянстве деформаций,

$$\left( \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \right)_T = \rho \left( \frac{\partial^2 f}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \right)_T = C_{ijkl}^T -$$

коэффициенты упругости или коэффициенты жесткости или изотермические упругие модули

Смешанные производные описывают один из самых известных перекрестных эффектов (тепловое расширение), который наблюдается и в газах, и в жидкостях и в твердых телах. Эти коэффициенты

$$\beta_{ij} = \rho \left( \frac{\partial s}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_T = -\rho \left( \frac{\partial^2 f}{\partial \varepsilon_{ij} \partial T} \right) = -\rho \left( \frac{\partial^2 f}{\partial T \partial \varepsilon_{ij}} \right) = -\left( \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial T} \right)_\varepsilon$$

образуют тензор коэффициентов термоупругости.

В результате найдем систему неравновесных уравнений состояния

$$ds = \frac{c_\varepsilon}{T} dT + \frac{\beta_{ij}^T}{\rho} d\varepsilon_{ij}, \quad d\sigma_{ij} = -\beta_{ij}^T dT + C_{ijkl}^T d\varepsilon_{kl}. \quad (4.51)$$

Аналогично, основываясь на уравнения Гиббса для  $g = g(T, \sigma_{ij})$ , найдем систему уравнений состояния

$$ds = \frac{c_\sigma}{T} dT + \frac{\alpha_{ij}}{\rho} d\sigma_{ij}, \quad d\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij} dT + s_{ijkl}^T d\sigma_{kl}, \quad (4.52)$$

где

$$T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_\sigma = -T \left( \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_\sigma = c_\sigma -$$

теплоемкость при постоянстве напряжений,

$$\left( \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}} \right)_T = -\rho \left( \frac{\partial^2 g}{\partial \sigma_{kl} \partial \sigma_{ij}} \right)_T = s_{ijkl}^T -$$

тензор коэффициентов упругой податливости.

Перекрестные слагаемые содержат тензор коэффициентов теплового расширения

$$\alpha_{ij} = \left( \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T} \right)_\sigma = -\left( \frac{\partial^2 g}{\partial T \partial \sigma_{ij}} \right) = -\left( \frac{\partial^2 g}{\partial \sigma_{ij} \partial T} \right) = \rho \left( \frac{\partial s}{\partial \sigma_{ij}} \right)_T.$$



Вторые из соотношений (4.51) и (4.52) есть две различные формы обобщенных соотношений Дюамеля-Неймана для термоупругого тела. Эти соотношения записаны в приращениях или в виде полных дифференциалов и есть непосредственное следствие того факта, что потенциалы Гиббса и Гельмгольца являются однозначными функциями своих переменных состояния. Если бы мы знали явный вид функциональных зависимостей  $f = f(T, \varepsilon_{ij})$  или  $g = g(T, \sigma_{ij})$ , то, пользуясь равенствами (4.49) и (4.50), мы могли бы найти явные соотношения между термодинамическими переменными состояния. Но для записи (4.51) или (4.52) таких знаний не требуется. Для того чтобы записать определяющие соотношения в приращениях, достаточно принять, что приращения термодинамических потенциалов являются квадратичными полиномами приращений соответствующих им переменных состояния.

Если приращения малы, то соотношения в приращениях будут эквивалентны линейным соотношениям. Например,

$$\sigma_{ij} = -\beta_{ij}^T (T - T_0) + C_{ijkl}^T \varepsilon_{kl} \quad \text{и} \quad \varepsilon_{ij} = \alpha_{ij} (T - T_0) + s_{ijkl}^T \varepsilon_{kl}, \quad (4.53)$$

Несложно показать, что

$$\beta_{ij}^T = C_{ijkl}^T \alpha_{kl}. \quad (4.54)$$

Тензоры  $\alpha_{ij}$  и  $\beta_{ij}^T$  - симметричные тензоры второго ранга. Тензор коэффициентов теплового расширения может иметь отрицательные собственные значения. Иногда можно встретить утверждение, что на тензоры  $\alpha_{ij}$ ,  $\beta_{ij}^T$  и  $C_{ijkl}^T$  распространяется положение теории Онзагера о положительной определенности матрицы коэффициентов. На самом деле теория Онзагера здесь ни при чем.

Положительность матрицы, составленной из коэффициентов теплового расширения и др. следует из положительной определенности термодинамических потенциалов и условия устойчивости состояния термодинамического равновесия, сохраняющего свои свойства и в локальном объеме. В соответствии с условием устойчивости равновесия (Базаро, Пригожин) второй дифференциал термодинамического потенциала для выбранных условий наблюдения должен быть неотрицательным. Так, если условие равновесия наступает при условии  $dT = 0, d\sigma_{ij} = 0$ , то необходимо выполнение неравенства

$$d^2 g \geq 0,$$

следовательно, все вторые частные производные энергии Гиббса по температуре и напряжениям. А это и есть тензоры  $\alpha_{ij}$ ,  $\beta_{ij}^T$  и  $C_{ijkl}^T$ . Следовательно,

$$\|\alpha_{ij}\| \geq 0, \|\beta_{ij}^T\| \geq 0 \text{ и } \|C_{ijkl}^T\| \geq 0.$$

Неотрицательными должны быть и все главные миноры этих тензоров.

Аналогичные условия имеют место для адиабатических коэффициентов.

Структура тензоров  $\alpha_{ij}$ ,  $\beta_{ij}^T$  и  $C_{ijkl}^T$  зависит от типа симметрии кристаллической решетки.

В случае изотропного тела имеем

$$\alpha = \begin{vmatrix} \alpha_T/3 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_T/3 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_T/3 \end{vmatrix}$$

и

$$d\sigma_{ij} = 2\mu d\varepsilon_{ij} + \delta_{ij}[\lambda d\varepsilon_{kk} - 3K\alpha_T dT], \quad (4.55)$$

или

$$\sigma_{ij} = 2\mu\varepsilon_{ij} + \delta_{ij}[\lambda\varepsilon_{kk} - 3K\alpha_T(T - T_0)], \quad (4.56)$$

где  $\lambda, \mu$  - уже известные коэффициенты Ламэ,  $K = \lambda + \frac{2}{3}\mu$  - изотермический модуль всестороннего сжатия, т.е. для описания механического поведения (состояния) упругого тела нам требуется две константы (иначе: из коэффициентов тензора упругих модулей, как и в случае упругости, оказываются независимыми только два). Третий независимый физический параметр – это коэффициент теплового расширения.

Итак, модель термоупругого тела включает уравнение неразрывности (2.53), уравнение движения ((2.61), очевидно, в общем случае оно не изменяется), уравнение энергии в форме уравнения теплопроводности и определяющие соотношения.

К этим уравнениям следует добавить соотношения, связывающие компоненты тензора деформаций и компоненты вектора скорости

$$\frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right). \quad (4.57)$$

Возможны более простые частные варианты теории, подобные теории упругости.

Дополнительный вариант теории термоупругости (обобщенная термоупругость – Коляно, Подстригач) получается при использовании вместо закона Фурье обобщенного закона (4.45).

#### 4.6. Вопросы и задания

1. Чем различаются формы обобщенных уравнений состояния? Сколько независимых физических «констант» содержат уравнения состояния для идеальных сред?
2. Перечислите модели идеальных сред
3. В чем заключается приближения Обербека-Буссинеска?
4. В чем заключаются особенности несжимаемых сред?
5. Пользуясь экспериментально установленными законами Гука и Пуассона, покажите справедливость соотношений (4.26).
6. Покажите справедливость равенства
 
$$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu.$$
7. Запишите различные формы уравнения энергии для идеальных сред. Чем они отличаются?
8. Когда следует использовать обобщенный закон Фурье?
9. Основываясь на литературе, укажите, какие еще среды можно назвать идеальными?
10. Выпишите одномерные уравнения Эйлера, Навье-Стокса (для сжимаемой и несжимаемой жидкости) и уравнение Ламе.

## 5. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СРЕДЫ

---

---

### 5.1. Химические реакции в гомогенной среде

#### 5.1.1. Термодинамические ограничения

Пусть гомогенная система состоит из  $n$  веществ, которые распределены в системе однородно. Состав среды можно определить по-разному.

Пусть общее число частиц в системе

$$N = \sum_{i=1}^n N_i, \quad (5.1)$$

где  $N_i$  - число частиц данного сорта. Под числами частиц можно понимать число молей частиц данного сорта. Тогда величины

$$y_i = \frac{N_i}{N} \quad (5.2)$$

будут относительными мольными концентрациями веществ.

Из (5.1) следует

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1.$$

Выше мы ввели массовые концентрации  $C_k$ . Между двумя типами концентраций легко установить связь. По определению:

$$N_k = \frac{M_k}{m_k}.$$

Следовательно,

$$y_i = \frac{N_i}{N} = \frac{M_i/m_i}{\sum_{k=1}^n M_k/m_k} = \frac{C_i/m_i}{\sum_{k=1}^n C_k/m_k}. \quad (5.3)$$

(Мы разделили числитель и знаменатель на сумму всех масс).

Вместо числа частиц (молей) можно использовать число частиц в единице объема

$$n_k = \frac{\rho_k}{m_k} = \frac{\rho C_k}{m_k}; \quad (5.4)$$

Определение относительных мольных концентраций остается тем же.

Изменение числа частиц сорта  $i$  в реакции  $j$  следует из равенства

$$d_j n_i = \nu_{ij} \Phi_j dt,$$

где  $\Phi_j$  - скорость реакции  $j$ , моль/(м<sup>3</sup>с),  $\nu_{ij}$  - стехиометрический коэффициент компонента  $i$  в реакции  $j$ . Скорость реакции можем выразить через изменение любого из компонентов:

$$\Phi_j = \frac{1}{\nu_{1j}} \frac{d_j n_1}{dt} = \frac{1}{\nu_{2j}} \frac{d_j n_2}{dt} = \dots = \frac{1}{\nu_{ij}} \frac{d_j n_i}{dt} = \frac{d\xi_j}{dt},$$

где  $\xi_j$  - координата или путь реакции; имеет одно и то же значение для всех веществ, участвующих в реакциях,  $[\xi_j] = \text{моль/м}^3$ . Еще одно название - степень полноты реакции. Для любых  $i, j$  имеет место равенство

$$d\xi_j = \frac{d_j n_i}{\nu_{ij}}. \quad (5.5)$$

Вместе с другими термодинамическими переменными, например, с давлением и температурой, координата реакции является нормальной термодинамической переменной состояния.

Изменение числа частиц сорта  $i$  во всех реакциях в единице объема закрытой системы есть

$$dn_i = \sum_{j=1}^r d_j n_i = \sum_{j=1}^r \nu_{ij} \Phi_j dt = \sum_{j=1}^r \nu_{ij} d\xi_j.$$

Уравнение Гиббса (3.3) для многокомпонентной среды имеет вид:

$$du = Tds - p_h^e d\gamma + \sum_{k=1}^n g_k dC_k.$$

Если нет обмена энергией и массой с окружающей средой и объем не изменяется, то из уравнения Гиббса для  $u$  следует

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \rho \frac{du}{dt} + \frac{p_h^e}{T} \rho \frac{d\gamma}{dt} - \sum_{(i)} \frac{g_i}{T} \rho \frac{dC_i}{dt} = - \sum_{(i)} \frac{g_i}{T} \rho \frac{dC_i}{dt}.$$

Так как  $C_i = m_i n_i / \rho$ , то

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^n g_i m_i \sum_{j=1}^r \nu_{ij} \frac{d\xi_j}{dt} = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r A_j \frac{d\xi_j}{dt} = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r A_j \Phi_j, \quad (5.6)$$

где

$$A_j = -\sum_{i=1}^n g_i m_i \nu_{ij} - \quad (5.7)$$

химическое сродство реакции  $j$ .

Производство энтропии, связанное с химическими реакциями, есть

$$\sigma_s = \sum_{j=1}^r \frac{\Phi_j A_j}{T} \geq 0.$$

В соответствии с представлениями ТНП, потоком для скорости химической реакции является ее скорость. А термодинамической силой, сопряженной этому потоку, является сродство химической реакции.

В соответствии с теорией Онзагера, можем записать

$$J_i = \Phi_i = \sum_{m=1}^r l_{im} \frac{A_m}{T}.$$

С другой стороны, экспериментальные исследования показывают, что в небольшом интервале изменения химического сродства для каждой реакции выполняется соотношение

$$\Phi_j = l_j A_j, \quad l_j > 0.$$

Требования второго закона термодинамики накладывают определенные ограничения на матрицу коэффициентов или на скорости реакций, если они протекают совместно.

Если протекает единственная реакция, то уравнение этой реакции можно представить в виде

$$\sum_{k=1}^n \nu_k m_k = 0. \quad (5.8)$$

Массовые концентрации компонентов изменяются в соответствии с уравнениями баланса

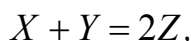
$$\rho \frac{dC_i}{dt} = \omega_i,$$

где  $\omega_i = v_i m_i \Phi$ , причем  $[\omega_i] = \text{кг}/(\text{м}^3 \text{с})$ ;  $[\Phi] = \text{Моль}/(\text{м}^3 \text{с})$

$$\sigma_s = \frac{\Phi A}{T} = l \left( \frac{A}{T} \right)^2,$$

где  $A = - \sum_{k=1}^n m_k v_k g_k$ ,  $[A] = \text{Дж}/\text{моль}$ ;  $[g_k] = \text{Дж}/\text{кг}$ ;  $[\sigma_s] = \text{Дж}/(\text{К м}^3 \text{с})$ .

Например, в закрытой системе имеется реакция



тогда

$$\frac{dn_X}{-1} = \frac{dn_Y}{-1} = \frac{dn_Z}{2} = d\xi$$

и

$$A = -[m_X v_X g_X + m_Y v_Y g_Y + m_Z v_Z g_Z] = m_X g_X + m_Y g_Y - 2m_Z g_Z.$$

Вычислим производство энтропии:

$$ds_i = \sigma_s dt = \frac{1}{T} [m_X g_X + m_Y g_Y - 2m_Z g_Z] d\xi \geq 0.$$

Изменение энергии Гиббса в реакции

$$G_{XYZ} = m_X g_X + m_Y g_Y - 2m_Z g_Z -$$

функция температуры и состава.

Если  $G_{XYZ} > 0$ , то  $\xi$  увеличивается.

Если  $G_{XYZ} < 0$ , то  $\xi$  уменьшается.

В общем случае осуществимость реакции зависит от характера зависимости химических потенциалов от температуры и состава. Если в реакции участвуют твердые вещества, скорость реакции дополнительно зависит от особенностей структуры. В неоднородной системе скорость реакции непосредственно связана с процессами переноса.

### 5.1.2. Время релаксации реакции

Пусть протекает единственная реакция.

Осуществимость реакции зависит от условий, в которых она протекает.

В соответствии с (5.6), мы можем использовать вместо концентраций компонентов  $C_i$  сродство химических реакций в качестве обобщенной координаты. Тогда уравнение Гиббса для единственной реакции примет вид

$$du = Tds - p_h^e d\gamma - \rho^{-1} A d\xi,$$

тогда

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{du}{dt} + \frac{p_h^e}{T} \frac{d\gamma}{dt} + \frac{A}{T\rho} \frac{d\xi}{dt},$$

Следовательно, сродство химической реакции можно определить следующим образом

$$A = \rho T \left( \frac{\partial s}{\partial \xi} \right)_{u, \gamma} = -\rho \left( \frac{\partial u}{\partial \xi} \right)_{s, \gamma}. \quad (5.9)$$

Используя другие термодинамические потенциалы, можем дать еще три определения химического сродства

$$A = -\rho \left( \frac{\partial h}{\partial \xi} \right)_{s, p} = -\rho \left( \frac{\partial f}{\partial \xi} \right)_{\gamma, T} = -\rho \left( \frac{\partial g}{\partial \xi} \right)_{p, T}. \quad (5.10)$$

Так как

$$\frac{d\xi}{dt} = \Phi = l \frac{A}{T}, \quad (5.11)$$

а сродство реакции  $A$  зависит от координаты реакции  $\xi$  и двух других переменных состояния, соответствующих условиям протекания реакции:

$$A = A(T, \gamma, \xi) \text{ или } A = A(T, p, \xi) \text{ или } A = A(s, \gamma, \xi) \text{ или } A = A(s, p, \xi),$$

то мы фактически имеем четыре варианта кинетического уравнения.

В соответствии с выписанными выше размерностями физических величин, получаем

$$[l] = \frac{\text{моль}^2 \text{К}}{\text{с} \cdot \text{м}^3 \text{Дж}}.$$



В условиях равновесия  $s = const$ , поэтому равновесное значение химического сродства равно нулю.

Пусть система отклонилась от равновесного состояния, которое характеризуется некоторым значением  $\xi_{eq}$ . Полагая, что отклонение от равновесия незначительное, разложим химическое сродство в ряд Тейлора вблизи равновесного значения, ограничиваясь первым членом разложения

$$A = \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} (\xi - \xi_{eq}).$$

Тогда

$$\frac{d\xi}{dt} = l \frac{1}{T} \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} (\xi - \xi_{eq}). \quad (5.12)$$

Феноменологический коэффициент  $l$  для всех четырех типов кинетических уравнений одинаков, но производные – различны.

Например, в условиях постоянства температуры и объема имеем:

$$\frac{d\xi}{dt} = -l \frac{\rho}{T} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial \xi^2} \right)_{T,\gamma} (\xi - \xi_{eq})$$

Интегрируем это уравнение:

$$\xi - \xi_{eq} = C \exp \left[ -\frac{t}{\tau_r} \right], \quad (5.13)$$

где

$$\tau_{T,\gamma} = \frac{T}{l\rho \left( \partial^2 f / \partial \xi^2 \right)_{T,\gamma}} > 0 -$$

время релаксации реакции к состоянию равновесия:

$$[\tau_{T,\gamma}] = \frac{K \cdot \left( \frac{\text{моль}}{\text{м}^3} \right)^2}{\frac{\text{моль}^2 \text{К}}{\text{с} \cdot \text{м}^3 \text{Дж}} \cdot \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}} = \text{с}$$

В соответствии с тремя другими условиями, можем определить еще три времени релаксации

$$\tau_{T,p} = \frac{T}{l\rho\left(\partial^2 g/\partial\xi^2\right)_{T,p}} > 0, \quad \tau_{s,p} = \frac{T}{l\rho\left(\partial^2 h/\partial\xi^2\right)_{s,p}} > 0,$$
$$\tau_{s,\gamma} = \frac{T}{l\rho\left(\partial^2 u/\partial\xi^2\right)_{s,\gamma}} > 0.$$

Все эти величины положительны, так как термодинамические потенциалы в условиях равновесия имеют минимум.

Различные времена релаксации химической реакции связаны между собой термодинамическими соотношениями, которые легко получить, используя термодинамические соотношения Максвелла.

На основе этого подхода строится общая теория термодинамической релаксации (*Новик, Берри*).

### 5.1.3. Вариант термодинамического описания реакции в однородной деформируемой среде

Долгое время считалось, что реакции (химические и фазовые превращения) в твердой фазе вообще не идут или идут чрезвычайно медленно, что делает их бесполезными для практического использования. Систематическое исследование в этой области началось лишь в 30-е годы 20-го века, что связано непосредственно с развитием новых технологий.

Под **твердофазными превращениями** часто понимают те, которые идут с участием твердых веществ, т.е. хотя бы одно из веществ является твердым (реагент, промежуточный продукт, катализатор).

К особенностям реакций в твердой фазе можно отнести:

**1. Пространственную разделенность реагентов, а также реагентов и продуктов реакции,** наличие границы раздела, локализацию реакции на границе раздела фаз. В целом, процесс формирования реакционной границы раздела состоит из целого ряда событий: образование зародышей, их рост, слияние. Каждой из стадий в физике посвящают многочисленные теории.

**2. Важная роль процессов переноса.** Массоперенос имеет место в большинстве реакций с участием твердых веществ. Имеются и аналоги диффузионных процессов – перенос дислокаций, вакансий, пор, которые принимают участие в твердофазных превращениях.

**3. Наличие и определяющую роль обратных связей** между разными физическими процессами. Это приводит к появлению многочисленных перекрестных эффектов, которые не наблюдаются в газах и жидкостях. Простые типы обратных связей, типа ускорение или замедление реакций, связанное с выделением или поглощением тепла, известные, например, в тепловой теории горения, – довольно редкое явление.

Если химические реакции протекают в однородной деформируемой среде (более корректно в этом случае говорить о фазовых переходах), то уравнение Гиббса (3.11) можно представить в виде

$$du = Tds + \sigma_{ij}^e \rho^{-1} d\varepsilon_{ij} - \rho^{-1} \sum_{l=1}^r A_l d\xi_l. \quad (5.14)$$

Учитывая связь

$$g = u - Ts - \rho^{-1} \sigma_{ij}^e \varepsilon_{ij},$$

получим

$$dg = -sdT - \rho^{-1} \varepsilon_{ij} d\sigma_{ij}^e - \rho^{-1} \sum_{l=1}^r A_l d\xi_l. \quad (5.15)$$

или для единственной реакции:

$$dg = -sdT - \rho^{-1} \varepsilon_{ij} d\sigma_{ij}^e - \rho^{-1} A d\xi.$$

Следовательно, энтропия, компоненты тензора деформаций и химическое сродство – функции температуры, компонент тензора упругих напряжений и координаты реакции:

$$s, \varepsilon_{ij}, A = s, \varepsilon_{ij}, A(T, \sigma_{\alpha\beta}^e, \xi).$$

Поэтому имеют место уравнения в полных дифференциалах:

$$\begin{aligned} ds &= \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\sigma, \xi} dT + \left( \frac{\partial s}{\partial \sigma_{ij}^e} \right)_{T, \xi} d\sigma_{ij}^e + \left( \frac{\partial s}{\partial \xi} \right)_{T, \sigma} d\xi; \\ d\varepsilon_{ij} &= \left( \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T} \right)_{\sigma, \xi} dT + \left( \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \sigma_{\alpha\beta}^e} \right)_{T, \xi} d\sigma_{\alpha\beta}^e + \left( \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \xi} \right)_{T, \sigma} d\xi; \\ dA &= \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\sigma, \xi} dT + \left( \frac{\partial A}{\partial \sigma_{ij}^e} \right)_{T, \xi} d\sigma_{ij}^e + \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T, \sigma} d\xi. \end{aligned}$$

Если  $d\xi = 0$ , то первые два уравнения дают УРС для термоупругой среды.

При наличии химической реакции появляются новые перекрестные эффекты.

Аналогично газам и жидкостям имеем определение сродства через энергию Гиббса (5.10). Поэтому

$$A_\xi = \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T, \sigma} = -\rho \left( \frac{\partial^2 g}{\partial \xi^2} \right)_{T, \sigma}. \quad (5.16)$$

Новые смешанные производные дают энтропию реакции

$$s_{ch} = \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\xi, \sigma} = -\rho \left( \frac{\partial^2 g}{\partial T \partial \xi} \right)_\sigma = -\rho \left( \frac{\partial^2 g}{\partial \xi \partial T} \right)_\sigma = \rho \left( \frac{\partial s}{\partial \xi} \right)_{T, \sigma} \quad (5.17)$$

и деформацию превращения или химическую деформацию

$$\alpha_{ij}^{ch} = \left( \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \xi} \right)_{T, \sigma} = -\rho \left( \frac{\partial^2 g}{\partial \xi \partial \sigma_{ij}^e} \right)_T = -\rho \left( \frac{\partial^2 g}{\partial \sigma_{ij}^e \partial \xi} \right)_T = \left( \frac{\partial A}{\partial \sigma_{ij}^e} \right)_{T, \xi}. \quad (5.18)$$

Очевидно, что

$$[s_{ch}] = \text{Дж}/(\text{моль К}); \quad [\alpha_{ij}^{ch}] = \text{м}^3/\text{моль}.$$

Таким образом, система неравновесных УРС принимает вид

$$\begin{aligned} ds &= \frac{C_\sigma}{T} dT + \rho^{-1} \alpha_{ij}^T d\sigma_{ij}^e + \rho^{-1} s_{ch} d\xi; \\ d\varepsilon_{ij} &= \alpha_{ij}^T dT + s_{ij\alpha\beta} d\sigma_{\alpha\beta}^e + \alpha_{ij}^{ch} d\xi; \\ dA &= s_{ch} dT + \alpha_{ij}^{ch} d\sigma_{ij}^e + A_\xi d\xi. \end{aligned} \quad (5.19)$$

Для изотропной среды

$$\alpha_{ij}^{ch} = \alpha_{ch} \delta_{ij}.$$

В рассматриваемом случае приращения компонент тензора деформаций в рамках термодинамической теории связаны с приращениями компонент тензора упругих напряжений, с изменением температуры и химического сродства. Т.е., имеем обратимые (упругие) деформации, термические деформации и химические деформации:

$$d\varepsilon_{ij} = d\varepsilon_{ij}^e + d\varepsilon_{ij}^T + d\varepsilon_{ij}^{ch}.$$

Так как термические и химические деформации связаны с необратимыми процессами, то их логично считать необратимыми.

Неупругие напряжения

$$\begin{aligned}\sigma^V &= \sigma - \sigma^e; \\ \sigma^V &= -p_h^V \delta + S^V.\end{aligned}$$

в систему УРС не входят.

Для шаровой части тензора неупругих напряжений аналогично газам и жидкостям имеем (3.35):

$$\begin{aligned}p^V &= -\eta_V \nabla \cdot \mathbf{v} + \gamma_V A; \\ \Phi &= -\gamma_V \nabla \cdot \mathbf{v} + k_{ch} A.\end{aligned}\tag{5.20}$$

Для девиатора тензора напряжений используем аналогию между упругими и вязкими напряжениями. Тогда, учитывая термическую и химическую деформации, можем записать

$$S_{ij} = 2\mu_1 e_{ij} + [\lambda_1 e_{kk} - \zeta \dot{w}] \delta_{ij};\tag{5.21}$$

где

$$e_{kk} = \dot{\epsilon}_{kk} = \nabla \cdot \mathbf{v}; \quad \dot{w} = 3(\alpha_T \dot{T} + \alpha_{ch} \dot{\xi}).$$

## 5.2. Термодинамическая теория многокомпонентной диффузии

### 5.2.1. Общие уравнения

При описании изотермической диффузии  $T = const$  в газовых и жидких средах имеем

$$(dh)_T = (dg)_T = \gamma dp_h^e + \sum_{k=1}^n g_k dC_k,$$

или

$$(du)_T = (df)_T = -p_h^e d\gamma + \sum_{k=1}^n g_k dC_k.$$

Если в первом случае давление постоянно, а во втором – объем постоянен, то все потенциалы будут эквивалентны и будут зависеть только от концентраций.

Если  $g = g(C_k)$ , то и  $g_k = g_k(C_j)$ . Следовательно, можем записать:

$$dg_k = \sum_{j=1}^n \left( \frac{\partial g_k}{\partial C_j} \right)_{C_{i,i \neq j}} dC_j = \sum_{j=1}^n \beta_j^k dC_j.$$

Так как химический потенциал  $g_k$  - парциальная энергия Гиббса, то он тоже обладает всеми необходимыми свойствами – знание его позволяет рассчитать все парциальные характеристики компонента в смеси веществ.

Для твердых деформируемых сред все уравнения аналогичны, но, когда не учитываются некие специфические особенности твердых сред, мы говорим о постоянстве напряжений  $\sigma_{ij}$  или деформаций  $\varepsilon_{ij}$ .

Вид коэффициентов  $\beta_j^k$ , которые, по определению, симметричны,

$$\beta_j^k = \left( \frac{\partial g_k}{\partial C_j} \right)_{p^e} = \left( \frac{\partial^2 g}{\partial C_k \partial C_j} \right) = \left( \frac{\partial^2 g}{\partial C_j \partial C_k} \right) = \left( \frac{\partial g_j}{\partial C_k} \right)_{p^e} = \beta_k^j,$$

зависит от принимаемого в теории диффузии приближения.

В частности, пользуясь понятием активности компонента в растворе (в смеси веществ)

$$a_k = a_k(C_1, C_2, \dots) = \gamma_k C_k,$$

где  $\gamma_k$  - коэффициент активности – функция концентраций, представим химические потенциалы в виде (3.16) (Ландау) или

$$g_k = \frac{RT}{m_k} \ln a_k + g_{k0}, \quad (5.22)$$

где  $g_{k0}$  - функция только температуры и давления.

Следовательно (см. (3.17)),

$$\begin{aligned}
 dg_k &= \sum_{j=1}^n \frac{\partial}{\partial C_j} \ln(C_k \gamma_k) dC_j = \sum_{j=1}^n \frac{RT}{m_k} \frac{\partial}{\partial C_j} [\ln(C_k) + \ln(\gamma_k)] dC_j = \\
 &= \sum_{j=1}^n \frac{RT}{m_k} \left[ \frac{1}{C_k} \frac{\partial C_k}{\partial C_j} + \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial C_j} \right] dC_j = \\
 &= \sum_{j=1}^n \frac{RT}{m_k C_k} \left[ \delta_{kj} + \frac{C_k}{C_j} \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial \ln C_j} \right] dC_j = \sum_{j=1}^n \frac{RT}{m_k C_k} g_{kj} dC_j
 \end{aligned} \tag{5.23}$$

и

$$\beta_j^k = \frac{RT}{m_k C_k} \left[ \delta_{kj} + \frac{C_k}{C_j} \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial \ln C_j} \right] = \frac{RT}{m_k C_k} g_{kj}, \tag{5.24}$$

где

$$g_{kj} = \delta_{kj} + \frac{C_k}{C_j} \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial \ln C_j} - \tag{5.25}$$

термодинамические множители.

Если раствор для компонента с номером  $k$  – идеальный, то  $\gamma_k = 1$ . Это означает, что диффузионные перемещения атомов этого вида происходят независимо друг от друга. В этом случае

$$g_{kj} = \delta_{kj} = \begin{cases} 1, k = j; \\ 0, k \neq j. \end{cases}$$

### 5.2.2. Бинарная система

Остановимся на бинарной системе, для которой справедливы соотношения

$$C_1 + C_2 = 1, \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 = 0, \tag{5.26}$$

$$dg_1 = \beta_1^1 dC_1 + \beta_2^1 dC_2, dg_2 = \beta_1^2 dC_1 + \beta_2^2 dC_2, \tag{5.27}$$

где

$$\beta_1^1 = \frac{RT}{m_1 C_1} g_{11}, \beta_2^1 = \frac{RT}{m_1 C_1} g_{12}, \beta_1^2 = \frac{RT}{m_2 C_2} g_{21}, \beta_2^2 = \frac{RT}{m_2 C_2} g_{22}.$$

Уравнения (5.27) в изотермических условиях играют роль уравнений состояния. Поскольку (5.27) записаны в полных дифференциалах, то корректными будут равенства:

$$\nabla g_1 = \beta_1^1 \nabla C_1 + \beta_2^1 \nabla C_2, \quad \nabla g_2 = \beta_1^2 \nabla C_1 + \beta_2^2 \nabla C_2 \quad (5.28)$$

и

$$\frac{dg_1}{dt} = \beta_1^1 \frac{dC_1}{dt} + \beta_2^1 \frac{dC_2}{dt}, \quad \frac{dg_2}{dt} = \beta_1^2 \frac{dC_1}{dt} + \beta_2^2 \frac{dC_2}{dt}.$$

В соответствии с теорией Онзагера, имеем:

$$\mathbf{J}_1 = -\frac{L_{11}}{T} \nabla g_1 - \frac{L_{12}}{T} \nabla g_2, \quad \mathbf{J}_2 = -\frac{L_{21}}{T} \nabla g_1 - \frac{L_{22}}{T} \nabla g_2.$$

Следовательно, используя (5.28), находим:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= -\left[ \frac{L_{11}}{T} \beta_1^1 + \frac{L_{12}}{T} \beta_2^1 \right] \nabla C_1 - \left[ \frac{L_{11}}{T} \beta_2^1 + \frac{L_{12}}{T} \beta_2^2 \right] \nabla C_2; \\ \mathbf{J}_2 &= -\left[ \frac{L_{21}}{T} \beta_1^1 + \frac{L_{22}}{T} \beta_2^1 \right] \nabla C_1 - \left[ \frac{L_{21}}{T} \beta_2^1 + \frac{L_{22}}{T} \beta_2^2 \right] \nabla C_2. \end{aligned}$$

Термодинамические ограничения сводятся к следующему:

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{vmatrix} &\geq 0, \quad L_{11} \geq 0; L_{22} \geq 0; \\ \beta_1^2 &= \left( \frac{\partial g_2}{\partial C_1} \right)_{T, \sigma} = \left( \frac{\partial^2 g}{\partial C_1 \partial C_2} \right)_{T, \sigma} = \left( \frac{\partial g_1}{\partial C_2} \right)_{T, \sigma} = \beta_1^1 \end{aligned}$$

или

$$\frac{RT}{m_1 C_1} g_{12} = \frac{RT}{m_2 C_2} g_{21} \quad \text{или} \quad g_{21} = \frac{m_2 C_2}{m_1 C_1} g_{12} \quad (5.29)$$

Так как  $\nabla C_1 = -\nabla C_2$  и  $\mathbf{J}_1 = -\mathbf{J}_2$ , находим:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= -\left[ \frac{L_{11}}{T} \beta_1^1 + \frac{L_{12}}{T} \beta_2^1 - \frac{L_{11}}{T} \beta_2^1 - \frac{L_{12}}{T} \beta_2^2 \right] \nabla C_1, \\ \mathbf{J}_2 &= -\left[ \frac{L_{21}}{T} \beta_2^1 + \frac{L_{22}}{T} \beta_2^2 - \frac{L_{21}}{T} \beta_1^1 - \frac{L_{22}}{T} \beta_1^2 \right] \nabla C_2 \equiv \\ &\equiv -\left[ \frac{L_{21}}{T} \beta_1^1 + \frac{L_{22}}{T} \beta_1^2 - \frac{L_{21}}{T} \beta_2^1 - \frac{L_{22}}{T} \beta_2^2 \right] \nabla C_1. \end{aligned}$$



Это означает

$$\begin{aligned} & \frac{L_{11}}{T} \beta_1^1 + \frac{L_{12}}{T} \beta_1^2 - \frac{L_{11}}{T} \beta_2^1 - \frac{L_{12}}{T} \beta_2^2 + \\ & + \frac{L_{21}}{T} \beta_1^1 + \frac{L_{22}}{T} \beta_1^2 - \frac{L_{21}}{T} \beta_2^1 - \frac{L_{22}}{T} \beta_2^2 = 0 \end{aligned}$$

или

$$\left( \frac{L_{11}}{T} + \frac{L_{21}}{T} \right) \beta_1^1 - \left( \frac{L_{11}}{T} + \frac{L_{21}}{T} \right) \beta_2^1 + \left( \frac{L_{22}}{T} + \frac{L_{12}}{T} \right) \beta_1^2 - \left( \frac{L_{22}}{T} + \frac{L_{12}}{T} \right) \beta_2^2 = 0$$

или

$$L_{21} = L_{12} = -L_{11} = -L_{22}. \quad (5.30)$$

Итак, в бинарной системе для описания диффузии нам нужен всего один поток, всего одна концентрация и всего один феноменологический коэффициент. С учетом (5.28) находим

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= -\frac{L_{11}}{T} \left[ \frac{RT}{m_1 C_1} g_{11} - \frac{RT}{m_2 C_2} g_{21} - \frac{RT}{m_1 C_1} g_{12} + \frac{RT}{m_2 C_2} g_{22} \right] \nabla C_1 = \\ &= -\frac{L_{11} R}{m_1 C_1} \left[ g_{11} - \frac{m_1 C_1}{m_2 C_2} g_{21} - g_{12} + \frac{m_1 C_1}{m_2 C_2} g_{22} \right] \nabla C_1 = \\ &= -\frac{L_{11} R}{m_1 C_1} \left[ g_{11} - 2g_{12} + \frac{m_1 C_1}{m_2 C_2} g_{22} \right] \nabla C_1 = -D_{11} \rho \nabla C_1. \end{aligned} \quad (5.31)$$

Зная зависимость химических потенциалов от состава, можем рассчитать термодинамические множители явно. Различные теории имеются в статистической физике и теории растворов: идеальные, регулярные растворы, раствор Ван-Лаара; теория Вагнера, квазихимические модели и др. (*Ландау, Кожеев*)

Самодиффузию исследуют в смеси двух изотопов, которую можно рассматривать как смесь идеальных газов. Тогда

$$g_i = RT m_i^{-1} \ln C_i,$$

Следовательно,

$$\mathbf{J}_i = -\frac{1}{T} L_{ii} \frac{\partial g_i}{\partial C_i} \nabla C_i = -\frac{R L_{ii}}{C_i m_i} \nabla C_i.$$

В силу первого закона Фика

$$\mathbf{J}_i = -D_i^* \rho \nabla C_i, \quad i = 1, 2.$$

Поэтому

$$D_i^* = \frac{R L_{ii}}{C_i m_i \rho} \quad \text{и} \quad L_{ii} = \frac{D_i^* C_i m_i \rho}{R}. \quad (5.32)$$

Таким образом, для многокомпонентной смеси мы определили диагональные феноменологические коэффициенты.  $D_i^*$  – функции состава.

### 5.2.3. Бародиффузия

Рассмотрим термодинамическую систему в условиях постоянной температуры, но так, что давление может изменяться. В этом случае, воспользовавшись уравнением Гиббса

$$dg = \gamma dp_h^e + \sum_{k=1}^n g_k dC_k,$$

придем к системе неравновесных уравнений состояния в дифференциальной форме:

$$\begin{aligned} d\gamma &= -\beta_T \gamma dp_h^e + \sum_{k=1}^n \alpha_k \gamma dC_k; \\ dg_k &= \alpha_k \gamma dp_h^e + \sum_{l=1}^n \beta_l^k dC_l, \end{aligned} \quad (5.33)$$

где

$$\alpha_k = \frac{1}{\gamma} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial C_k} \right)_{p_h} = \frac{1}{\gamma} \left( \frac{\partial^2 g}{\partial C_k \partial p_h^e} \right) = \frac{1}{\gamma} \left( \frac{\partial^2 g}{\partial p_h^e \partial C_k} \right) = \frac{1}{\gamma} \left( \frac{\partial g_k}{\partial p_h^e} \right) -$$

коэффициенты концентрационного расширения.

В соответствии с УРС, изменение объема при изменении концентраций компонентов должно описываться теми же коэффициентами, что и изменение химических потенциалов с давлением.

Найдем, как меняется давление при изменении концентрации компонента с номером  $k$  в условиях постоянного объема и температуры:

$$p_2 - p_1 = \int_{C_k^{(1)}}^{C_k^{(2)}} \left( \frac{\partial p}{\partial C_k} \right)_{\gamma, T} dC_k. \quad (5.34)$$

Полагая, что  $p = p(C_k, \gamma)$ , запишем

$$dp = \left( \frac{\partial p}{\partial C_k} \right)_{\gamma} dC_k + \left( \frac{\partial p}{\partial \gamma} \right)_{C_k} d\gamma.$$

Если  $dp = 0$ , то

$$\left( \frac{\partial p}{\partial C_k} \right)_{\gamma, T} \left( \frac{\partial C_k}{\partial \gamma} \right)_{p, T} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial p} \right)_{C_k, T} = -1.$$

Выразим отсюда производную давления по концентрации и подставим в интеграл (5.34).

$$p_2 - p_1 = - \int_{C_k^{(1)}}^{C_k^{(2)}} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial C_k} \right)_{p, T} \left( \frac{\partial p}{\partial \gamma} \right)_{C_k, T} dC_k.$$

По определению

$$\left( \frac{\partial \gamma}{\partial C_k} \right)_p = \gamma \alpha_k, \quad \left( \frac{\partial p}{\partial \gamma} \right)_{C_k, T} = - \frac{K_T}{\gamma}.$$

Следовательно,

$$p_2 - p_1 = \int_{C_k^{(1)}}^{C_k^{(2)}} \alpha_k K_T dC_k. \quad (5.35)$$

В общем случае

$$\alpha_k = \alpha_k(C_j, p^e), \quad K_T = K_T(C_j, p^e).$$

Производство энтропии, связанное с процессами диффузии остается тем же,

$$\sigma_s = \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{X}_k.$$

Как изменятся выражения для потоков?

Второе из уравнений (5.33) можно записать так:

$$\nabla g_k = \alpha_k \gamma \nabla p_h^e + \sum_{l=1}^n \beta_l^k \nabla C_l.$$

Так как

$$\mathbf{J}_k = \sum_{l=1}^n L_{kl} X_l = - \sum_{l=1}^n \frac{L_{kl}}{T} \nabla(g_l),$$

то

$$\mathbf{J}_k = - \sum_{l=1}^n \frac{L_{kl} \alpha_l}{T\rho} \nabla p_h^e - \sum_{j=1}^n \left( \sum_{l=1}^n \frac{L_{kl}}{T} \beta_j^l \right) \nabla C_j$$

или

$$\mathbf{J}_k = -B_p \nabla p_h^e - \sum_{j=1}^{n-1} D_{kj} \nabla C_j, \quad (5.36)$$

где

$$B_p = \sum_{l=1}^n \frac{L_{kl} \alpha_l}{T\rho} -$$

коэффициент бародиффузии. Этот коэффициент является производным от других физических величин и в рамках термодинамики необратимых процессов не является независимым. Для совершенного газа

$$\rho = \frac{p_h^e}{RT} \text{ и } B_p = \sum_{l=1}^n \frac{L_{kl} \alpha_l}{TR p_h^e}. \quad (5.37)$$

#### 5.2.4. Бародиффузия в бинарной смеси

Рассматриваем бинарную смесь (т.е., фаза одна, а компонента – два). Обобщением экспериментальных данных является формула

$$\mathbf{J} = -D\rho(\nabla C + k_p \nabla \ln p_h), \quad T = const,$$

где  $k_p$  - фактор бародиффузии.

Это же уравнение непосредственно следует из (5.30), (5.31) для совершенного газа. Но можем получить его несколько иным путем.

Так, в бинарной смеси  $\mathbf{J}_1 = -\mathbf{J}_2$ , производство энтропии можем представить в форме

$$\sigma_s = \sum_{k=1}^2 \mathbf{J}_k X_k = (X_2 - X_1) \mathbf{J}_2,$$

где  $X_2 - X_1 = -\frac{\nabla g_2 - \nabla g_1}{T}$ .

Уравнение Гиббса с учетом уравнения состояния идеального газа представим в виде

$$dg = \gamma dp^e + \sum_{k=1}^2 g_k dC_k = \frac{RT}{m_{cp}} \frac{dp_h^e}{p_h^e} + \sum_{k=1}^2 g_k dC_k. \quad (5.38)$$

Так как

$$g = g_1 C_1 + g_2 C_2,$$

то, дифференцируя, находим

$$C_1 dg_1 + C_2 dg_2 = \frac{dp_h^e}{p_h^e} \frac{RT}{m_{cp}}.$$

Следовательно,

$$C_1 \nabla g_1 + C_2 \nabla g_2 = \frac{\nabla p_h^e}{p_h^e} \frac{RT}{m_{cp}}$$

и

$$X_2 - X_1 = -\frac{1}{T} \left[ \left( 1 + \frac{C_2}{C_1} \right) (\nabla g_2)_{p,T} - \frac{\nabla p_h^e}{p_h^e} \frac{RT}{m_{cp} C_1} \right].$$

В результате производство энтропии примет вид

$$\sigma_s = -\mathbf{J}_2 \cdot \frac{1}{T} \left[ \left( 1 + \frac{C_2}{C_1} \right) (\nabla g_2)_{p,T} - \frac{\nabla p_h^e}{p_h^e} \frac{RT}{m_{cp} C_1} \right] \geq 0.$$

Величина в квадратных скобках, деленная на температуру, и есть обобщенная сила, вызывающая диффузионный поток. Считая раствор идеальным,

$$(\nabla g_2)_{p,T} = \frac{RT}{m_2} \nabla \ln C_2,$$

найдем для потока компонента

$$\mathbf{J}_2 = -\frac{L_{22}}{T} \left[ \left( 1 + \frac{C_2}{C_1} \right) \frac{RT}{m_2} \frac{\nabla C_2}{C_2} - \frac{\nabla p_h^e}{p_h^e} \frac{RT}{C_1 m_{cp}} \right].$$

Учитывая (5.32), найдем

$$\mathbf{J}_2 = -D_2^* \rho \left[ \left( 1 + \frac{C_2}{C_1} \right) \nabla C_2 - \frac{\nabla p_h^e}{p_h^e} \frac{C_2 m_2}{C_1 m_{cp}} \right]$$

или

$$\mathbf{J}_2 = -D \rho \nabla C_2 + B \rho \frac{\nabla p_h^e}{p_h^e}, \quad (5.39)$$

где

$$D = D_2^* \left( 1 + \frac{C_2}{C_1} \right), \quad B = D_2^* \frac{C_2 m_2}{C_1 m_{cp}} = D_2^* k_p. \quad (5.40)$$

Пусть имеется бинарная смесь идеальных газов. Уравнение состояния смеси

$$p_h^e = \frac{\rho}{m_{cp}} RT.$$

Следовательно, при постоянной температуре:

$$\nabla p_h^e = \frac{RT}{m_{cp}} \nabla \rho,$$

и уравнение Гиббса принимает вид

$$dg = RT \frac{d\rho}{\rho} + \sum_{k=1}^2 g_k dC_k.$$

Из уравнения неразрывности следует, что

$$\frac{d\rho}{\rho} = -\nabla \cdot \mathbf{v}.$$

Тогда найдем из уравнения Гиббса:

$$dg = -RT \nabla \cdot \mathbf{v} + \sum_{k=1}^2 g_k dC_k. \quad (5.41)$$

Следовательно, в несжимаемом газе ( $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ ) в изотермических условиях энергия Гиббса является функцией только состава.

Кроме того, в идеальной несжимаемой бинарной смеси поток массы есть следствие только градиента концентрации

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_2 &= -D\rho\nabla C_2 + B\rho \frac{\nabla p_h^e}{p_h^e} = -D\rho\nabla C_2 + B\rho \frac{\nabla \rho}{\rho} = \\ &= -D\rho\nabla C_2 - B\rho\nabla \cdot \mathbf{v} \equiv -D\rho\nabla C_2 \end{aligned}$$

и явление бародиффузии не наблюдается.

В общем случае бародиффузия наблюдается и в твердых средах.

Однако твердые среды характеризуются большим разнообразием механизмов диффузии и сложной структурой, для описания которых требуются дополнительные термодинамические переменные состояния.

### 5.3. Простейшие модели многокомпонентных сред с диффузией

#### 5.3.1. Модель идеального газа с бародиффузией

Выпишем ряд простейших моделей, следующих из термодинамической теории.

Первой из них будет модель естественной конвекции идеального двухкомпонентного газа, для которого

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 \text{ или } C_1 + C_2 = 1.$$

Используя обозначение  $C \in \mathbb{R}_2$ , соберем основные уравнения:

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho\nabla \cdot \mathbf{v} = 0;$$

$$\rho \frac{dC}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}; \quad (5.42)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla p_h^e + \rho \mathbf{g}.$$

Определяющие соотношения:

$$p^e = \rho R T m_{cp}^{-1}; \quad \mathbf{J} = -D\rho\nabla C + B\rho \frac{\nabla p_h^e}{p_h^e},$$

$$D = D^* \left( 1 + \frac{C}{1-C} \right), \quad B = D^* \frac{Cm}{(1-C)m_{cp}}.$$

Таким образом, мы имеем 5 уравнений, содержащих 5 неизвестных:

$$\rho, C, V_1, V_2, V_3.$$

Если идеальный газ несжимаемый, мы говорим об идеальной жидкости (а выше был совершенный газ). В этом случае для учета бародиффузии можем предложить аналогию модели с тепловым расширением.

Воспользуемся определением коэффициента концентрационного расширения

$$\alpha_C = \frac{1}{\gamma} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial C} \right)_{p_h^e} = - \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p_h^e}.$$

Тогда

$$\alpha_C \approx - \frac{1}{\rho_0} \left( \frac{\rho - \rho_0}{C - C_0} \right)_{p_h}$$

и

$$\rho = \rho_0 [1 - \alpha_C (C - C_0)]. \quad (5.43)$$

Т.е., получим аналогию с приближением Буссинеска.

### 5.3.2. Модель неидеального газа с бародиффузией

Для построения определяющих соотношений воспользуемся первым из уравнений состояния (5.33). Находим:

$$dp_h^e = K_T \left[ - \frac{d\gamma}{\gamma} + \alpha_1 dC_1 + \alpha_2 dC_2 \right]$$

или

$$\nabla p_h^e = K_T \left[ \frac{\nabla \rho}{\rho} + \alpha_1 \nabla C_1 + \alpha_2 \nabla C_2 \right].$$

или

$$\nabla p_h^e = K_T \left[ \frac{\nabla \rho}{\rho} + (\alpha_2 - \alpha_1) \nabla C_2 \right]. \quad (5.44)$$

По определению,

$$\alpha_k = \frac{1}{\gamma} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial C_k} \right)_p \approx \frac{\gamma_k}{\gamma} = \frac{m_k}{\rho_k} \frac{\rho}{m_{cp}} = \frac{1}{C_k} \frac{m_k}{m_{cp}}. \quad (5.45)$$



Тогда

$$\alpha_2 - \alpha_1 \approx \left( \frac{m_2}{C_2} - \frac{m_1}{C_1} \right) \frac{1}{m_{cp}} = \frac{m_2 C_1 - m_1 C_2}{m_1 C_1 + m_2 C_2} \frac{1}{C_1 C_2}. \quad (5.46)$$

Очевидно, что разность коэффициентов может быть как положительной, так и отрицательной.

Второе из уравнений состояния дает нам химические потенциалы и их градиенты:

$$dg_k = \alpha_k \gamma dp_h^e + \sum_{k=1}^2 \beta_k^l dC_k;$$

$$\nabla g_k = \alpha_k \gamma \nabla p_h^e + \sum_{k=1}^2 \beta_k^l \nabla C_k$$

и позволяет найти обобщенную термодинамическую силу:

$$X_2 - X_1 = -\frac{1}{T} (\nabla g_2 - \nabla g_1) = -\frac{1}{T} \left[ (\alpha_2 - \alpha_1) \gamma \nabla p_h^e + \left( \frac{RT}{m_2 C_2} g_{22} - \frac{RT}{m_2 C_2} g_{21} - \frac{RT}{m_1 C_1} g_{12} + \frac{RT}{m_1 C_1} g_{11} \right) \nabla C_2 \right].$$

Из условия симметрии:

$$\beta_{12} = \beta_{21}; \quad \frac{RT}{m_2 C_2} g_{21} = \frac{RT}{m_1 C_1} g_{12}; \quad g_{21} = \frac{C_2}{C_1} \frac{m_2}{m_1} g_{12}.$$

Следовательно,

$$X_2 - X_1 = -\frac{(\alpha_2 - \alpha_1)}{\rho T} \nabla p_h^e - \frac{R}{m_2 C_2} f_{22} \nabla C_2, \quad (5.47)$$

где

$$f_{22} = g_{22} \left( 1 + \frac{m_2 C_2}{m_1 C_1} \frac{g_{11}}{g_{22}} \right) - g_{21} \left( 1 + \frac{m_2}{m_1} \right).$$

Выражение для потока компонента принимает вид

$$\mathbf{J}_2 = -L_{22} \left[ \frac{(\alpha_2 - \alpha_1)}{\rho T} \nabla p_h^e + \frac{R}{m_2 C_2} f_{22} \nabla C_2 \right],$$

где, как и выше

$$L_{22} = \frac{D_2^* m_2 \rho C_2}{R}.$$

В результате, используя обозначения

$$C_2 = C; m_2 = m; f_{22} = f; D_2^* = D^*; \alpha_2 - \alpha_1 = \Delta\alpha,$$

получим модель, содержащую уравнения (5.42) и определяющие соотношения

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= -D\rho\nabla C - B_0 C \nabla p_h^e, \\ \nabla p_h^e &= K_T \left[ \frac{\nabla\rho}{\rho} + \Delta\alpha \nabla C \right]; \\ D &= D^* f(C), \quad B_0 = \frac{\Delta\alpha}{RT} D^* m. \end{aligned} \quad (5.48)$$

### 5.3.3. Модели с химическими реакциями

Допустим, реакция протекает в изотермических условиях. В таких условиях могут протекать, например, реакции ионизации и рекомбинации. В этом случае нам требуются уравнения баланса для компонентов с источниками и стоками,

$$\rho \frac{dC_k}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \omega_k$$

уравнение неразрывности (2.53) и уравнение движения (2.61).

Рассмотрим два частных варианта.

1. Пусть скорость  $\mathbf{v}$  настолько велика, что различием скоростей компонентов можно пренебречь

$$\mathbf{v}_1 \approx \mathbf{v}_2 \approx \dots$$

Это возможно, если принять

$$\mathbf{w}_k \equiv \mathbf{v}_k - \mathbf{v} = 0 \quad \text{или} \quad \mathbf{J}_k = 0.$$

Т.е., мы пренебрегаем диффузией по сравнению с конвекцией.

Домножим уравнение неразрывности на  $C_k$  и сложим с уравнением баланса компонента

$$C_k \frac{d\rho}{dt} + \rho C_k \nabla \cdot \mathbf{v} + \rho \frac{dC_k}{dt} = \omega_k$$

или

$$\frac{d\rho_k}{dt} + \rho_k \nabla \cdot \mathbf{v} = \omega_k,$$

или

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \nabla \cdot \rho_k \mathbf{v} = \omega_k. \quad (5.49)$$

Если тензор напряжений шаровой, уравнение движения принимает вид:

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla p^e + \rho \mathbf{g}.$$

Поступим с ним аналогично уравнениям для компонент. Уравнения для компонент вектора скорости складываем с уравнением неразрывности, домноженным на компоненту вектора скорости:

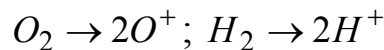
$$\rho \left( \frac{\partial v_i}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla v_i \right) + v_i \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho \right) + \rho v_i \nabla \cdot \mathbf{v} = -\nabla_i p^e + \rho g_i$$

или

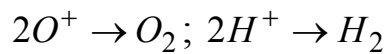
$$\frac{\partial(\rho v_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (v_i \rho \mathbf{v}) = -\nabla_i p_h^e + \rho g_i. \quad (5.50)$$

Т.о., все уравнения (5.49) (5.50) и (2.54) имеют единый вид, что удобно для численного решения. Осталось добавить нужное уравнение состояния и выражения для источников и стоков компонент в химических реакциях, которые зависят от изучаемой системы.

Например, скорости реакции ионизации и рекомбинации



и



в соответствии с законом действующих масс имеют вид

$$k_1 = k_{10}[O_2]; k_2 = k_{20}[H_2]; k_3 = k_{30}[O]^2; k_4 = k_{40}[H]^2.$$

Уравнения состояния для идеального или неидеального газов

$$\rho = A p_h^e \text{ или } dp_h^e = -\rho \beta_T^{-1} d\gamma = \frac{d\rho}{\rho \beta_T}$$

должны быть дополнены. Для неидеального газа из первого уравнения (5.33) имеем

$$dp^e = \frac{1}{\beta_T} \left[ \frac{d\rho}{\rho} + \sum_{k=1}^n \alpha_k dC_k \right]. \quad (5.51)$$

Таким образом, модель содержит независимые переменные

$$\rho, p_h^e, V_1, V_2, V_3, \rho_k.$$

Скорости реакций записываются в соответствии с законом действующих масс, источники слагаемые  $\omega_k$  определены общими соотношениями (2.57).

При формулировке модели можно от парциальных плотностей или концентраций перейти к координате реакции, что далее будет продемонстрировано на примерах.

2. Пусть единственная изотермическая химическая реакция протекает в деформируемой («упругой») среде. В этом случае из системы неравновесных УРС получим

$$d\varepsilon_{ij} = s_{ij\alpha\beta} d\sigma_{\alpha\beta}^e + \alpha_{ij}^{ch} d\xi;$$

$$dA = \alpha_{ij}^{ch} d\sigma_{ij}^e + A_\xi d\xi.$$

или для изотропной среды

$$d\sigma_{ij}^e = 2\mu d\varepsilon_{ij} + \delta_{ij} [\lambda d\varepsilon_{kk} - Kdw], \quad (5.52)$$

$$dA = \alpha_{ch} d\sigma_{kk}^e + A_\xi d\xi, \quad (5.53)$$

где

$$dw = 3\alpha_{ch} d\xi.$$

Вследствие различных масштабов разных физических процессов можно принять, что диффузионные процессы влияют на кинетическую функцию (т.е. «пренебрегаем» диффузией по другой причине) вследствие «тонких» процессов на микроуровне. В этом случае для компонентов остаются кинетические уравнения

$$\rho \frac{dC_k}{dt} = \omega_k,$$

кинетические законы в которых записываются на основе закона действующих масс, аналогично предыдущему.

Но поскольку координата реакции – полноправная термодинамическая переменная, можно от системы кинетических уравнений перейти к уравнению для координаты реакции

$$\frac{d\xi}{dt} = \Phi. \quad (5.54)$$

Массовые концентрации компонентов легко находятся с помощью уравнения реакции, определений (5.4) и (5.5). Скорость реакции, в соответствии с теорией Онзагера, пропорциональна химическому сродству, для которого у нас есть уравнение (5.53).

В случае малых деформаций от приращений (5.52), (5.53) можем перейти к абсолютным величинам:

$$\sigma_{ij}^e = 2\mu\varepsilon_{ij} + \delta_{ij} [\lambda\varepsilon_{kk} - 3K\alpha_{ch}(\xi - \xi_0)], \quad (5.55)$$

$$A = \alpha_{ch}\sigma_{kk}^e + A_\xi(\xi - \xi_0),$$

где  $\xi_0$  - относится к начальному состоянию.

Учитывая, что  $\sigma_{kk} = 3K(\varepsilon_{kk} - w)$ , из последнего соотношения найдем

$$A = \alpha_{ch}\varepsilon_{kk} + (A_\xi - 3K\alpha_{ch}^2)(\xi - \xi_0).$$

Условие малости деформаций, скоростей и ускорений позволяет не рассматривать явно уравнение неразрывности и перейти от уравнения движения (2.61) к уравнению движения

$$\rho_0 \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (5.56)$$

которое с помощью (5.55) и соотношений Коши можем переписать либо в напряжениях, либо в перемещениях. В последнем случае получим систему уравнений

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = L[\alpha_{ch} \nabla \cdot \mathbf{u} + (A_\xi - 3K\alpha_{ch}^2)(\xi - \xi_0)]; \quad (5.57)$$

$$\rho_0 \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = \mu \Delta \mathbf{u} + (\lambda + \mu) \nabla \nabla \cdot \mathbf{u} - 3K\alpha_{ch} \nabla \xi. \quad (5.58)$$

Эта система содержит физически понятные константы  $(\lambda, \mu, \alpha_{ch}, A_\xi)$  и феноменологический коэффициент, требующий экспериментального определения.

Производство энтропии в этой модели связано исключительно с химической реакцией (см. разделы 5.1.1 и 3.4).

3. Рассмотрим многокомпонентную жидкость, обладающую объемной вязкостью. Пусть в ней протекает единственная химическая реакция. Давление теперь состоит из двух частей

$$p_h = p_h^e + p_h^V.$$

Упругая часть давления следует в общем случае из уравнений состояния вида (5.33), а вязкая часть давления, как и скорость химической реакции, следует из соотношений теории Онзагера.

Перейдем в уравнении Гиббса для энергии Гиббса (5.15) к давлению. Тогда для изотермических условий найдем

$$dg = \gamma dp_h^e - \rho^{-1} \sum_{l=1}^r A_l d\xi_l.$$

Следовательно, имеем систему неравновесных УРС:

$$d\gamma = -\frac{d\rho}{\rho^2} = -\frac{\beta_T}{\rho} dp_h^e + \alpha_{ch} \rho^{-1} d\xi;$$

$$dA = -\alpha_{ch} dp_h^e + A_\xi d\xi.$$

В соответствии с теорией Онзагера имеем (5.20):

$$\begin{aligned} p^V &= -\eta_V \nabla \cdot \mathbf{v} + \gamma_V A; \\ \Phi &= -\gamma_V \nabla \cdot \mathbf{v} + k_{ch} A. \end{aligned}$$

Уравнения движения теперь будут включать полное давление:

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla(p_h^e + p_h^V) + \rho \mathbf{g}.$$

Осталось добавить уравнение неразрывности и кинетическое уравнение для координаты реакции:

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{d\xi}{dt} = \Phi.$$

Если рассматривать как неизвестные  $\rho, V_1, V_2, V_3, p_h^e, p_h^V, \xi, A, \Phi$ , то для их определения у нас имеется девять уравнений, т.е. модель является внутренне замкнутой и термодинамически непротиворечивой, поскольку на термодинамике основана.

Заметим, что применимость моделей 2 и 3 к реальным процессам в литературе не обсуждалась. Представленные в этом разделе частные модели есть следствие формального термодинамического подхода. Но возможно, что их анализ позволит выявить некоторые любопытные закономерности.

## 5.4. Простейшие неизотермические модели

### 5.4.1. Другие выражения для производства энтропии

Как мы видели, потоки и силы должны удовлетворять ряду требований. Но разбиение на потоки и силы не является однозначным.

Для ряда приложений производство энтропии более удобно представить в ином виде. В качестве примера рассмотрим отдельно производство энтропии, связанное с процессами теплопроводности и диффузии при наличии внешних сил:

$$\sigma_s = -\frac{1}{T} \left\{ \mathbf{J}_T \cdot \frac{\nabla T}{T} + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \left[ T \nabla \left( \frac{\mathbf{g}_k}{T} \right) - \mathbf{F}_k \right] \right\} \quad (5.59)$$

Поток энтропии удовлетворяет соотношению (3.27).

В (5.59) термодинамическая сила, которая умножается на диффузионный поток  $\mathbf{J}_k$ , содержит член, пропорциональный градиенту температуры:

$$T \nabla \left( \frac{\mathbf{g}_k}{T} \right) = (\nabla \mathbf{g}_k)_T - \frac{\mathbf{g}_k}{T} \nabla T \quad (5.60)$$

Поскольку парциальные величины связаны друг с другом такими же соотношениями, что и термодинамические потенциалы

$$g_k = h_k - Ts_k,$$

запишем

$$\begin{aligned} dg_k &= dh_k - Tds_k - s_k dT, \\ (dg_k)_T &= (dh_k)_T - Tds_k \equiv dg_k + s_k dT. \end{aligned} \quad (5.61)$$

Следовательно,

$$Td\left(\frac{g_k}{T}\right) = dg_k - g_k \frac{dT}{T} = dg_k - \left(\frac{h_k}{T} - s_k\right) dT = (dg_k)_T - \frac{h_k}{T} dT. \quad (5.62)$$

Индекс «Т» всюду обозначает, что дифференцирование идет при постоянной температуре.

Теперь проведем некоторые преобразования в уравнении баланса энтропии. Имеем

$$\begin{aligned} \rho \frac{ds}{dt} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma_s = \\ &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_s - \frac{1}{T} \left\{ \mathbf{J}_T \cdot \frac{\nabla T}{T} + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \left[ (\nabla g_k)_T - \frac{h_k}{T} \nabla T - \mathbf{F}_k \right] \right\} \equiv \\ &\equiv -\nabla \cdot \mathbf{J}_s - \frac{1}{T} \left\{ \frac{\nabla T}{T} \cdot \left[ \mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n h_k \mathbf{J}_k \right] + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \left[ (\nabla g_k)_T - \mathbf{F}_k \right] \right\}. \end{aligned}$$

Введем новый поток  $\mathbf{J}_q$

$$\mathbf{J}_q = \mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n h_k \mathbf{J}_k. \quad (5.63)$$

Разность между двумя потоками представляет собой перенос тепла вследствие диффузии.

Тогда выражение для производства энтропии примет вид

$$\sigma_s' = -\frac{1}{T^2} \mathbf{J}_q \cdot \nabla T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \left\{ (\nabla g_k)_T - \mathbf{F}_k \right\}, \quad (5.64)$$

т.е. теперь термодинамическая сила, сопряженная диффузионному потоку  $\mathbf{J}_k$ , не содержит градиента температуры, но градиенту температуры сопряжен поток, определяемый уравнением (5.63) и включающий передачу тепла диффузией.

Производство энтропии при этом не изменилось, так как оно инвариантно относительно линейных преобразований в системе потоков и сил:

$$\sigma_s = \sigma'_s.$$

С учетом нового определения потока тепла поток энтропии принимает вид

$$\mathbf{J}_s = \frac{1}{T} \mathbf{J}_q + \sum_{k=1}^n s_k \mathbf{J}_k, \quad (5.65)$$

где  $s_k = (h_k - g_k)/T$  - парциальная удельная энтропия компонента  $k$ . Таким образом, поток энтропии теперь содержит поток тепла  $\mathbf{J}'_T$  и перенос парциальных энтропий по отношению к массовой скорости  $\mathbf{v}$ .

Производство энтропии можно представить еще в одной форме:

$$\begin{aligned} \sigma'_s &= -\frac{1}{T^2} \left[ \mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n h_k \mathbf{J}_k \right] \cdot \nabla T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot s_k \nabla T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \{\nabla g_k - \mathbf{F}_k\} \equiv \\ &\equiv -\frac{1}{T} \left\{ \mathbf{J}_s \cdot \nabla T + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \{\nabla g_k - \mathbf{F}_k\} \right\}. \end{aligned} \quad (5.66)$$

При такой записи сила, сопряженная потоку массы, содержит только градиент химического потенциала, а поток, сопряженный градиенту температуры, есть поток энтропии.

Если внешняя сила является потенциальной, то можно записать

$$\mathbf{F}_k = -\nabla \psi_k, \quad \frac{\partial \psi_k}{\partial t} = 0.$$

В случае электрического поля можем ввести электрохимический потенциал

$$\tilde{g}_k = g_k + \psi_k, \quad \psi_k = e_k \Phi,$$

где  $\Phi$  - электростатический потенциал;  $e_k$  - заряд, приходящийся на единицу массы компонента  $k$ . Тогда вместо (5.66) найдем

$$\sigma'_s = -\frac{1}{T} \left\{ \mathbf{J}_s \cdot \nabla T + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \nabla \tilde{g}_k \right\}. \quad (5.67)$$

Такая запись особенно удобна при изучении электростатических процессов и при учете гравитационных сил.



Чтобы еще раз продемонстрировать инвариантность производства энтропии относительно преобразований в системе потоков и сил, рассмотрим простой пример с химическими реакциями.

Пусть в закрытой системе протекают две последовательные реакции



и пусть  $n_L, n_M, n_N$  - числа молей веществ, участвующих в реакциях; а  $\varphi_I$  и  $\varphi_{II}$  - скорости этих реакций. Тогда система кинетических уравнений может быть представлена следующим образом

$$\frac{dn_L}{dt} = -\varphi_I, \quad \frac{dn_M}{dt} = \varphi_I - \varphi_{II}, \quad \frac{dn_N}{dt} = \varphi_{II}.$$

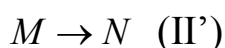
Химические сродства реакций, являющиеся их движущими силами, по определению, есть

$$A_I = g_L - g_M, \quad A_{II} = g_M - g_N.$$

Размерность химических потенциалов, естественно, зависит от типа используемых концентраций. Если бы мы использовали прежние размерности для химических потенциалов, то мы должны были бы написать

$$A_I = g_L m_L - g_M m_M, \quad A_{II} = g_M m_M - g_N m_N.$$

Эту же систему реакций макроскопически можно представить в иной форме



Новая система получается из старой системы реакций простым линейным преобразованием. Тогда

$$\frac{dn_L}{dt} = -\varphi_I', \quad \frac{dn_M}{dt} = -\varphi_{II}', \quad \frac{dn_N}{dt} = \varphi_I' + \varphi_{II}'$$

и

$$A_I' = g_L - g_N, \quad A_{II}' = g_M - g_N.$$

Сравнивая новые и старые формулы, находим

$$\begin{aligned} \varphi_I' &= \varphi_I, \quad \varphi_{II}' = \varphi_{II} - \varphi_I; \\ A_I' &= A_I + A_{II}, \quad A_{II}' = A_{II}. \end{aligned}$$

Так как новые потоки и сопряженные им силы являются линейными комбинациями старых потоков и сил, то производство энтропии остается неизменным (инвариантным)

$$\sigma_s = \frac{1}{T}(\varphi_I A_I + \varphi_{II} A_{II}) = \frac{1}{T}(\varphi_I' A_I' + \varphi_{II}' A_{II}'),$$

что и требовалось показать.

#### 5.4.2. Теплота переноса

Рассмотрим  $n$ -компонентную неизотермическую систему. Внешние силы отсутствуют. Тогда производство энтропии принимает вид

$$\sigma_s = \sum_{i=1}^n X_i \mathbf{J}_i + X_T \mathbf{J}_q,$$

где  $X_T = -\frac{\nabla T}{T}$ ,  $X_i = -(\nabla g_i)_T$ .

Имеет место соотношение  $\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i = 0$ . Поэтому мы можем исключить один поток. Пусть это поток частиц растворителя  $\mathbf{J}_1$ . В этом случае говорят о системе отсчета Хитторфа:

$$\sigma_s = \sum_{i=2}^n X_i (\mathbf{J}_i - \mathbf{J}_1) + X_T \mathbf{J}_q.$$

Следовательно,

$$\mathbf{J}_q = L_{qq} \mathbf{X}_q + \sum_{i=2}^n L_{qi} (\mathbf{X}_i - \mathbf{X}_1); \quad (5.68)$$

$$\mathbf{J}_k = L_{kq} \mathbf{X}_q + \sum_{i=2}^n L_{ki} (\mathbf{X}_i - \mathbf{X}_1). \quad (5.69)$$

В соответствии с общей теорией, выполняются соотношения взаимности Онзагера

$$L_{ik} = L_{ki}, \quad L_{iq} = L_{qi}, \quad i, k = 2, 3, \dots, n;$$

и условия положительной определенности матрицы из этих коэффициентов:

$$\|L_{ik}\| > 0, \quad L_{ii} > 0, \quad L_{ii} L_{jj} - L_{ij}^2 > 0, \quad i \neq j.$$

Далее определим  $n-1$  величину  $Q_k^*$  из системы уравнений

$$L_{iq} = \sum_{k=2}^n L_{ik} Q_k^*, \quad i, k = 2, 3, \dots, n. \quad (5.70)$$

Очевидно, что эта линейная система  $n-1$  уравнений имеет единственное решение.

Поменяем в уравнении (5.69) индекс  $k$  на  $i$ , домножим его на  $Q_i^*$ , а затем просуммируем полученные уравнения:

$$\begin{aligned} \sum_{i=2}^n Q_i^* \mathbf{J}_i &= \sum_{i=2}^n Q_i^* L_{iq} \mathbf{X}_q + \sum_{i=2}^n Q_i^* \sum_{k=2}^n L_{ik} (\mathbf{X}_k - \mathbf{X}_1) = \\ &= \left( \sum_{i=2}^n Q_i^* L_{iq} \right) \mathbf{X}_q + \sum_{k=2}^n (\mathbf{X}_k - \mathbf{X}_1) \left( \sum_{i=2}^n Q_i^* L_{ik} \right). \end{aligned}$$

Так как  $L_{kq} = \sum_{i=2}^n L_{ik} Q_i^*$ , то

$$\sum_{i=2}^n Q_i^* \mathbf{J}_i = \left( \sum_{i=2}^n Q_i^* L_{iq} \right) \mathbf{X}_q + \sum_{k=2}^n (\mathbf{X}_k - \mathbf{X}_1) L_{kq}.$$

Во втором слагаемом заменим  $k$  на  $i$

$$\sum_{i=2}^n (\mathbf{X}_i - \mathbf{X}_1) L_{iq} = \sum_{i=2}^n Q_i^* \mathbf{J}_i - \left( \sum_{i=2}^n Q_i^* L_{iq} \right) \mathbf{X}_q$$

и подставим получившееся выражение в (5.68):

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_q &= L_{qq} \mathbf{X}_q - \left( \sum_{i=2}^n Q_i^* L_{iq} \right) \mathbf{X}_q + \sum_{i=2}^n Q_i^* \mathbf{J}_i = \\ &= \sum_{i=2}^n Q_i^* \mathbf{J}_i + \left( L_{qq} - \sum_{i=2}^n Q_i^* L_{iq} \right) \mathbf{X}_q \end{aligned} \quad (5.71)$$

Т.е. поток тепла состоит из двух частей: тепла, переносимого частицами, и тепла, связанного с явлением теплопроводности.

### 5.4.3. Стационарное состояние и однородное перемешивание

Если в системе не протекает никаких химических реакций, то коэффициент перед градиентом температуры в классическом законе Фурье принято называть коэффициентом теплопроводности  $\lambda_T$ .

Однако эта величина определяется неоднозначно.

Если на систему не оказывают влияние внешние силовые поля и, кроме температуры, все интенсивные величины (давление, концентрации) одинаковы и не зависят от координаты, то говорят об однородном перемешивании и соответствующий коэффициент  $\lambda_T$  называют коэффициентом теплопроводности для *однородного перемешивания*  $\lambda_T = \lambda_0$ :

$$\mathbf{J}_q = -\frac{L_{qq}}{T} \nabla T = -\lambda_0 \nabla T. \quad (5.72)$$

Именно такой коэффициент поддается измерению в соответствующих экспериментальных условиях. Пусть это будет момент времени  $t_0$ .

С течением времени вследствие термодиффузии и других явлений возникают градиенты концентраций и других величин. Тогда мы получаем какое-то промежуточное значение  $\lambda_T$ .

Спустя достаточно большое время (теоретически  $t \rightarrow \infty$ ), устанавливается *стационарное состояние*, при котором диффузионный поток вследствие взаимовлияния диффузии и термодиффузии и подобных явлений становится равным нулю. Измеряемый теперь коэффициент теплопроводности равен  $\lambda_\infty$ .

Так как в этом случае диффузионные потоки равны нулю, то из (5.71) найдем

$$\mathbf{J}_q = \left( L_{qq} - \sum_{i=2}^n L_{iq} Q_i^* \right) \mathbf{X}_q$$

и

$$\mathbf{J}_q = -\lambda_\infty \nabla T, \quad (5.73)$$

где

$$\lambda_\infty = \frac{1}{T^2} \left( L_{qq} - \sum_{i=2}^n L_{iq} Q_i^* \right).$$

Это - коэффициент теплопроводности для стационарного состояния

Следовательно,

$$\lambda_0 - \lambda_\infty = \frac{1}{T^2} \sum_{i=2}^n L_{iq} Q_i^* .$$

Так как имеет место определение (5.70), то

$$\sum_{i=1}^n L_{iq} Q_i^* = \sum_{i=2}^n \sum_{k=2}^n L_{ik} Q_i^* Q_k^* > 0 -$$

положительно определенная квадратичная форма, поэтому

$$\lambda_0 - \lambda_\infty > 0. \quad (5.74)$$

Т.е., коэффициент теплопроводности для однородного перемешивания больше коэффициента теплопроводности для стационарного состояния.

#### 5.4.4. Термодиффузия и диффузионная теплопроводность

Для системы, в которой есть явления теплопроводности и диффузии, но которая не совершает работы расширения, мы определяли (раздел 5.4.1) новый поток тепла (5.63) и новый поток энтропии (5.65). Производство энтропии при этом не изменяется: (5.59) и (5.66).

В замкнутой системе  $\mathbf{J}_q = 0$  при постоянном объеме изменение энтальпии из-за изменения состава равно «обмену теплоты с внешней средой»:

$$\mathbf{J}_T = \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k h_k .$$

В открытой системе при фиксированном объеме обмен теплотой определяется разностью между изменением энергии вследствие теплопроводности и изменением энтальпии, обусловленным потоком вещества (5.63).

Взаимодействие между потоками тепла и вещества описывают два эффекта – эффект Соре и эффект Дюфура (Пригожин, Франк-Каменецкий).

В эффекте Соре поток тепла порождает поток вещества.

В эффекте Дюфура при смешении веществ выделяется теплота.

Ограничимся анализом двухкомпонентной системы, находящейся при постоянном давлении  $p_h^e = const$ .

В этом случае уравнение Гиббса имеет вид

$$dg = -sdT + g_1dC_1 + g_2dC_2,$$

следовательно

$$(dg)_T = g_1dC_1 + g_2dC_2.$$

Так как

$$dg = d(g_1C_1 + g_2C_2),$$

то у нас имеются два соотношения, позволяющие преобразовать производство энтропии. Это – соотношение Гиббса-Дюгема

$$C_1(\nabla g_1)_{T,p} + C_2(\nabla g_2)_{T,p} = 0$$

и баланс потоков

$$\mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_1 = 0.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \sigma_s &= \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \left[ \mathbf{J}_1 \frac{(\nabla g_1)_{p,T}}{T} + \mathbf{J}_2 \frac{(\nabla g_2)_{p,T}}{T} \right] = \\ &= \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \left[ \mathbf{J}_1 \frac{(\nabla g_1)_{p,T}}{T} - \frac{\mathbf{J}_1}{T} \left( -\frac{C_1}{C_2} (\nabla g_1)_{p,T} \right) \right] = \\ &= \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \mathbf{J}_1 \cdot \frac{1}{T} \left( 1 + \frac{C_1}{C_2} \right) (\nabla g_1)_{p,T}. \end{aligned} \quad (5.75)$$

На основе (5.75) записываем феноменологические соотношения для потоков:

$$\mathbf{J}_q = -\frac{L_{qq}}{T^2} \nabla T - L_{q1} \frac{1}{T} \left( 1 + \frac{C_1}{C_2} \right) \frac{\partial g_1}{\partial C_1} \nabla C_1; \quad (5.76)$$

$$\mathbf{J}_1 = -\frac{L_{1q}}{T^2} \nabla T - L_{11} \frac{1}{T} \left( 1 + \frac{C_1}{C_2} \right) \frac{\partial g_1}{\partial C_1} \nabla C_1. \quad (5.77)$$

Теперь определим феноменологические коэффициенты:

Во-первых, на основе законов Фурье и Фика имеем коэффициент диффузии и коэффициент теплопроводности:

$$D_1 = \frac{L_{11}}{T\rho} \left( 1 + \frac{C_1}{C_2} \right) \frac{\partial g_1}{\partial C_1} \quad \text{и} \quad \lambda_T = \frac{L_{qq}}{T^2}. \quad (5.78)$$

Имеет место соотношение взаимности:

$$L_{q1} = L_{1q}.$$

Перекрестный поток в (5.77) обычно представляют в виде

$$-\left(L_{1q}/T^2\right)\nabla T = -C_1 D_T \rho \nabla T, \quad (5.79)$$

где  $D_T$  - коэффициент термодиффузии. Т.е. поток вещества пропорционален концентрации.

Коэффициент Соре представляет собой отношение коэффициента термодиффузии и коэффициента диффузии:

$$s_T = \frac{D_T}{D_1} = \frac{L_{1q}}{D_1 T^2 C_1 \rho}. \quad (5.80)$$

В закрытой системе из-за потока теплоты устанавливается градиент концентрации. Полагая, что поток вещества равен нулю,  $\mathbf{J}_1 = 0$ , найдем стационарное распределение концентрации  $C_1$

$$\mathbf{J}_1 = -\frac{L_{1q}}{T^2} \nabla T - D_1 \rho \nabla C_1 = 0. \quad (5.81)$$

Используя соотношение взаимности и (5.80), найдем

$$\frac{\nabla C_1}{\nabla T} = -\frac{C_1 D_T}{D_1} = -C_1 s_T. \quad (5.82)$$

Для электролитов, неэлектролитов и газов:  $s_T \sim 10^{-2} - 10^{-3}$ . Для полимеров этот коэффициент существенно выше.

Явление термодиффузии используется при разделении изотопов

В молекулярной теории газов и жидкостей коэффициент термодиффузии имеет ту же размерность, что и коэффициент концентрационной диффузии, тогда

$$k_T = \frac{D_T}{D} -$$

безразмерная величина. В общем случае  $k_T$  – сложная функция концентраций.

Поток теплоты, вызванный потоком вещества, определяется коэффициентом Дюфура:  $D_d$ . Так как теплота сопровождает поток вещества и пропорциональна концентрации, коэффициент Дюфура определяют так:

$$C_1 D_d = L_{q1} \frac{1}{T} \left(1 + \frac{C_1}{C_2}\right) \frac{\partial g_1}{\partial C_1}. \quad (5.83)$$

Из (5.80) и (5.83) находим

$$\frac{D_d}{D_T} = T \rho \left(1 + \frac{C_1}{C_2}\right) \left(\frac{\partial g_1}{\partial C_1}\right)_{T,p}. \quad (5.84)$$

Это соотношение было подтверждено экспериментально.

В результате имеем систему уравнений для потоков:

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_q &= -\lambda_T \nabla T - C_1 D_d \nabla C_1; \\ \mathbf{J}_1 &= -C_1 D_T \rho \nabla T - D_1 \rho \nabla C_1.\end{aligned}\quad (5.85)$$

В приближении идеального газа имеем:

$$dg_1 = \frac{RT}{m_1} d \ln C_1 \quad \text{и} \quad \frac{D_d}{D_T} = \frac{RT}{m_1 C_1} \rho \left( 1 + \frac{C_1}{C_2} \right).$$

### 5.4.5. Модели жидкости и газа с термодиффузией

Простейшая модель жидкости (газа) с термодиффузией включает уравнение неразрывности, уравнение движения, уравнение энергии в форме уравнения теплопроводности и уравнение для компонента

$$\begin{aligned}\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} &= 0, \\ \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} &= \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{F}, \\ \rho \frac{dC_1}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_1 &= 0, \\ \rho c_V \frac{dT}{dt} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_q + \Pi_V - K_T \alpha_T T \nabla \cdot \mathbf{v}.\end{aligned}$$

Уравнения для потоков тепла и компонента имеют вид (5.85).

Бародиффузию не учитываем.

Частные варианты модели определяются выбором тензора напряжений.

$$\sigma_{ij} = -p_h \delta_{ij} + S_{ij}.$$

Например, если тензор напряжений – шаровой, то имеются такие варианты:  $p_h = p_h^e$  (идеальный газ,  $\Pi_V = 0$ ) и  $p_h = p_h^e + p_h^V$  (газ с объемной вязкостью,  $\Pi_V \neq 0$ ).

Идеальный газ удовлетворяет уравнению состояния идеального газа.



Неидеальный газ - уравнению

$$dp_h^e = K_T \left[ \alpha_T dT - \frac{d\gamma}{\gamma} + (\alpha_1 - \alpha_2) dC_1 \right] \equiv K_T \left[ \alpha_T dT + \frac{d\rho}{\rho} + (\alpha_1 - \alpha_2) dC_1 \right]$$

или

$$\begin{aligned} \frac{dp_h^e}{dt} &= K_T \left[ \alpha_T \frac{dT}{dt} + \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} + (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{dC_1}{dt} \right] \equiv \\ &\equiv K_T \left[ \alpha_T \frac{dT}{dt} - \nabla \cdot \mathbf{v} + (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{dC_1}{dt} \right]. \end{aligned} \quad (5.86)$$

Модель несжимаемой идеальной жидкости получается при условии  $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ . В этом случае можно перейти к приближению типа Обербека-Буссинеска (разделы 4.5.3 и 5.3.1), когда

$$\rho = \rho_0 [1 - \alpha_T (T - T_0) - (\alpha_1 - \alpha_2) (C_1 - C_{10})]. \quad (5.87)$$

Для газа с объемной вязкостью в уравнении теплопроводности

$$\Pi_V = -p_h^V \nabla \cdot \mathbf{v},$$

где

$$p_h^V = -\eta_V \nabla \cdot \mathbf{v}.$$

Вязкая жидкость Навье-Стокса получается, если

$$S_{ij} = 2\mu_1 \frac{\partial V_i}{\partial x_j} + \lambda_1 \nabla \cdot \mathbf{v} \delta_{ij}.$$

В этом случае в уравнении теплопроводности

$$\Pi_V = -p_h^V \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{S}^V \cdot \nabla \mathbf{v}.$$

Эта жидкость опять же может быть сжимаемой и несжимаемой, что приводит к различным частным моделям.

#### 5.4.6. Общий вид уравнения энергии в форме уравнения теплопроводности

Для вывода уравнения энергии в форме уравнения теплопроводности для многокомпонентных сред, как и для простых, воспользуемся уравнением Гиббса (3.11) и уравнением баланса внутренней энергии (2.87) (т.е., все совершенно аналогично простым средам), а также учтем

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{v} = -(p_h^V + p_h^e) \nabla \cdot \mathbf{v} + (\mathbf{S}^V + \mathbf{S}^e) \cdot \nabla \mathbf{v}.$$

Имеем:

$$\rho \left[ T \frac{ds}{dt} + \sigma_{ij}^e \rho^{-1} \frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} + \sum_{k=1}^n g_k \frac{dC_k}{dt} \right] = A - (p_h^V + p_h^e) \nabla \cdot \mathbf{v} + (\mathbf{S}^V + \mathbf{S}^e) \cdot \nabla \mathbf{v},$$

где

$$A = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T + \sum_{k=1}^n \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{J}_k.$$

Воспользовавшись уравнением неразрывности и уравнением баланса компонента в субстанциональной форме, получим:

$$\begin{aligned} \rho \left[ T \frac{ds}{dt} + \sigma_{ij}^e \rho^{-1} \frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} + \sum_{k=1}^n g_k \frac{dC_k}{dt} \right] = \\ = A - p_h^V \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{S}^V \cdot \nabla \mathbf{v} + \left[ -p_h^e \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{S}^e \cdot \nabla \mathbf{v} \right] \end{aligned}$$

При условии малости деформаций второе слагаемое в скобках слева и слагаемые в скобках справа взаимно уничтожаются. Остается уравнение вида

$$\rho \left[ T \frac{ds}{dt} + \sum_{k=1}^n g_k \frac{dC_k}{dt} \right] = A - p_h^V \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{S}^V \cdot \nabla \mathbf{v}. \quad (5.88)$$

Дальнейшая конкретизация уравнения зависит от того, что «удобно» принять постоянным – давление или объем.

Пусть  $p_h^V = 0$  и  $S^V = 0$ . Тогда из (5.88) получим

$$\rho T \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n \rho g_k \frac{dC_k}{dt}.$$

Если основными параметрами являются температура, давление и концентрации компонентов, то основным потенциалом будет энергия Гиббса. В этом случае

$$dg = -sdT - \gamma dp_h^e + \sum_{k=1}^n g_k dC_k$$

и

$$s = s(T, p_h^e, C_k).$$

Следовательно,

$$ds = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_{p, C_k} dT + \left( \frac{\partial s}{\partial p_h^e} \right)_{T, C_k} dp_h^e + \sum_{k=1}^n \left( \frac{\partial s}{\partial C_k} \right)_{T, p, C_j, j \neq k} dC_k$$

и

$$ds = \frac{C_p}{T} dT + \rho^{-1} \alpha_T dp^e + \sum_{k=1}^n s_k dC_k, \quad (5.89)$$

где

$$\frac{C_p}{T} = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_{p, C_k}; \quad \frac{\alpha_T}{\rho} = \left( \frac{\partial s}{\partial p_h^e} \right)_{T, C_k}; \quad s_k = \left( \frac{\partial s}{\partial C_k} \right)_{T, p, C_j, j \neq k}.$$

Это есть уравнение состояния для энтропии для многокомпонентной среды, аналогичное (4.3).

Записываем его вдоль траектории движения центра масс

$$\frac{ds}{dt} = \frac{C_p}{T} \frac{dT}{dt} + \rho^{-1} \alpha_T \frac{dp_h^e}{dt} + \sum_{k=1}^n s_k \frac{dC_k}{dt}$$

и подставляем в уравнение (5.88):

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n \rho (g_k + s_k T) \frac{dC_k}{dt} - \alpha_T T \frac{dp_h^e}{dt}. \quad (5.90)$$

Величина в скобках под знаком суммы есть парциальная энтальпия (по определению)

$$h_k = g_k + s_k T.$$

Теперь воспользуемся уравнениями баланса для компонентов (2.60). Подставляя их в (5.90), находим

$$\left[ \rho C_p \frac{dT}{dt} + \alpha_T T \frac{dp_h^e}{dt} \right] = -\nabla \cdot \mathbf{J}_q + \sum_{i=1}^r Q_i \Phi_i, \quad (5.91)$$

где все обозначения нам уже известны:

$$Q_i = -\sum_{k=1}^n h_k m_k v_{ki}; \quad \mathbf{J}_q = \mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n h_k \mathbf{J}_k.$$

Аналогично, используя в качестве основного термодинамического потенциала свободную энергию Гельмгольца, придем к уравнениям

$$\rho C_\gamma \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n \rho h_k \frac{dC_k}{dt} - \alpha_T T K \frac{d\gamma}{dt}$$

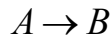
и

$$\left[ \rho C_p \frac{dT}{dt} + \alpha_T TK \frac{d\gamma}{dt} \right] = -\nabla \cdot \mathbf{J}_q + \sum_{i=1}^r Q_i \Phi_i, \quad (5.92)$$

но теперь теплоты реакций должны соответствовать условиям постоянного объема.

#### 5.4.7. Простейшие неизотермические модели с химическими реакциями

Рассмотрим газ с единственной химической реакцией типа



или

«суммарный реагент» → «суммарный продукт реакции».

В модель входят уравнение неразрывности, уравнение для компонента, уравнение теплопроводности и уравнение движения

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} &= 0, \\ \rho \frac{dC_B}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_B &= \sigma_B, \\ \rho C_p \frac{dT}{dt} + \alpha_T T \frac{dp_h^e}{dt} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_q + Q\Phi, \\ \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} &= -\nabla p_h + \rho \mathbf{g}. \end{aligned}$$

Здесь  $Q = -(h_A m_A \nu_A + h_B m_B \nu_B)$  и  $\sigma_B = m_B \nu_B \Phi$ .

Неизвестные  $\rho, C_B, T, \mathbf{v}(V_1, V_2, V_3) + p_h^e$ . Т.е. требуются дополнительные уравнения.

В случае идеального газа  $p_h = p_h^e$  и

$$(m_A C_A + m_B C_B) p_h^e \gamma = RT. \quad (5.93)$$

Для неидеального газа также  $p_h = p_h^e$ , но имеем иное уравнение состояния

$$dp_h^e = K_T (\alpha_T dT - \gamma^{-1} d\gamma + (\alpha_B - \alpha_A) dC_B). \quad (5.94)$$

Возможны упрощения, приводящие к практически полезным моделям.

1. Газ – несжимаемый. Тогда

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \text{ и } \frac{d\rho}{dt} = 0.$$

Это означает, что  $\frac{d\gamma}{dt} = 0$ . Если к тому же скорость газа мала и практически постоянна (вследствие теоремы Пригожина механическое равновесие устанавливается значительно быстрее, чем тепловое), то от выписанной системы уравнений остается

$$\rho \left( \frac{\partial C_B}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla C_B \right) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_B + m_B \nu_B \Phi; \quad (5.95)$$

$$\rho C_\gamma \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla T \right) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_q + Q\Phi. \quad (5.96)$$

Предположим, что термодиффузией и диффузионной теплопроводностью можно пренебречь. Тогда

$$\mathbf{J}_B = -\rho D_B(T) \nabla C_B,$$

$$\mathbf{J}_q = -\lambda_T \nabla T.$$

Кроме того, для газов в стандартных условиях имеет место подобие полей концентрации и температуры, что означает

$$D_B \approx \frac{\lambda_T}{C_\gamma \rho} = \kappa.$$

Для удобства введем новые стехиометрические коэффициенты

$$\nu'_A = \frac{\nu_A m_A}{\nu_A m_A + \nu_B m_B} \text{ и } \nu'_B = \frac{\nu_B m_B}{\nu_A m_A + \nu_B m_B}$$

и переопределим скорость реакции и тепловые эффекты:

$$\Phi' = (\nu'_A m_A + \nu'_B m_B) \Phi, \quad Q' = -(\nu'_A h_A + \nu'_B h_B).$$

Теперь домножим уравнение для компонента на  $Q'$ , а уравнение теплопроводности – на  $\nu'_B$  и вычтем одно из другого:

$$\begin{aligned} & -Q' \rho \left( \frac{\partial C_B}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla C_B \right) + \nu'_B \rho C_\gamma \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla T \right) = \\ & = -Q' \nabla \cdot (D \rho \nabla C_B) + \nu'_B \nabla \cdot (\lambda_T \nabla T) - Q' \sigma_B + Q' \nu'_B \Phi', \end{aligned}$$

Величина  $H = C_\gamma \nu'_B T + (h_A \nu'_A + h_B \nu'_B) C_B$  представляет собой суммарную энтальпию потока реакционной смеси. Преобразования и упрощения позволяют перейти к анализу единственного уравнения для энтальпии.

$$\rho \left( \frac{\partial H}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla H \right) = \nabla \cdot (\kappa \nabla H). \quad (5.97)$$

2. Другой предельный вариант получаем, когда имеют место высокие скорости течения. В этом случае, аналогично изотермической модели (раздел 5.3.3) пренебрегаем диффузией и теплопроводностью по сравнению с конвективным переносом. Тогда от уравнений теплопроводности и уравнения баланса для компонента (для продукта реакции) остаются

$$\rho \left( \frac{\partial C_B}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla C_B \right) = m_B v_B \Phi;$$

$$\rho C_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla T \right) = Q \Phi.$$

Домножим уравнение неразрывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0$$

на  $T c_p$  и сложим с уравнением теплопроводности. Получаем:

$$\rho C_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla T \right) + C_p T \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} \right) = Q \Phi.$$

или

$$C_p \left( \frac{\partial (T \rho)}{\partial t} + \nabla \cdot (T \mathbf{v} \rho) \right) = Q \Phi.$$

Уравнения для компонента и уравнения движения в разделе 5.3.3 мы уже выводили:

$$\frac{\partial (C_B \rho)}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v} \rho C_B) = m_B v_B \Phi;$$

$$\frac{\partial (\rho v_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_i \rho \mathbf{v}) = -\nabla p_h, \quad i = 1, 2, 3.$$

Осталось определить давление и добавить уравнение состояния.

*Модель вязкой (ньютоновской) жидкости* с единственной химической реакцией в неизотермических условиях в общем случае включает уравнения

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0;$$

$$\rho \frac{dC_B}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_B = m_B v_B \Phi;$$

$$\rho c_\gamma \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - p_h^V \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{S}^V \cdot \nabla \mathbf{v} - K_T \alpha_p T \nabla \cdot \mathbf{v} + Q \Phi; \quad (5.98)$$

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F} - \frac{1}{\rho} \nabla p_h + \frac{\lambda_1 + \mu_1}{\rho} \nabla \nabla \cdot \mathbf{v} + \frac{\mu_1}{\rho} \Delta \mathbf{v};$$

$$p_h = p_h^e + p_h^V.$$

Уравнение состояния для упругой части давления – это (5.93) или (5.94).

Девиатор тензора напряжений связан со скоростями законом Навье-Стокса:

$$S_{ij} = 2\mu_1 \frac{\partial V_i}{\partial x_j} + \lambda_1 \nabla \cdot \mathbf{v} \delta_{ij}.$$

Вязкое давление и скорость химической реакции связаны с химическим сродством и дивергенцией скорости соотношениями:

$$p_h^V = -\eta_V \nabla \cdot \mathbf{v} + \gamma_V A;$$

$$\Phi = -\gamma_V \nabla \cdot \mathbf{v} + k_{ch} A,$$

где

$$A = -(m_A \mathbf{v}_A g_A + m_B \mathbf{v}_B g_B).$$

В качестве дополнительных уравнений состояния требуются уравнения для химических потенциалов

$$g_k = g_k(C_B, T, \dots).$$

В рамках термодинамики необратимых процессов это уравнения вида (5.33). Для неизотермических условий имеем:

$$dg_k = -s_k dT + \alpha_k \gamma d p_h^e + \sum_{l=1}^n \beta_l^k dC_l,$$

где

$$s_k = -\left(\frac{\partial g_k}{\partial T}\right)_{p, C_l} = -\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial C_k}\right)_{p, C_l} -$$

парциальные энтропии компонентов.

В случае вязкой жидкости возможны все те же описанные выше приближения.

## 5.5. Термоупругая диффузия

В последние годы в литературе появился термин «термоупругая диффузия» (*thermal elastic diffusion*). Многочисленные публикации, посвященные построению и анализу частных вариантов моделей термоупругой диффузии требуют посвятить ей специальный раздел.

Под термоупругой диффузией понимают диффузию в упругом теле в неизотермических условиях совместно с сопутствующими эффектами.

Построение частных моделей термоупругой диффузии можно начинать с уравнения Гиббса (3.11), которое для бинарной системы принимает вид

$$du = Tds + \sigma_{ij}^e \rho^{-1} d\varepsilon_{ij} + g_1 dC_1 + g_2 dC_2.$$

С учетом равенства

$$C_1 + C_2 = 1$$

система неравновесных уравнений состояния включает уравнения

$$ds = \frac{C_\varepsilon}{T} dT + \rho^{-1} \beta_{ij}^T d\varepsilon_{ij} + (s_2 - s_1) dC_2,$$

$$d\sigma_{ij}^e = -\beta_{ij}^T dT + C_{ij\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} - (\beta_{ij}^2 - \beta_{ij}^1) dC_2,$$

$$d(g_2 - g_1) = -(s_2 - s_1) dT - (\beta_{ij}^2 - \beta_{ij}^1) \rho^{-1} d\varepsilon_{ij} + (\beta_2^2 - \beta_1^2) dC_2,$$

где последнее соотношение фактически есть разность между уравнениями состояния, записанными отдельно для каждого из компонентов.

Введем обозначения

$$g_2 - g_1 = g_{21}; \quad s_2 - s_1 = s_{21}; \quad \beta_{ij}^2 - \beta_{ij}^1 = \beta_{ij}^{21}; \quad \beta_2^2 - \beta_1^2 = \beta.$$

Тогда получим

$$ds = \frac{C_\varepsilon}{T} dT + \rho^{-1} \beta_{ij}^T d\varepsilon_{ij} + s_{21} dC_2,$$

$$d\sigma_{ij}^e = -\beta_{ij}^T dT + C_{ij\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} - \beta_{ij}^{21} dC_2, \quad (5.99)$$

$$dg_{21} = -s_{21} dT - \beta_{ij}^{21} \rho^{-1} d\varepsilon_{ij} + \beta dC_2.$$

Здесь

$$\beta_{ij}^T = C_{ijkl} \alpha_{kl}^T - \text{тензор термоупругих коэффициентов};$$

$$\beta_{ij}^{21} = C_{ijkl} \alpha_{kl}^{21} - \text{тензор коэффициентов концентрационной упругости}.$$

В общем случае к системе уравнений состояния добавляем уравнение неразрывности (2.53), уравнения движения (2.61), уравнение баланса для компонента (для диффузанта)

$$\rho \frac{\partial C_2}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_2$$

и уравнение энергии в форме (5.88). Вязких напряжений в моделях термоупругой диффузии нет. Поэтому уравнение энергии имеет вид

$$\rho T \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - \rho g_{21} \frac{dC_2}{dt}.$$

Осталось добавить соотношения для потоков тепла и компонента.



## В изотропных средах

$$\alpha_{kl}^T = \alpha_T \delta_{kl} \text{ и } \alpha_{kl}^{21} = \alpha_{21} \delta_{kl}.$$

Поэтому система уравнений состояния принимает вид

$$\begin{aligned} ds &= \frac{C_\varepsilon}{T} dT + \rho^{-1} 3K\alpha_T d\varepsilon_{kk} + s_{21} dC_2, \\ d\sigma_{ij}^e &= 2\mu d\varepsilon_{ij} + \delta_{ij} [\lambda d\varepsilon_{kk} - 3K(\alpha_T dT + \alpha_{21} dC_2)], \\ dg_{21} &= -s_{21} dT - 3K\alpha_{21} \rho^{-1} d\varepsilon_{kk} + \beta dC_2. \end{aligned} \quad (5.100)$$

Здесь  $\alpha_T$  и  $\alpha_{21}$  - линейный коэффициент теплового расширения и разность между линейными коэффициентами концентрационного расширения компонентов 2 и 1.

С учетом первого из уравнений (5.99) приходим к уравнению теплопроводности

$$\begin{aligned} \rho C_\varepsilon \frac{dT}{dt} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - \rho(h_2 - h_1) \frac{dC_2}{dt} - T \sum_{(i,j)} \beta_{ij}^T \frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} = \\ &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_q - T \sum_{(i,j)} \beta_{ij}^T \frac{d\varepsilon_{ij}}{dt}. \end{aligned}$$

Для изотропной среды уравнение теплопроводности имеет вид

$$\rho C_\varepsilon \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_q - 3TK\alpha_T \frac{d\varepsilon_{kk}}{dt}.$$

Наиболее развиты (изучены) в литературе два типа моделей для изотропных сред с малыми деформациями: 1. уравнения для потоков удовлетворяют обобщенным законам Фурье и Фика и 2. уравнения для потоков учитывающие конечность времен релаксации тепла и массы:

В первом случае, учитывая (5.64) и баланс потоков, запишем

$$\sigma_s = \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \mathbf{J}_2 \frac{\nabla(g_2 - g_1)_T}{T},$$

где

$$\mathbf{J}_q = \mathbf{J}_T - (h_2 - h_1) \mathbf{J}_2.$$

Следовательно,

$$\mathbf{J}_q = L_{qq} \mathbf{X}_q + L_{q2} \mathbf{X}_{21}, \quad (5.101)$$

$$\mathbf{J}_2 = L_{2q} \mathbf{X}_q + L_{22} \mathbf{X}_{21}, \quad (5.102)$$

где

$$\mathbf{X}_q = -\frac{\nabla T}{T^2}, \quad \mathbf{X}_{21} = -\frac{\nabla(g_2 - g_1)_T}{T}.$$

Коэффициенты переноса, определяющие феноменологические коэффициенты, вычисляются из дополнительных соображений, подобно тому, как это сделано в разделе 5.4.4.

Во втором случае имеем

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_q &= L_{qq}\mathbf{X}_q + L_{q2}\mathbf{X}_{21} + t_q \frac{d\mathbf{J}_q}{dt}, \\ \mathbf{J}_2 &= L_{2q}\mathbf{X}_q + L_{22}\mathbf{X}_{21} + t_D \frac{d\mathbf{J}_2}{dt}, \end{aligned}$$

где  $t_q$  и  $t_D$  - времена релаксации потоков тепла и массы.

При условии малости деформаций плотность считается постоянной, в уравнениях состояния от приращений переходят к абсолютным величинам, уравнение движения принимает вид, обычный для теории упругости

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}^e.$$

В зарубежной литературе активно исследуются модели обобщенных термоупругих сред (*Sherief, Saleh, Singh, Gavenecski, Szymaniac* и др). Отличаются они от только что описанных моделей формой записи основных уравнений.

Так, уравнение энергии явно включает энтропию и линейаризовано относительно начальной температуры

$$-\nabla \cdot \mathbf{J}_q = \rho T_0 \frac{\partial S}{\partial t};$$

По форме оно не отличается от уравнения для потока массы

$$-\nabla \cdot \mathbf{J} = \frac{\partial C}{\partial t}.$$

Потоки тепла и массы рассматриваются как независимые величины:

$$-k_{ij}\nabla\theta = \mathbf{J}_q + \tau_\theta \frac{\partial \mathbf{J}_q}{\partial t} \quad \text{и} \quad -D_{ij}\nabla g = \mathbf{J} + \tau_m \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t}.$$

Система определяющих соотношений вида (5.99) также оказывается линейаризованной

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} + \beta_{ij}C + a_{ij}\theta,$$

$$g = \beta_{ij}\varepsilon_{ij} + \beta C - a\theta,$$

$$\rho S = -a_{ij}\varepsilon_{ij} + aC + \frac{C_\varepsilon}{T_0}\theta,$$

где  $\theta = T - T_0$ ;  $C = C_2 - C_{20}$ .

Несложно заметить с учетом предыдущего, что эта «обобщенная» модель относится только к идеальной системе. В более общем случае система определяющих соотношений будет иметь вид, аналогичный (5.99) или (5.100) с коэффициентами, зависящими от состава (и в общем случае, от температуры), уравнения для потоков тепла и массы будут содержать дополнительные слагаемые, связанные со взаимодействием разных физических процессов.

## 5.6. Коэффициенты переноса для бинарного сплава

Пусть  $t_q = t_k = 0$  и имеется всего два компонента. Тогда, учитывая возможное наличие внешней силы, из (5.101), (5.102) найдем

$$\mathbf{J}_2 = \frac{L_{22}}{T} (\mathbf{F}_2 - \mathbf{F}_1 + (\nabla g_2)_T - (\nabla g_1)_T) + L_{2q} \frac{\nabla T}{T^2},$$

$$\mathbf{J}_q = \frac{L_{q2}}{T} (\mathbf{F}_2 - \mathbf{F}_1 + (\nabla g_2)_T - (\nabla g_1)_T) + L_{qq} \frac{\nabla T}{T^2}.$$

Градиенты химических потенциалов (разность градиентов) следуют из уравнений состояния:

$$(\nabla g_1)_T = -\rho^{-1} \alpha_{ij}^1 \nabla \sigma_{ij}^e + \beta_1^1 \nabla C_1 + \beta_2^1 \nabla C_2,$$

$$(\nabla g_2)_T = -\rho^{-1} \alpha_{ij}^2 \nabla \sigma_{ij}^e + \beta_1^2 \nabla C_1 + \beta_2^2 \nabla C_2,$$

где (см.(5.24), (5.22))

$$\beta_j^k = \left( \frac{\partial g_k}{\partial C_j} \right)_{T, \sigma_{il}} = \frac{RT g_{kj}}{m_k C_k},$$

$\beta_j^k = \beta_k^j$  (как смешанные производные от непрерывной функции),  $g_{kj}$  - термодинамические множители (зависящие от типа раствора, соединения и т.д.):

$$g_{jk} = \delta_{jk} + \frac{C_j}{C_k} \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial \ln C_k},$$

$\gamma_j$  - коэффициенты активности,  $m_k$  - молярные массы компонентов.

Следовательно, с учетом того, что  $\nabla C_1 = -\nabla C_2$  термодинамическая сила, вызывающая диффузию, будет иметь вид:

$$\mathbf{X}_D = \left[ \mathbf{F}_2 - \mathbf{F}_1 + \frac{\alpha_{ij}^2 - \alpha_{ij}^1}{\rho} \nabla \sigma_{ij}^e - (\beta_2^2 - \beta_1^2 - \beta_2^1 + \beta_1^1) \nabla C_2 \right] \frac{1}{T}.$$

Термодинамическая сила, сопряженная потоку тепла, не изменяется.

Для изотропной среды тензор коэффициентов концентрационного расширения имеет простой вид

$$\alpha_{ij}^k = \alpha_k \delta_{ij}.$$

Так как коэффициенты  $\beta_j^k$  - симметричны, найдем

$$\frac{g_{12}}{m_1 C_1} = \frac{g_{21}}{m_2 C_2} \text{ или}$$

$$\frac{C_1}{C_2} \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln C_2} = \frac{C_2}{C_1} \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln C_1}.$$

Следовательно,

$$\mathbf{X}_D = \left[ \mathbf{F}_2 - \mathbf{F}_1 + \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\rho} \nabla \sigma_{ij}^e - \frac{RT}{m_2 C_2} \left( g_{22} - 2g_{21} + \frac{m_2 C_2}{m_1 C_1} g_{11} \right) \nabla C_2 \right] \frac{1}{T}.$$

В частном случае идеального раствора (это приближение хорошо работает при малых значениях концентрации примеси, но часто с успехом используется и для неидеальных систем):

$$g_{11} = g_{22} = 1; \quad g_{12} = g_{21} = 0.$$

В соответствии с теорией [3], феноменологический коэффициент  $L_{22}$  определяется через коэффициент самодиффузии (на основе сравнения с законом Фика):

$$L_{22} = \frac{\rho D_{22}^0 m_2 C_2}{R}.$$

Аналогично вводим коэффициент теплопроводности (на основе сравнения с законом Фурье)

$$\frac{L_{qq}}{T^2} = \lambda_T.$$

Тогда в приближении идеального раствора получаем следующие соотношения для потоков

$$\mathbf{J}_2 = \frac{\rho D_{22}^0 m_2 C_2}{RT} \left( \mathbf{F}_2 - \mathbf{F}_1 + \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\rho} \nabla \sigma_{kk}^e - \frac{RT}{m_2 C_2} \left( 1 + \frac{m_2 C_2}{m_1 C_1} \right) \nabla C_2 \right) + L_{2q} \frac{\nabla T}{T^2},$$

$$\mathbf{J}_q = \frac{L_{q2}}{T} \left( \mathbf{F}_2 - \mathbf{F}_1 + \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\rho} \nabla \sigma_{kk}^e - \frac{RT}{m_2 C_2} \left( 1 + \frac{m_2 C_2}{m_1 C_1} \right) \nabla C_2 \right) - \lambda_T \nabla T.$$

Коэффициент переноса под действием напряжений, определяемый равенством

$$B_2 = \frac{D_{22}^0 m_2}{RT} (\alpha_2 - \alpha_1) -$$

производный от других параметров.

Коэффициент диффузии в приближении идеального раствора есть:

$$D_2 = D_{22}^0 \left( 1 + \frac{m_2 C_2}{m_1 C_1} \right).$$

Коэффициент  $L_{2q}$  обычно представляют так

$$\frac{L_{2q}}{T^2} = C_2 D_T \rho,$$

где  $D_T$  - коэффициент термодиффузии. Иногда более удобным оказывается введение коэффициента  $S_{ore}$  (размерность коэффициента  $S_{ore}$  есть  $K^{-1}$ )

$$S_T = \frac{D_T}{D_2}.$$

Следовательно,

$$L_{q2} = T^2 C_2 D_T \rho = T^2 C_2 D_2 S_T \rho.$$

В результате имеем

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_2 &= -\rho D_2 \nabla C_2 + B_2 C_2 \nabla \sigma_{kk}^e - C_2 D_2 S_T \rho \nabla T + \frac{\rho D_{22}^0 m_2 C_2}{RT} (\mathbf{F}_2 - \mathbf{F}_1), \\ \mathbf{J}_q &= -\lambda_T \nabla T - D_2 Q_2^* \nabla C_2 + C_2 D_2 T S_T \left[ (\alpha_2 - \alpha_1) \nabla \sigma_{kk}^e + \rho (\mathbf{F}_2 - \mathbf{F}_1) \right], \end{aligned}$$

где

$$Q_2^* = \frac{\rho R T^2}{m_2} S_T \left( 1 + \frac{m_2 C_2}{m_1 C_1} \right) -$$

теплота переноса (Дж/кг).

Если раствор – неидеальный, то внешне уравнения для потоков не изменяются, но появляется функция концентраций в коэффициентах

$$D_2 = D_{22}^0 f(C_2); \quad Q_2^* = \frac{\rho R T^2}{m_2} S_T f(C_2),$$

$$f(C_2) = g_{22} - 2g_{21} + \frac{m_2 C_2}{m_1 (1 - C_2)} g_{11}.$$

Вид коэффициента  $B_2$  не изменяется. Пользуясь разнообразными теориями, разработанными для сплавов, можем определить функцию  $f(C_2)$  с учетом достаточно тонких физических эффектов.

Интересно отметить, что в уравнении для потока тепла имеется слагаемое, которое формально можно трактовать как перенос тепла

под действием градиента напряжений. Коэффициент переноса при градиенте напряжений является производной величиной – вычисляется через коэффициент  $C_{ore}$ , коэффициент самодиффузии и коэффициент концентрационного расширения. Из шести коэффициентов переноса совершенно независимыми являются только 3: коэффициент самодиффузии, коэффициент теплопроводности, коэффициент термодиффузии (или коэффициент  $C_{ore}$ ). Действие внешней силы связано с теми же коэффициентами.

### 5.7. Вопросы и задания

1. Что такое «время релаксации реакции»?
2. Какие Вы знаете механизмы диффузии в разных средах?
3. Что такое бародиффузия и ее аналог для твердых сред?
4. Какие уравнения требуются для описания процессов переноса в бинарной твердой смеси в неизотермических условиях?
5. В чем различие между коэффициентом теплопроводности для стационарного состояния и однородного перемешивания?
6. Что понимают под термоупругой диффузией?
7. Получите уравнение для потока компонента в смеси двух идеальных газов с учетом явлений термодиффузии и бародиффузии.
8. Получите гиперболические уравнения теплопроводности и диффузии, пользуясь обобщенными уравнениями законов Фурье и Фика с временами релаксации. Чем они различаются?
9. Покажите справедливость уравнения (5.84).
10. Покажите праведливость неравенства (5.74).

## Послесловие

На этом заканчивается часть термодинамики необратимых процессов, имеющая отношение к идеальным простым и многокомпонентным средам. За пределами пособия остались такие разделы, как техническая термодинамика, химическая термодинамика, термодинамика в социологии, термодинамика в биологии, термодинамика разреженных газов, термодинамика плазмы, термодинамика в космологии; термодинамика в экономике, квантовая термодинамика; релятивистская термодинамика; термодинамика малых систем, нанотермодинамика; термодинамика сред с дополнительными параметрами; расширенная термодинамика и др. Материал пособия ограничен процессами и моделями, для которых справедливы линейные соотношения между обобщенными термодинамическими потоками и обобщенными термодинамическими силами. Но область применения этого раздела ТНП – огромна. Средства термодинамики необратимых процессов с успехом используются при изучении явлений в механохимии; процессов в гетерогенных средах, процессов, происходящих при воздействии внешних полей. Многочисленные перекрестные явления, включающие такие понятия как «стефановский поток», «хемореактивное движение», «звуковой ветер», «диффузия по механизму внедрения» и «диффузия и по вакансионному механизму» и др. также с успехом описываются и объясняются в рамках термодинамики необратимых процессов. Примеры применения ТНП к этим явлениям можно найти в списке рекомендованной литературы. Приложения других направлений современной термодинамики к построению моделей сред и процессов требуют специального рассмотрения.

## Содержание

|       |  |    |
|-------|--|----|
|       | Список основных обозначений                                      | 6  |
|       | Введение   | 9  |
|       | Рекомендуемая литература   | 12 |
|       | Часть I  |    |
| 1     | Основные понятия классической термодинамики                      | 15 |
| 1.1   | Определения  | 15 |
| 1.2   | Основные положения классической термодинамики                    | 19 |
| 1.3   | Понятие о локальном равновесии                                   | 30 |
| 1.4   | Вопросы и задания  | 32 |
| 2     | Термодинамика необратимых процессов и законы сохранения          | 34 |
| 2.1   | Материальное и пространственное описание                         | 34 |
| 2.2   | Многокомпонентный континуум                                      | 37 |
| 2.3   | Понятие о напряжениях и деформациях                              | 40 |
| 2.3.1 | Тензор напряжений  | 40 |
| 2.3.2 | Тензоры деформаций   | 42 |
| 2.4   | Общие уравнения баланса в интегральной и дифференциальной формах | 46 |
| 2.5   | Основные дифференциальные уравнения механики сплошных сред       | 49 |
| 2.5.1 | Уравнение неразрывности  | 49 |
| 2.5.2 | Уравнения баланса компонентов                                    | 50 |
| 2.5.3 | Уравнение баланса импульса                                       | 53 |
| 2.5.4 | Уравнение баланса момента импульса                               | 56 |
| 2.5.5 | Уравнение баланса заряда   | 59 |
| 2.5.6 | Уравнение баланса энергии  | 60 |
| 2.6   | Вопросы и задания  | 66 |
| 3.    | Определяющие соотношения   | 67 |
| 3.1   | Общие представления  | 67 |
| 3.2   | Неравновесные уравнения состояния                                | 70 |
| 3.3   | Уравнение баланса энтропии. Производство энтропии                | 76 |
| 3.4   | Теория Онзагера  | 82 |
| 3.5   | Стационарное состояние и механическое равновесие                 | 86 |
| 3.6   | Вопросы и задания  | 90 |



## Часть II

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 4.    | Идеальные среды  | 91  |
| 4.1   | Различные формы обобщенных уравнений состояния                               | 91  |
| 4.2   | Идеальный газ  | 93  |
| 4.2.1 | Физические основы  | 93  |
| 4.2.2 | Основные уравнения   | 96  |
| 4.3   | Жидкости   | 99  |
| 4.3.1 | Идеальная жидкость   | 99  |
| 4.3.2 | Вязкая жидкость  | 100 |
| 4.4   | Идеальное упругое тело   | 103 |
| 4.5   | Идеальные среды в неизотермических условиях                                  | 108 |
| 4.5.1 | Уравнение энергии для идеальных сред   | 108 |
| 4.5.2 | Закон Фурье и уравнение теплопроводности                                     | 111 |
| 4.5.3 | Несжимаемая жидкость в неизотермических условиях                             | 113 |
| 4.5.4 | Основные уравнения теории термоупругости                                     | 114 |
| 4.6   | Вопросы и задания  | 118 |
| 5.    | Многокомпонентные среды  | 120 |
| 5.1   | Химические реакции в гомогенной среде  | 120 |
| 5.1.1 | Термодинамические ограничения  | 120 |
| 5.1.2 | Время релаксации реакции   | 123 |
| 5.1.3 | Вариант термодинамического описания реакции в однородной деформируемой среде | 126 |
| 5.2.  | Термодинамическая теория многокомпонентной диффузии                          | 129 |
| 5.2.1 | Общие уравнения  | 129 |
| 5.2.2 | Бинарная система   | 131 |
| 5.2.3 | Бародиффузия   | 133 |
| 5.2.4 | Бародиффузия в бинарной смеси  | 136 |
| 5.3   | Простейшие модели многокомпонентных сред с диффузией                         | 138 |
| 5.3.1 | Модель идеального газа с бародиффузией                                       | 138 |
| 5.3.2 | Модель неидеального газа с бародиффузией                                     | 139 |
| 5.3.3 | Модели с химическими реакциями   | 141 |
| 5.4   | Простейшие неизотермические модели   | 145 |
| 5.4.1 | Другие выражения для производства энтропии                                   | 145 |
| 5.4.2 | Теплота переноса   | 149 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 5.4.3 | Стационарное состояние и однородное перемешивание              | 151 |
| 5.4.4 | Термодиффузия и диффузионная теплопроводность                  | 142 |
| 5.4.5 | Модели жидкости и газа с термодиффузией                        | 155 |
| 5.4.6 | Общий вид уравнения энергии в форме уравнения теплопроводности | 156 |
| 5.4.7 | Простейшие неизотермические модели с химическими реакциями     | 159 |
| 5.5   | Термоупругая диффузия  | 163 |
| 5.6.  | Коэффициенты переноса для бинарного сплава                     | 166 |
| 5.7   | Вопросы и задания  | 169 |
|       | Послесловие  | 170 |

Научное издание

Анна Георгиевна Князева

Введение в термодинамику  
необратимых процессов.

Лекции о моделях

Формат 60x84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Бумага офсетная № 1.

Печать ризографическая. Гарнитура «Times»

Печ. л. 10,75; усл. печ. л. 10,0; уч.-изд. л. 9,25.

Тираж 100. Заказ № 14852

---

Тираж отпечатан в издательстве «Иван Фёдоров»  
634026, г. Томск, ул. Розы Люксембург, 115/1  
тел.: (3822)78-80-80, тел./факс: (3822)78-30-80  
E-mail: mail@if.tomsk.ru