

ЛЕКЦИЯ 14

Термодинамика необратимых процессов

Классическая термодинамика имеет дело с равновесными процессами или с почти равновесными. Но реальные процессы и мир, в котором мы живем, равновесными не являются. И все таки равновесная термодинамика чрезвычайно полезна и в этом случае.

Большинство систем находится в условиях т.н. **локального равновесия**, с которым мы познакомились на 7 лекции:

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

$$T, P, V, S = T, P, V, S(t, \mathbf{r})$$

$$U, F, G, H = U, F, G, H(t, \mathbf{r})$$

Чтобы это стало возможным, применяют *следующий подход*

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.

Итак, предполагается, что соотношение Гиббса справедливо для локальных объемов

$$du = Tds - pd\gamma + \sum_{k=1}^n g_k dC_k \quad (5)$$

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_{\gamma, C_k}; \quad p = - \left(\frac{\partial u}{\partial \gamma} \right)_{T, C_k}; \quad g_k = \left(\frac{\partial u}{\partial C_k} \right)_{s, \gamma, C_j, j \neq k}$$

Эти уравнения справедливы в каждой точке неравновесной сплошной среды и в каждый момент времени

Из (5) имеем:

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T} d\gamma - \sum_{k=1}^n \frac{g_k}{T} dC_k$$

Энтропия системы в целом $S = \int_V s \rho dV \quad (6)$

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

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \frac{dM}{dV} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta M}{\Delta V} \quad (7)$$

$$ds = ds_{in} + ds_{ex}, \quad ds_{in} \geq 0 \quad (8)$$

$$\begin{array}{ccc} \text{объем, приходящийся} & \longrightarrow & w_0 \ll r_0^3 \longleftarrow \text{физически элементарный} \\ \text{на одну частицу} & & \text{(бесконечно малый) объем} \end{array} \quad (1)$$

$$\text{макроскопические параметры} \quad Z_i(\mathbf{r})$$

$$|\partial Z_i / \partial r| r_0 \ll Z_i \quad (2)$$

Условия, необходимые для введения локального равновесия

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

$$t_r \ll \Delta t \ll t_R \quad (4)$$

Левое неравенство (4) обеспечивает исключение микроинформации (и допускает усреднение по мелкомасштабным флуктуациям); правое — **сохраняет возможность описывать макроэволюцию дифференциальными уравнениями**.

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 производство энтропии есть

$$\sigma_s = \frac{ds_{in}}{dt} \geq 0 \quad (9)$$



$$\frac{dS_{in}}{dt} = \int_V \sigma_s \rho dV \geq 0 \quad (10)$$

В локально-равновесной термодинамике производство энтропии вычисляется явно.

В современной термодинамике необратимые процессы допускают описание на языке термодинамических сил и термодинамических потоков

В соответствии со вторым законом термодинамики: $dS_{in} = \left(\frac{\partial S_{in}}{\partial Z} \right) dZ = X dZ \quad (11)$

$$\frac{dS_{in}}{dt} = \left(\frac{\partial S_{in}}{\partial Z} \right) \frac{dZ}{dt} = XJ \geq 0 \quad (12)$$

$$X = \frac{\partial S_{in}}{\partial Z} \quad \text{- обобщенная термодинамическая сила}$$

$$J = \frac{dZ}{dt} \quad \text{- обобщенный термодинамический поток}$$

При наличии нескольких необратимых процессов имеем:

$$dS_{in} = \sum_{(k)} X_k dZ_k \geq 0 \quad (13)$$

$$\frac{dS_{in}}{dt} = \frac{dS_k}{dt} = \sum_{(k)} \left(\frac{\partial S_{in}}{\partial Z_k} \right) \frac{dZ_k}{dt} = \sum_{(k)} X_k \mathbf{J}_k \geq 0, \quad X_k = \frac{\partial S_{in}}{\partial Z_k} \quad (14)$$

Неравенства (13) или (14) есть наиболее общая формулировка второго начала термодинамики. Эта формулировка применима не только ко всей системе в целом, но и к каждой отдельной подсистеме.

В состоянии равновесия энтропия максимальна и мы имеем

$$X_k = \frac{\partial S_{in}}{\partial Z_k} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 S_{in}}{\partial Z_k \partial Z_j} < 0 \quad (15)$$

(Условие экстремума (максимума) как в теории функции многих переменных – основной аппарат термодинамики; в том числе, уравнения Максвелла)

Термодинамические потоки возникают при отклонении системы от равновесия, т.е. в равновесии

$$\mathbf{J}_k = \frac{\partial Z_k}{\partial t} = 0 \quad (16)$$

В неравновесных условиях $\mathbf{J}_k = \mathbf{J}_k(X_j)$ (17)

Но и этого недостаточно для описания необратимых процессов и возникающих перекрестных эффектов или эффектов наложения. Для начала требуется выяснить, как связаны между собой термодинамические потоки и вызывающие их силы. Ответ на этот вопрос дает **теория Онзагера**

Онзагер предположил, что при малом отклонении системы от состояния равновесия достаточно предположить линейную связь между потоками и вызывающими их силами

$$\mathbf{J}_l = \sum_m L_{lm} X_m \quad (18)$$

$$\frac{dS_{in}}{dt} = \sum_{l,m} L_{lm} X_l X_m \geq 0 \quad (19)$$

Фактически, (18) есть разложение (17) в ряд Тейлора в окрестности равновесных значений с точностью до слагаемых второго порядка малости:

$$\mathbf{J}_k = \mathbf{J}_{k0} + \sum_{(i)} \left(\frac{\partial \mathbf{J}_k}{\partial X_i} \right)_0 X_i + \frac{1}{2!} \sum_{l,j} \left(\frac{\partial^2 \mathbf{J}_k}{\partial X_l \partial X_j} \right)_0 X_l X_j + \dots$$

Число независимых коэффициентов в (18) можно существенно уменьшить, если учесть соображения пространственной и временной симметрии

1. В области линейности необратимых процессов матрица коэффициентов - симметрична

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

2. Производство энтропии представляет собой положительно определенную квадратичную форму

$$\frac{dS_{in}}{dt} = \sum_{l,m} L_{lm} X_l X_m \geq 0$$

Необходимым и достаточным условием положительной определенности квадратичной формы является положительность матрицы коэффициентов и ее главных миноров

3. Дальнейшее упрощение матрицы феноменологических коэффициентов достигается учетом симметрии среды. Имеет место **принцип Кюри**: линейными соотношениями (19) могут быть связаны только величины одинаковой тензорной размерности (через 1). Фактически это просто следует из **линейной алгебры**.

Например, скалярный процесс может вызываться скалярной T силой и силой тензорной природы ранга 2, 4 и т.д.

Примеры необратимых процессов

Существует большое количество феноменологических (т.е. основанных на опыте) законов, описывающих необратимые процессы в форме пропорциональностей

закон Фурье $q = -\lambda_T \nabla T$ (I)

закон Фика $\mathbf{J}_k = -D_k \nabla C_k$ (II)

закон Ома $\mathbf{J}_e = -\kappa_e \nabla \varphi$ (III)

закон Дарси $\mathbf{J}_f = -k_f \nabla p$ (IV)

закон Ньютона $\mathbf{F} = -\eta_f \nabla V$ (V)

$\nabla \dots = grad \dots$ –
производная по
направлению

Все эти процессы по своей природе являются необратимыми. Это означает, что они не могут самопроизвольно протекать как в прямом, так и в обратном направлениях

Существуют перекрестные эффекты или эффекты наложения - следствие взаимодействия необратимых процессов разной физической природы

О непрерывности физических величин

В формулах, обобщающих экспериментально установленные законы, предполагается, что температура, концентрации компонентов, электрический потенциал, давление, скорость (компоненты вектора скорости) – непрерывные функции координат. Но насколько понятие «непрерывности» применимо к реальным объектам?

На самом деле понятие непрерывной величины любой природы есть в действительности абстракция. Наблюдаемые величины либо **дискретны по своей сути**, но приближенно представляются как непрерывные, если величина «кванта» исследуемой величины относительно мала, либо предположение о непрерывности данной величины является **физической гипотезой**, достаточной или полезной для решения тех или иных задач.

Типичными примерами таких гипотез о непрерывности, не вызывающих сомнений в бытовом сознании (и как гипотез даже не воспринимающихся), являются представления о непрерывном пространстве (расстоянии) и времени – понятиях, которые одновременно относятся и к фундаментальным физическим понятиям.

Диаметр электрона 10^{-11} см

Можно ли ввести понятие меньшего расстояния? - вопрос открытый

Минимальный квант времени можно определить как время, за которое свет (имеющий максимальную известную в природе скорость $3 \cdot 10^{10}$ см/сек) проходит минимально известное в природе расстояние

$$10^{-11} / 3 \cdot 10^{10} \sim 3 \cdot 10^{-21}$$

Существуют ли меньшие промежутки времени, и имеют ли они смысл ?

Квант (от лат. *quantum* — «сколько») — неделимая порция какой-либо величины в физике

закон Фурье

$$q = -\lambda_T \nabla T \quad (1) \quad T = T(x, y, z)$$

$$\nabla T = \frac{\partial T}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial T}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial T}{\partial z} \mathbf{k}$$

Теплопроводность — это перенос теплоты структурными частицами вещества (молекулами, атомами, электронами) в процессе их теплового движения. Такой теплообмен может происходить в любых телах с неоднородным распределением температур, **но механизм переноса теплоты будет зависеть от агрегатного состояния вещества**. Явление теплопроводности заключается в том, что кинетическая энергия атомов и молекул, которая определяет температуру тела, передается другому телу при их взаимодействии или передается из более нагретых областей тела к менее нагретым областям..

Для газа:
$$\lambda_T = \frac{1}{3} C_V \rho \langle V_T \rangle \langle l \rangle$$

C_V - удельная теплоемкость газа при постоянном объеме,
 ρ – плотность газа,
 $\langle V_T \rangle$ – среднеарифметическая скорость теплового движения молекул,
 $\langle l \rangle$ – длина свободного пробега.

закон Фика

$$\mathbf{J}_k = -D_k \nabla C_k \quad (2)$$

Явление диффузии заключается в том, что происходит самопроизвольное проникновение и перемешивание частиц двух соприкасающихся газов, жидкостей и даже твердых тел. Диффузия сводится к обмену масс частиц у этих тел, возникает и продолжается пока существует градиент концентрации

$$C_k = C_k(x, y, z)$$
$$\nabla C_k = \frac{\partial C_k}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial C_k}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial C_k}{\partial z} \mathbf{k}$$

Механизмы диффузии в разных средах - различны. Согласно кинетической теории газа

$$D_k = \frac{1}{3} \langle V_T \rangle \langle l \rangle$$

закон Дарси

$$\mathbf{J}_f = -k_f \nabla p \quad (4)$$

Теория фильтрации - раздел гидродинамики, посвященный исследованию движения жидкостей через пористые среды, то есть тела, пронизанные системой сообщающихся между собой пустот (пор). Пористыми являются многие природные тела: грунты, горные породы, древесина, кожа, кость, мягкие ткани животных, а также искусственные материалы: строительные (бетон, кирпич), пищевые (хлеб), искусственная кожа, керамика, металлические детали, полученные методом порошковой металлургии, и т.д. Пористой является почва, верхний слой грунта, служащий основой земледелия. Уже это простое перечисление показывает ту огромную роль, которую играют пористые среды в жизни людей. Характерная особенность всех этих материалов - способность накапливать в себе жидкость и позволять ей двигаться под действием внешних сил. По крайней мере три важнейших аспекта нашей жизни напрямую зависят от движения жидкостей через пористые среды.

1. Прежде всего это движение жидкостей через пористые биоматериалы в живых организмах.
2. Ту же роль играет движение влаги в почве. В конечном счете именно фильтрующаяся или просачивающаяся в почве вода приносит растениям питательные вещества и служит основой питания всего живого.
3. Наконец, основные источники энергии XX века - нефть и газ добываются из глубоко залегающих подземных пластов. Накопление нефти и газа в этих пористых пластах-коллекторах и основные технологии извлечения (добычи) управляются законами теории фильтрации и служат одним из главных источников ее задач.

$$p = p(x, y, z) \quad \nabla p = \frac{\partial p}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial p}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial p}{\partial z} \mathbf{k}$$

закон Ньютона

$$\mathbf{F} = -\eta_f \nabla V \quad (5)$$

ЗАКОН ТРЕНИЯ НЬЮТОНА в гидромеханике - эмпирическая формула, выражающая пропорциональность напряжения трения между двумя слоями прямолинейно движущейся вязкой жидкости относительной скорости скольжения этих слоев, т. е. отнесенному к единице длины изменению скорости по нормали к направлению движения. Предложена И. Ньютоном в 1687. В соответствии с этим законом напряжение трения, действующее на поверхности элементарного объема жидкости или газа, пропорционально градиенту скорости du/dy , где u - составляющая скорости жидкости вдоль поверхности, а y - координата, нормальная поверхности:

$$\tau = \eta(du/dy)$$

Коэффициент пропорциональности называется коэффициентом внутреннего трения жидкости или динамическим коэффициентом вязкости

Градиент векторной величины:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} & \frac{\partial u}{\partial z} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{\partial v}{\partial z} \\ \frac{\partial w}{\partial x} & \frac{\partial w}{\partial y} & \frac{\partial w}{\partial z} \end{pmatrix}$$

Если это уравнение может быть разрешено относительно производной, то

$$y' = f(x, y) \quad (2)$$

1 пример:

$$y' = \frac{dy}{dx} = x$$

Общий интеграл этого уравнения: $y = \frac{x^2}{2} + C$

2 пример:

$$y' = \frac{dy}{dx} = -y$$

Общий интеграл этого уравнения:

$$\ln y = -x + \ln C \quad \text{или} \quad y = C \exp(-x)$$

Дифференциальным уравнением второго порядка называется соотношение вида

$$F(x, y, y', y'') = 0, \quad (3)$$

где

$$y' = \frac{dy}{dx}, \quad y'' = \frac{d^2 y}{dx^2}$$

Составной частью ТНП является система уравнений баланса – законов сохранения в дифференциальной форме

Повторение математики

Дифференциальные уравнения (д.у.) – уравнения, содержащие искомые функции, их производные различных порядков и независимые переменные. Теория д.у. возникла в конце 17 века под влиянием потребностей механики и других естественнонаучных дисциплин практически одновременно с интегральным и дифференциальным исчислением

ОДУ

Обыкновенным дифференциальным уравнением первого порядка с одной неизвестной функцией называется соотношение вида

$$F(x, y, y') = 0, \quad (1)$$

где

$$y' = \frac{dy}{dx}$$

Введем обозначение

$$z = y' = \frac{dy}{dx}$$

Тогда

$$\frac{dz}{dx} = z' = y'' = \frac{d^2 y}{dx^2}$$

Следовательно, вместо уравнения второго порядка имеем систему двух уравнений первого порядка одного аргумента

$$\begin{cases} \frac{dy}{dx} = z, \\ \frac{dz}{dx} = f(x, y, z) \end{cases} \quad (4)$$

Дифференциальное уравнение n-го порядка

$$F(x, y, y', y'', \dots, y^{(n-1)}, y^{(n)}) = 0, \quad (5)$$

Эквивалентно системе n дифференциальных уравнений первого порядка

Н.М.Матвеев Обыкновенные дифференциальные уравнения / С.Петербург: «Специальная литература», 1996. – 372 С.

В отличие от ОДУ, в которых неизвестная функция зависит только от одной переменной, **в уравнениях с частными производными** неизвестная функция зависит от нескольких переменных. Например, температура зависит от координаты и времени

$$T = T(t, x)$$

Большинство уравнений математической физики – уравнения с частными производными

Большинство законов природы можно сформулировать на языке уравнений с частными производными

Примеры:

Одномерное уравнение теплопроводности $c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$

Одномерное волновое уравнение $\frac{1}{c_f^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$

С.Фарлоу Уравнения с частными производными для научных работников и инженеров / М.: Мир, 1985. – 384 С.

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ И ЛОКАЛЬНЫЕ ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ

Пусть $B=B(\mathbf{r})$ – произвольная полевая величина (масса, компонента вектора скорости, энергия ...),

b – соответствующая удельная величина (относящаяся к единице массы)

B – распределена в объеме V

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

Полное изменение этой величины

$$B = \int_V \rho b dV \quad \longrightarrow \quad \dot{B} = \frac{d}{dt} \int_V \rho b dV \quad (1)$$

может быть вызвано двумя причинами: 1. потоком величины B внутрь объема и из него через поверхность Ω , ограничивающую этот объем; 2. уменьшением или увеличением этой величины внутри объема вследствие наличия источников и стоков

Эти два положения дают два вида уравнений баланса: в локальной и субстанциональной форме

I. Пусть объем покоится относительно внешней (Эйлеровой) системы координат (Система координат наблюдателя)

$$\dot{B} = \frac{d}{dt} \int_{V_0} \rho b dV_0 = \int_{V_0} \frac{\partial \rho b}{\partial t} dV_0 \quad (2)$$

Объем $dV_0 = dx_1 dx_2 dx_3$ не меняет положения в этой системе координат

Интенсивность переноса полевой величины B в этой системе координат (или локальная плотность потока этой величины) $\mathbf{J}_b = \rho b \mathbf{v}_b$

σ_b – плотность внутренних источников и стоков величины B

$$\int_{V_0} \frac{\partial \rho b}{\partial t} dV_0 = - \oint_{\Omega_0} \mathbf{J}_b \cdot d\Omega_0 + \int_{V_0} \sigma_b dV_0 \quad (3)$$

$d\Omega_0$ – векторный элемент поверхности, ограничивающей объем

Справедливость этого уравнения нельзя проверить непосредственно ни для одной величины; нельзя доказать или опровергнуть

С помощью **теоремы Гаусса-Остроградского** поверхностный интеграл можем преобразовать в объемный

$$\oint_{\Omega_0} \mathbf{J}_b \cdot d\Omega_0 = \int_{V_0} \nabla \cdot \mathbf{J}_b dV_0; \quad \nabla \cdot \dots \equiv \text{div} \dots$$

$$\int_{V_0} \left(\frac{\partial \rho b}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_b - \sigma_b \right) dV_0 = 0 \quad \Longrightarrow$$

Локальная форма дифференциального уравнения баланса $\frac{\partial \rho b}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_b = \sigma_b$ (4)

II. Если элемент объема движется относительно выбранной системы координат, в элементе объема dV всегда находится один и тот же элемент массы (или частица) dM . Определим для произвольной величины B

$$\mathbf{J}_b^c = \mathbf{J}_b - \rho b \mathbf{v} = \rho b \mathbf{v}_b - \rho b \mathbf{v} = \rho b (\mathbf{v}_b - \mathbf{v}) \quad (5)$$

Так как элемент dV все время заполнен одним и тем же веществом, то

$$\dot{B} = \frac{d}{dt} \int_V \rho b dV = \int_V \rho \frac{db}{dt} dV = \int_V \rho \dot{b} dV \quad (6)$$

$$\int_V \rho \dot{b} dV = - \oint_{\Omega} \mathbf{J}_b^c \cdot d\Omega + \int_V \sigma_b dV \quad (7)$$

Субстанциональное уравнение баланса

$$\rho \dot{b} + \nabla \cdot \mathbf{J}_b^c = \sigma_b \quad (8)$$

1. Пример - закон сохранения массы: $B = M$ $b = 1$ $\mathbf{J} = \rho \mathbf{v}$ $\sigma_b = 0$
(локальное уравнение непрерывности)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0 \quad (9)$$

Уравнение баланса массы в другой форме:

$$\dot{\rho} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (10)$$

$$\dot{\rho} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla \rho$$

Субстанциональный поток массы равен нулю!

2. В случае многокомпонентной системы \mathbf{v} – скорость центра масс системы определяется так

$$\rho \mathbf{v} = \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{v}_k \quad (11)$$

$$\rho_k(\mathbf{r}, t) = \frac{dM_k}{dV} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta M_k}{\Delta V} \quad \rho = \sum_{k=1}^n \rho_k \quad (12)$$

$$M = \sum_{k=1}^n M_k : \quad \frac{M}{V} = \sum_{k=1}^n \frac{M_k}{V} : \quad \text{отсюда следует (12)}$$

2. Уравнение баланса для компонента $B = M_k$; $b = \frac{M_k}{M} = \frac{\rho_k}{\rho}$; $\mathbf{J} = \mathbf{J}_k^0 = \rho_k \mathbf{v}_k$ $\sigma_b = \sigma_k$

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \sigma_k \quad (19)$$

Так как $\mathbf{J}_k = \mathbf{J}_k^c + \rho_k \mathbf{v}$, то $\frac{\partial(\rho_k)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_k \mathbf{v} + \mathbf{J}_k^c) + \sigma_k$

$$\text{или} \quad \frac{d\rho_k}{dt} = -\rho_k \nabla \cdot \mathbf{v} - \nabla \cdot \mathbf{J}_k^c + \sigma_k \quad (20)$$

Чтобы получить уравнение баланса для компонентов в виде (8), перейдем к концентрациям:

$$\frac{d(C_k \rho)}{dt} = \rho \frac{dC_k}{dt} + C_k \frac{d\rho}{dt} = -C_k \rho \nabla \cdot \mathbf{v} - \nabla \cdot \mathbf{J}_k^c + \sigma_k$$

Вследствие (10) (уравнения неразрывности) подчеркнутые слагаемые уничтожаются

$$\rho \frac{dC_k}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k^c = \sigma_k \quad (21)$$

В двух различных формах можно записать и уравнение баланса внутренней энергии, и уравнение движения и др.

ρ_k – парциальные плотности компонентов

$$C_k = \frac{\rho_k}{\rho} \quad \text{– массовые концентрации} \quad \text{Равенство (12) делим на } \rho \quad \sum_{k=1}^n C_k = 1 \quad (13)$$

$$\text{Равенство (11) делим на } \rho \quad \mathbf{v} = \sum_{k=1}^n C_k \mathbf{v}_k \quad (14)$$

Поток массы компонента k

$$\mathbf{J}_k = \rho_k \mathbf{v}_k \quad (15)$$

$$[\mathbf{J}] = [\mathbf{J}_k] = \text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}) \quad \leftarrow \text{Индивидуальные локальные плотности потока массы}$$

$$\mathbf{J}_k = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v} + \mathbf{v}) = \rho_k \mathbf{w}_k + \rho_k \mathbf{v} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{J}_k = \mathbf{J}_k^c + \rho_k \mathbf{v} \quad (16)$$

Диффузионная скорость и диффузионный поток:

$$\mathbf{w}_k \equiv \mathbf{v}_k - \mathbf{v} \quad \text{и} \quad \mathbf{J}_k^c \equiv \rho_k \mathbf{w}_k \quad (17)$$

Суммируем диффузионные потоки по всем k

$$\sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k^c = \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{w}_k = \sum_{k=1}^n \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) \equiv 0 \quad (18)$$

Итак, всякая экстенсивная величина макроскопической системы $B = B(x, y, z, t)$ подчиняется уравнению баланса

$$\frac{\partial(\rho b)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_b + \sigma_b \quad (4)$$

Экстенсивная величина – характеристика системы, которая растет с увеличением размеров системы

b – плотность распределения величины B (т.е., величина B , отнесенная к единице массы)

\mathbf{J}_b – плотность полного потока величины B

$$\text{Частный случай} \quad \frac{\partial \rho b}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_b \quad \text{Т.е., величина } B \text{ сохраняется} \quad (4, a)$$

Плотность полного потока произвольной величины не сводится к конвективному потоку и содержит еще одну часть – диффузионный поток, тепловой поток и т.д. Поэтому мы должны записать

$$\mathbf{J}_b = \rho b \mathbf{v} + \mathbf{J}_b^c \quad (8, a)$$

$$\frac{\partial(\rho b)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho b \mathbf{v} + \mathbf{J}_b^c) + \sigma_B \quad (4)$$

$\frac{\partial(\rho b)}{\partial t}$ определяет изменение величины B в данной неподвижной точке пространства. Это тоже локальная форма уравнения баланса

Уравнение баланса энтропии

Свойство аддитивности $s = \sum_{k=1}^n s_k C_k$, Энтропия всей ТС $S = \int_V s \rho dV$ (1)

Как и для произвольной аддитивной величины B , для энтропии можно записать уравнение баланса в локальной форме

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho s \mathbf{v} + \mathbf{J}_s) + \sigma_s \quad (2)$$

или в субстанциональной форме

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma_s \quad (3)$$

Для вычисления производства энтропии уравнение Гиббса представляют в форме

$$\frac{du}{dt} = T \frac{ds}{dt} - p \frac{d\gamma}{dt} + \sum_{(i)} b_i \frac{dZ_i}{dt} \quad (4)$$

При этом говорят, что уравнение Гиббса записано вдоль траектории движения центра масс термодинамической системы. Перепишем уравнение следующим образом

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \rho \frac{du}{dt} + \frac{p}{T} \rho \frac{d\gamma}{dt} - \sum_{(i)} \frac{b_i}{T} \rho \frac{dZ_i}{dt} \quad (5)$$

Производство энтропии, связанное с химическими реакциями, мы оказываемся, находили, когда знакомились с химической термодинамикой:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^n g_i m_i \sum_{j=1}^r \nu_{ij} \frac{d\xi_j}{dt} = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r A_j \frac{d\xi_j}{dt} = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r A_j \varphi_j$$

Химическое средство $A_j = -\sum_{i=1}^n g_i m_i \nu_{ij}$

Производство энтропии, связанное только с химическими реакциями:

$$\sigma_s = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r A_j \varphi_j \geq 0$$

В соответствии с представлениями ТНП, потоком для скорости химической реакции является ее скорость φ . А термодинамической силой, сопряженной этому потоку, является средство химической реакции A

Теория Онзагера: $\varphi_j = \sum_{i=1}^r l_{ji} A_i, \quad j = 1, 2, \dots, r \quad (6)$

С другой стороны, экспериментальные исследования показывают, что в небольшом интервале изменения химического средства для каждой реакции выполняется соотношение

$$\varphi_j = l_j A_j, \quad l_j > 0 \quad (7)$$

Требования второго закона термодинамики накладывают определенные ограничения

Пример 1.

$$X + Y = 2Z, \quad \text{закрытая система}$$

$$d\xi_j = \frac{d_j n_i}{\nu_{ij}} \quad (37) \quad \frac{dn_X}{-1} = \frac{dn_Y}{-1} = \frac{dn_Z}{2} = d\xi \quad (8)$$

$$A = -[m_X \nu_X g_X + m_Y \nu_Y g_Y + m_Z \nu_Z g_Z] = m_X g_X + m_Y g_Y - 2m_Z g_Z \quad (9)$$

$$A_j = -\sum_{i=1}^n g_i m_i \nu_{ij} \quad ds_i = \sigma_s dt = \frac{1}{T} [m_X g_X + m_Y g_Y - 2m_Z g_Z] d\xi \geq 0 \quad (40) \quad \sigma_s = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r A_j \varphi_j \geq 0$$

$$G_{XYZ} = m_X g_X + m_Y g_Y - 2m_Z g_Z \quad - \text{функция температуры и состава}$$

$$G_{XYZ} \frac{d\xi}{dt} \geq 0: \quad \begin{array}{l} G_{XYZ} > 0, \quad \xi \text{ увеличивается} \\ G_{XYZ} < 0, \quad \xi \text{ уменьшается} \end{array}$$

Осуществимость реакции зависит от характера зависимости химических потенциалов от температуры и состава.

Если в реакции участвуют твердые вещества, скорость реакции зависит от особенностей структуры и др.

В неоднородной системе скорость реакции непосредственно связана с процессами переноса

Пример 2

$$\begin{cases} \varphi_1 = l_{11}A_1 + l_{12}A_2; \\ \varphi_2 = l_{21}A_1 + l_{22}A_2 \end{cases} \quad (1)$$

$$\begin{pmatrix} l_{11} & l_{12} \\ l_{21} & l_{22} \end{pmatrix}$$

$$l_{12} = l_{21}; \quad l_{11} \geq 0; \quad l_{22} \geq 0; \quad l_{11}l_{22} - l_{12}^2 \geq 0 \quad (2)$$

Если реакции – связанные, то должно быть неотрицательным только суммарное производство энтропии:

$$\sigma_s = l_{11}A_1^2 + 2l_{12}A_1A_2 + l_{22}A_2^2 \geq 0 \quad (3)$$

Если реакции – несвязанные, $l_{12} = 0$, то необходима неотрицательность производства энтропии, связанная с каждой реакцией отдельно

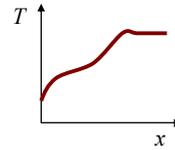
$$\begin{cases} \sigma_s^{(1)} = \varphi_1 A_1 = l_{11}A_1^2 \geq 0, \\ \sigma_s^{(2)} = \varphi_2 A_2 = l_{22}A_2^2 \geq 0 \end{cases} \quad (4)$$

$$A_j = - \sum_{i=1}^n g_i m_i \nu_{ij}$$

$$\sigma_s = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r A_j \varphi_j \geq 0$$

Пример 3

Пусть в твердом теле *имеется градиент температуры*



$$du = Tds - pd\gamma \implies ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T}d\gamma \quad (1)$$

$$\rho \left(\frac{ds}{dt} \right)_\gamma = \frac{1}{T} \rho \left(\frac{du}{dt} \right)_\gamma = \frac{c_\gamma}{T} \rho \frac{dT}{dt} \quad (2) \quad c_\gamma = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\gamma, z}$$

Для внутренней энергии (*при отсутствии объемных источников и стоков*) справедливо уравнение баланса

$$\rho \frac{du}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T = -\frac{\partial}{\partial x} \mathbf{J}_T \quad (3) \quad \text{подставим его в (2)}$$

$$\implies \rho \frac{ds}{dt} = -\frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{J}_T \quad (4)$$

Тождественные преобразования $\frac{\partial \mathbf{J}_T}{\partial x} \frac{1}{T} \equiv \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{J}_T + \mathbf{J}_T \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{T} \equiv \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{J}_T - \mathbf{J}_T \frac{\partial T / \partial x}{T^2} \equiv \frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_T - \mathbf{J}_T \frac{\nabla T}{T^2}$

$$\implies \left\{ \begin{aligned} \rho \frac{ds}{dt} &= -\frac{\partial \mathbf{J}_T}{\partial x} \frac{1}{T} - \mathbf{J}_T \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (5) \quad \text{Сравниваем эти два уравнения} \\ \rho \frac{ds}{dt} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma_s \end{aligned} \right.$$

Находим:

$$\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{J}_T}{T}, \quad \sigma_s = -\mathbf{J}_T \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x}$$

В общем случае в декартовой системе координат:

$$\sigma_s = -\frac{J_{T,x}}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{J_{T,y}}{T^2} \frac{\partial T}{\partial y} - \frac{J_{T,z}}{T^2} \frac{\partial T}{\partial z}$$

Воспользуемся экспериментально установленным законом Фурье, в соответствии с которым

$$\mathbf{J}_T = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}, \quad \lambda > 0$$

$$\mathbf{J}_T = -\lambda \nabla T, \quad \lambda > 0$$

$$(6) \quad \sigma_s = \frac{\lambda}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 > 0 \quad \text{Производство энтропии для процесса теплопроводности} \quad \sigma_s = \lambda \left(\frac{\nabla T}{T} \right)^2 > 0$$

Положительность определенного таким образом производства энтропии есть следствие экспериментального закона Фурье. Именно на основе таких экспериментальных законов Онзагер развил свою теорию. В общем случае разделение на поток и производство энтропии – неоднозначно. Одним из обязательных условий является требование второго закона термодинамики о неотрицательности производства энтропии.

Работа расширения

Пусть система может совершать только работу расширения

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \rho \frac{du}{dt} + \frac{p^e}{T} \rho \frac{d\gamma}{dt} \quad (1)$$

уравнение баланса внутренней энергии такой системы;

$$\rho \frac{du}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - p \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (2)$$

$$p = p^e + p^v \quad (3)$$

Из уравнения неразрывности $\frac{d\rho}{dt} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v}$ имеем:

$$(4) \quad \nabla \cdot \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{\rho} \frac{1}{\gamma^2} \frac{d\gamma}{dt} \equiv \rho \frac{d\gamma}{dt}, \quad \text{так как } \gamma = \frac{1}{\rho}$$

Если нет потока тепла $\mathbf{J}_T = 0$ и не наблюдается эффектов вязкости, $p^V = 0$

Из (2) и (4): $\rho \frac{du}{dt} = -p^e \rho \frac{d\gamma}{dt}$ (5) \implies Подставляем в (1) $\rho \frac{ds}{dt} = -\frac{p^e}{T} \rho \frac{d\gamma}{dt} + \frac{p^e}{T} \rho \frac{d\gamma}{dt} = 0$

Если система может совершать только работу расширения и нет вязких сил, то такой процесс обратим, и производство энтропии равно нулю $\sigma_s = 0$

Если же $p^V \neq 0$: (т.е., имеется объемная вязкость)

$$\rho \frac{du}{dt} = -(p^e + p^V) \rho \frac{d\gamma}{dt}, \quad (6)$$

Продельвая те же самые выкладки, получаем:

$$\sigma_s = -\frac{p^V}{T} \rho \frac{d\gamma}{dt} \equiv -\frac{p^V}{T} \nabla \cdot \mathbf{v}$$

Из эксперимента известен закон Ньютона для *объемной вязкости*:

$$p^V = -\eta_V \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad \eta_V > 0$$

$$\implies \sigma_s = \eta_V \frac{(\nabla \cdot \mathbf{v})^2}{T} \geq 0 \quad (7)$$

Как мы видим, требование второго закона термодинамики о неотрицательности производства энтропии опять выполняется. Обобщенной термодинамической силой, приводящей к появлению объемной вязкости, является $\nabla \cdot \mathbf{v}$

Вязкое давление будет сопряженным этой силе термодинамическим потоком.

Есть объемная вязкость и есть сдвиговая вязкость.
С именем Ньютона, как правило, связывают сдвиговую вязкость

Формула Грина:

$$\int_{(L)} Pdx + Qdy = \iint_{(D)} \left(\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} \right) dx dy \quad (4)$$

P, Q - функции, непрерывные в области D , ограниченной контуром L

Формула Стокса – обобщение формулы Грина:

$$\int_{(L)} Pdx + Qdy + Rdz = \iiint_{(D)} \left(\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} \right) dx dy + \left(\frac{\partial R}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial z} \right) dy dz + \left(\frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial R}{\partial x} \right) dz dx \quad (5)$$

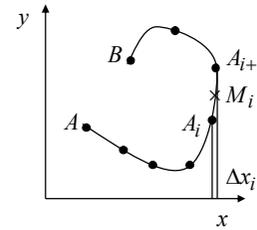
Формула Остроградского:

$$\iiint_V \left(\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z} \right) dx dy dz = \iint_S P dx dy + Q dz dx + R dx dy \quad (6)$$

Все формулы объединены одной идеей: они выражают интеграл, распространенный на некоторый геометрический образ, через интеграл, взятый по границе этого образа

Самостоятельно

Криволинейные интегралы. Формула Грина. Двойные и тройные интегралы. Теорема Гаусса – Остроградского. Дивергенция. Ротор.



$m_i = \rho(M_i) \sigma_i$ - масса участка дуги длиной σ_i

$\rho(M_i)$ - линейная плотность

$$m = \lim_{\max \sigma_i \rightarrow 0} \sum_{(i)} \rho(M_i) \sigma_i \quad (1)$$

$f(M) = f(x, y)$ - произвольная функция

Интегрирование вдоль дуги

$$(2) \quad I = \int_{(K)} f(x, y) ds \quad \text{- криволинейный интеграл первого типа}$$

Криволинейный интеграл второго типа: в (1) ρ нужно умножать не на длину дуги, а на проекцию дуги на ось OX ; интегрирование в (2) – по x .

Аналогично можно ввести интеграл вдоль оси OY

Если вдоль кривой определены функции $P, Q, R(x, y, z)$, можем определить криволинейный интеграл общего вида:

$$I = \int_{(AB)} Pdx + Qdy + Rdz = \int_{(AB)} Pdx + \int_{(AB)} Qdy + \int_{(AB)} Rdz \quad (3)$$

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ПОЛЯ

Скаляр – характеризуется численным значением;

Вектор – дополнительно требуется задать направление; проекции вектора на координатные оси вполне определяют вектор

Скалярное произведение векторов:

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = A_x B_x + A_y B_y + A_z B_z \quad (7)$$

Векторное произведение векторов (правая система координат)

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = (A_y B_z - A_z B_y; A_z B_x - A_x B_z; A_x B_y - A_y B_x) \quad (8)$$

Градиент скалярной величины T – вектор, который по численному значению и направлению характеризует наибольшую скорость изменения T . *Направление градиента совпадает с направлением нормали к поверхности уровня.*

Итак, скалярное поле $T(M)$ порождает векторное поле

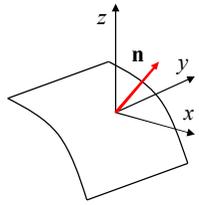
$$\text{grad} T \equiv \nabla T \quad (\text{произведение вектора на скаляр})$$

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

Поток вектора через поверхность:

Пусть задан вектор $\mathbf{A}(M) \implies$ заданы три функции:

$$A_x(x, y, z); A_y(x, y, z); A_z(x, y, z)$$



Интеграл
$$I = \iint_{(S)} (A_x \cos \lambda + A_y \cos \mu + A_z \cos \nu) ds$$
 называется потоком вектора \mathbf{A} через поверхность S

(9)
$$I = \iint_{(S)} A_n ds$$
 - это определение не зависит от системы координат

Пусть $P = A_x, Q = A_y, R = A_z$

Поток через поверхность можем выразить через тройной интеграл:

$$\iint_{(S)} A_n ds = \iiint_{(V)} \left(\frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \right) dV$$

Стоящая под знаком тройного интеграла величина называется дивергенцией вектора \mathbf{A}

Если S - поверхность, ограниченная контуром L , то в соответствии с формулой Стокса имеем:

$$\int_{(L)} A_L dL = \iint_{(S)} \left[\left(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) \cos \lambda + \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \cos \mu + \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) \cos \nu \right] dS$$

Вектор \mathbf{B} с компонентами

$$B_x = \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z}; B_y = \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x}; B_z = \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y}$$

называется вихрем или ротором вектора \mathbf{A}

Для произвольной системы координат

$$\int_{(L)} A_L dL = \iint_{(S)} \text{rot}_n \mathbf{A} ds$$

Циркуляция вектора вдоль замкнутого контура равна потоку вихря вектор через поверхность, ограниченную этим контуром

Векторное поле \mathbf{A} порождает векторное поле вихря \mathbf{B} :

$$\text{rot } \mathbf{A} = \nabla \times \mathbf{A}$$

$$\text{div } \mathbf{A} \equiv \nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$$

(скалярное произведение векторов)

В такой форме определение не зависит от системы координат

$$\iint_{(S)} A_n ds = \iiint_{(V)} \text{div } \mathbf{A} dV \quad (10)$$

Разделим эту формулу на объем и перейдем к пределу:

$$\text{div } \mathbf{A} = \lim_{(V) \rightarrow M} \frac{\iint_{(S)} A_n ds}{V}$$

Это равенство может служить определением дивергенции и не зависит от системы координат

На этот раз векторное поле порождает скалярное

Циркуляция вектора: имеется векторное поле \mathbf{A}

Интеграл
$$\int_L A_x dx + A_y dy + A_z dz = \int_L A_L dL$$
 взятый по некоторой кривой, называется линейным интегралом от вектора \mathbf{A} вдоль кривой L

В случае замкнутого контура этот интеграл называется циркуляцией вектора \mathbf{A} вдоль кривой

Если \mathbf{A} - силовое поле, то интеграл выражает работу поля при перемещении вдоль кривой.

Размерности некоторых термодинамических величин

Энергия	Дж	U	$\delta Q = dU + \delta W \quad (6)$
Работа	Н·м=Дж	W	
Тепло	Дж	Q	$dS = \frac{\delta Q}{T}$
Энтропия	Дж/К	S	
Давление	Н/м ²		
Объем	м ³		

В джоулях должна измеряться работа сил любой физической природы!

Поток \times Обобщенная сила \quad Дж/(К·с) \quad Для необратимых процессов любой физической природы!