

УДК 57.043

ДЖЕРЕЛО ЕНТРОПІЇ І РІВНЯННЯ РУХУ БАГАТОКОМПОНЕНТНОГО РОЗЧИНУ

О.І.Гордієнко, Є.О.Гордієнко

Інститут проблем кріобіології і кріомедицини НАН України, 61015, м.Харків, вул.Переяславська, 23

E-mail: gordienko@gala.net

Надійшла до редакції 19 вересня 2002 р

В роботі вперше визначено джерело ентропії для необоротних процесів в багатоконцентних розчинах з явним урахуванням рівнянь руху окремих компонентів. На відміну від існуючого в термодинаміці необоротних процесів підходу запропонований нами підхід не спирається на припущення про відсутність прискорення окремих компонентів розчину.

Ключові слова: джерело ентропії, багатоконцентний розчин, рівняння руху

Традиційний вивід рівнянь балансу ентропії для багатоконцентних рідких розчинів в лінійній термодинаміці необоротних процесів (ТНП) є не зовсім задовільним з наступних причин. По-перше, при звичайному виводі не використовуються рівняння балансу імпульсу для окремих компонентів розчину, а питома внутрішня енергія U , як і для однокомпонентного континуума, визначається (у відсутності зовнішнього поля) як різниця між повною енергією фізично елементарного об'єму рідини і кінетичною енергією руху його центру мас. При такому визначенні внутрішня енергія елементарного об'єму розчину містить в собі кінетичну енергію макроскопічної дифузії компонентів, із яких складається розчин, відносно центру мас елементу рідини, тоді як за фізичним сенсом внутрішня енергія U^* повинна містити внесок лише від теплового хаотичного руху молекул і не залежати від макроскопічних параметрів. На відсутність задовільного підходу до виводу рівнянь тепломасопереносу в багатоконцентних системах і необхідність подальших досліджень в цій царині звернув увагу І.Дьярматі [1].

Друга причина, з якої існуючий наразі підхід до феноменологічного виводу основних співвідношень ТНП є не зовсім задовільним, полягає в наступному. У відповідності з так званою гіпотезою локальної рівноваги припускається, що справедливе для термодинамічно рівноважних систем співвідношення Гібса

$$d(\rho s) = \frac{1}{T} d(\rho u) - \sum_k \frac{\mu_k}{T} d\rho_k \quad (1)$$

(ρ - густина розчину, T - абсолютна температура, s , u , μ_k - віднесені до одиниці маси ентропія, внутрішня енергія та хімічний потенціал k -го компоненту відповідно, ρ_k - парціальна густина k -го компоненту розчину що відповідає співвідношенню $\sum_k \rho_k = \rho$) є справедливим і у відсутності

термодинамічної рівноваги для будь-якого елементарного об'єму розчину вздовж шляху його центру мас

$$\frac{d\rho s}{dt} = \frac{1}{T} \frac{d\rho u}{dt} - \sum_k \frac{\mu_k}{T} \frac{d\rho_k}{dt} \quad (2)$$

де t - час. Тут ρu визначається як різниця між питомою повною енергією ρe елементу об'єму за вирахуванням кінетичної енергії руху його центру мас $1/2\rho\bar{v}^2$ і потенціальної енергії у зовнішньому консервативному полі

$$\rho u = \rho e - \frac{1}{2}\rho\bar{v}^2 - \sum_k \rho_k \psi_k$$

де \bar{v} - швидкість руху центру мас елементу рідини, ψ_k - скалярний потенціал зовнішнього поля, віднесений до одиниці маси k -го компоненту.

Звичайно, сумнівів у справедливості співвідношення (1) для термодинамічно рівноважних систем немає, якщо у стані термодинамічної рівноваги рух окремих компонентів розчину, які містяться у

фізично елементарному об'ємі, відсутній. Внаслідок цього, ρu і $\rho u^* = \rho e - \frac{1}{2} \sum_k \rho_k \bar{v}_k^2 - \sum_k \rho_k \Psi_k$ не відрізняються одне від одного. При повній термодинамічній рівновазі

$$\rho s = \rho s(\rho u, \rho_k) = \frac{1}{T} \rho u - \sum_k \frac{\mu_k}{T} \rho_k + \frac{P}{T} \quad (3)$$

Із (1) і (3) витікає так зване співвідношення Гібса-Дюгема

$$\rho u d \frac{1}{T} - \sum_k \rho_k d \frac{\mu_k}{T} + d \frac{P}{T} = 0$$

Але у відсутності повної термодинамічної рівноваги немає підстав заперечувати існування іншої залежності між ентропією і величинами, які є адитивними інтегралами руху, а саме

$$\rho s = \rho s(\rho u^*, \rho_k, \rho_k \bar{v}_k) = \rho s(\rho u^*, \rho_k, \bar{v}_k) \quad (4)$$

$$\text{де } \rho u^* = \rho u - \frac{1}{2} \sum_k \rho_k (\bar{v}_k - \bar{v})^2.$$

Метою даної роботи є виведення рівнянь тепломасопереносу для багатокомпонентних розчинів з урахуванням рівняння руху окремих компонентів.

Звичайно, при $\bar{v}_k - \bar{v} = 0$ рівності (3) і (4) співпадають одна з одною. Але все ж залежність (4) має переваги перед (3) для термодинамічно нерівноважних систем з тієї причини, що у випадку багатокомпонентної системи необхідна умова екстремуму (4) для замкнутої системи приводить до умов термодинамічної рівноваги щодо дифузійних потоків. Дійсно, оскільки ентропія замкнутої в цілому системи за термодинамічної рівноваги приймає максимально можливе значення, повинна обертатись на нуль варіація функціоналу

$$\int_V \rho s(\rho u^*, \rho_k, \bar{v}_k) dV + \alpha \int_V \rho e dV + \beta \int_V \sum_k \rho_k \bar{v}_k dV + \gamma \int_V \sum_k \rho_k dV \quad (5)$$

$$\text{де } \rho u^* = \rho e - \frac{1}{2} \sum_k \rho_k \bar{v}_k^2 - \sum_k \rho_k \Psi_k \quad (6)$$

α , β і γ - невизначені множники Лагранжа.

Необхідні $(2n+1)$ умови екстремуму функціоналу (5), тобто термодинамічної рівноваги, мають вигляд

$$\frac{1}{T} = -\alpha, \quad \frac{\bar{v}}{T} = \beta, \quad \frac{1}{T} \left[\mu_k^* + \psi_k + \frac{1}{2} (\bar{v}_k - \bar{v})^2 \right] = \gamma + \beta^2,$$

$$\frac{\rho_k (\bar{v}_k - \bar{v})}{T} = \left(\frac{\partial \rho s}{\partial \bar{v}_k} \right)_{\rho u^*, \rho_k}$$

або

$$\nabla \frac{1}{T} = 0, \quad \text{Grad } \bar{v} = 0, \quad \text{div } \bar{v} = 0, \quad \nabla_T (\mu_k^* + \psi_k) = 0, \quad \mu_k^* + \psi_k - \mu_i - \psi_i = 0,$$

$$\frac{\rho_k (\bar{v}_k - \bar{v})}{T} = \left(\frac{\partial \rho s}{\partial \bar{v}_k} \right)_{\rho u^*, \rho_k} \quad (7)$$

$$\text{де } \mu_k^* \equiv \left(\frac{\partial \rho u^*}{\partial \rho_k} \right)_{\rho s, \bar{v}_k}, \quad \frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial \rho s}{\partial \rho u^*} \right)_{\rho_k, \bar{v}_k}$$

Досвід показує, що за термодинамічної рівноваги дифузійні потоки $\bar{J}_k = \rho_k (\bar{v}_k - \bar{v})$ є відсутні, отже

$$\left(\frac{\partial \rho s}{\partial \bar{v}_k} \right) = 0 \quad (8)$$

тобто $\rho s = \rho s(\rho u^*, \rho_k)$. Але у випадку неповної локальної рівноваги рівність $\left(\frac{\partial \rho s}{\partial \bar{v}_k}\right)_{\rho u^*, \rho_k} = \rho_k (\bar{v}_k - \bar{v})$

треба вважати просто визначенням термодинамічної величини, спряженою з $(\bar{v}_k - \bar{v})$. Так само похідні

$$\left(\frac{\partial \rho s}{\partial \rho u^*}\right)_{\rho_k, \bar{v}_k} \equiv \frac{1}{T} \quad \text{та} \quad -\left(\frac{\partial \rho u^*}{\partial \rho_k}\right)_{\rho s, \bar{v}_k} \equiv \mu_k^* \quad (9)$$

звичайно, не співпадають з оберненою температурою і хімічним потенціалом у стані термодинамічної рівноваги і повинні розглядатись лише як визначення вказаних вище величин у нерівноважному стані.

З урахуванням наведених визначень із (4) випливає

$$\frac{d\rho s}{dt} = \frac{1}{T} \frac{d\rho u^*}{dt} - \sum_k \frac{\mu_k^*}{T} \frac{d\rho_k}{dt} + \sum_k \frac{\rho_k (\bar{v}_k - \bar{v})}{T} \frac{d\bar{v}_k}{dt} \quad (10)$$

або, оскільки

$$\sum_k \rho_k (\bar{v}_k - \bar{v}) = 0 \quad (11)$$

за визначенням масової швидкості,

$$\frac{d\rho s}{dt} = \frac{1}{T} \frac{d\rho u^*}{dt} - \sum_k \frac{\mu_k^*}{T} \frac{d\rho_k}{dt} + \sum_{k=1}^n \frac{\rho_k (\bar{v}_k - \bar{v})}{T} \frac{d(\bar{v}_k - \bar{v})}{dt} \quad (12)$$

Це співвідношення повинно виконуватися для кожного фізично елементарного об'єму не рівноважної в цілому термодинамічної n -компонентної системи. При цьому визначення (3) зберігається, а саме

$$\rho s = \frac{\rho u}{T} - \sum_k \frac{\mu_k}{T} \rho_k + \frac{P}{T} = \frac{\rho u^*}{T} + \frac{1}{2} \sum_k \rho_k (\bar{v}_k - \bar{v})^2 - \sum_k \frac{\mu_k}{T} \rho_k + \frac{P}{T} = \frac{\rho u^*}{T} - \sum_k \frac{\mu_k^*}{T} \rho_k + \frac{P}{T} \quad (13)$$

де $\mu_k = \mu_k^* + \frac{1}{2} (\bar{v}_k - \bar{v})^2$

а співвідношення Гібса – Дюгема, що випливає зі співставлення (12) і (13), набуває вигляду

$$\rho u^* d\frac{1}{T} - \sum_k \rho_k d\frac{\mu_k^*}{T} - \sum_k \frac{\rho_k (\bar{v}_k - \bar{v})}{T} d(\bar{v}_k - \bar{v}) + d\frac{P}{T} = 0 \quad (14)$$

З урахуванням прийнятого нами визначення внутрішньої енергії

$$\rho u^* = \rho e - \frac{1}{2} \sum_k \rho_k \bar{v}_k^2 - \sum_k \rho_k \psi_k, \quad \text{рівності} \quad \sum_k \rho_k (\bar{v}_k - \bar{v}) = 0 \quad \text{і умови консервативності діючого на}$$

систему зовнішнього поля $\left(\frac{d\psi_k}{dt} = 0\right)$ можна представити (12) у вигляді

$$\frac{d\rho s}{dt} = \frac{1}{T} \frac{d\rho e}{dt} - \frac{1}{T} \sum_k \rho_k \bar{v}_k \frac{d\bar{v}_k}{dt} - \frac{1}{T} \sum_k \left(\mu_k + \psi_k + \frac{1}{2} \bar{v}_k^2\right) \frac{d\rho_k}{dt} - \frac{\bar{v}}{T} \sum_k \rho_k \nabla \psi_k + \frac{1}{T} \sum_k \rho_k (\bar{v}_k - \bar{v}) \frac{d\bar{v}_k}{dt} \quad (15)$$

Рівняння балансу будь-якої екстенсивної величини можна представити як [1]

$$\frac{d}{dt}(\rho a) = -\text{div} \bar{J}_a + \sigma_a - \rho a \text{div} \bar{v}$$

де \bar{J}_a – кондуктивний потік величини a , тобто частина потоку, яка не пов'язана з переміщенням рідини як цілого зі швидкістю \bar{v} , σ_a – джерело величини a , наявність якого обумовлена необоротними процесами, що відбуваються всередині елементарного об'єму розчину.

Рівняння балансу для повної питомої енергії ρe внаслідок закону збереження повної енергії не має джерела:

$$\frac{d}{dt}(\rho e) = -\operatorname{div} \vec{J}_e - \rho e \operatorname{div} \vec{v} \quad (16)$$

(\vec{J}_e - кондуктивний потік повної енергії)

Рівняння балансу маси k -го компоненту, як відомо [1,2] має вигляд

$$\frac{d\rho_k}{dt} = -\operatorname{div} \vec{J}_k + m_k - \rho_k \operatorname{div} \vec{v} \quad (17)$$

де $\vec{J}_k = \rho_k(\vec{v}_k - \vec{v})$ - так званий дифузійний потік k -ї речовини, m_k - кількість маси k -го компоненту, яка виникає в результаті протікання хімічних реакцій за одиницю часу в одиниці об'єму розчину.

Рівняння балансу імпульсу k -го компоненту представимо у вигляді

$$\rho_k \frac{d}{dt} \vec{v}_k = -\nabla_T(\mu_k + \psi_k) - \operatorname{Div} \tilde{\Pi}_k - \sum_i \vec{F}_{ki} \quad (18)$$

Тут $\tilde{\Pi}_k$ - в'язкий тензор тиску k -го компоненту розчину (тензор другого рангу), \vec{F}_{ki} - сила тертя, яка діє на k -й компонент з боку i -го компоненту. Фізичний сенс $\tilde{\Pi}_k$ полягає в тому, що він є частиною потоку імпульсу, який не зв'язаний із переміщенням рідини як цілого та із зовнішніми силами, які діють на фізично елементарний об'єм, тобто є кондуктивною частиною потоку імпульсу k -го компонента.

Сила тертя, яка діє на 1 Моль k -го компоненту розчину з боку i -го компоненту, є пропорційною відносній швидкості макроскопічного руху компонентів $\vec{F}_{ki} = f_{ki}(\vec{v}_k - \vec{v}_i)$. Сила тертя, віднесена до одиниці об'єму розчину, дорівнює $\vec{F}_{ki} = \frac{f_{ki} \rho_k (\vec{v}_k - \vec{v}_i)}{M_k}$.

де M_k - молярна маса k -го компоненту. Сумарна сила тертя, що діє на i -й компонент n -компонентного розчину з боку інших його компонентів, віднесена до одиниці об'єму, дорівнює

$$\sum_{i=1}^n \vec{F}_{ki} = \sum_{i=1}^n \frac{f_{ki} \rho_k (\vec{v}_k - \vec{v}_i)}{M_k} \quad (19)$$

Сили тертя є внутрішніми силами, і тому, за третім законом Ньютона, сума всіх сил тертя, що діють в одиниці об'єму n -компонентної рідини, дорівнює нулю:

$$\sum_{k=1}^n \sum_{i=1, (i \neq k)}^n \vec{F}_{ik} = \sum_k \sum_i \frac{f_{ki} \rho_i}{M_i} (\vec{v}_i - \vec{v}_k) = 0 \quad (20)$$

Рівняння балансу ентропії має вигляд

$$\frac{d\rho s}{dt} = -\operatorname{div} \vec{J}_s + \sigma_s - \rho s \operatorname{div} \vec{v} \quad (21)$$

Підставляючи (16-18) у (21) отримуємо

$$\begin{aligned} \frac{d\rho s}{dt} = & - \left(\frac{\rho u^*}{T} + \frac{P}{T} - \sum_k \frac{\rho_k \mu_k^*}{T} \right) \operatorname{div} \vec{v} - \operatorname{Div} \left(\frac{\vec{J}_q - \sum_k \mu_k \vec{J}_k}{T} \right) + \\ & + \left(\vec{J}_q - \sum_k \mu_k \vec{J}_k \right) \nabla \frac{1}{T} - \frac{1}{T} \left(\sum_k \tilde{\Pi}_k \right) : \operatorname{Grad} \vec{v} - \frac{1}{T} \sum_k \vec{J}_k \nabla (\mu_k + \psi_k) - \sum_k m_k \frac{\mu_k + \psi_k + \frac{1}{2} \vec{v}_k^2}{T} \end{aligned} \quad (22)$$

де $\bar{J}_q = \bar{J}_e - \sum_k \bar{J}_k \left(\frac{1}{2} \bar{v}_k^2 + \psi_k \right) - P\bar{v} - \bar{v} \sum_k \tilde{\Pi}_k$ - питомий потік тепла, P - тиск.

$$\text{Порівнюючи (21) з (22), з урахуванням рівняння } \rho s = \frac{1}{T} \left(\rho u^* + P - \sum_k \rho_k \mu_k^* \right)$$

знаходимо питомий потік ентропії $\bar{J}_s = \bar{J}_q - \sum_k \mu_k \bar{J}_k$, а також джерело ентропії

$$\sigma_s = \left(\bar{J}_q - \sum_k \mu_k \bar{J}_k \right) \nabla \frac{1}{T} - \frac{1}{T} \left(\sum_k \tilde{\Pi}_k \right) : \text{Grad} \bar{v} - \frac{1}{T} \sum_k \bar{J}_k \nabla (\mu_k + \psi_k) - \sum_k m_k \frac{\mu_k + \psi_k + \frac{1}{2} \bar{v}_k^2}{T} \quad (23)$$

З урахуванням термодинамічного співвідношення

$$T d \left(\frac{\mu_k}{T} \right) = (d\mu_k)_T - \frac{h_k}{T} dT,$$

де h_k - парціальна питома ентальпія k -го компоненту, джерело ентропії (23) можна представити у вигляді

$$\sigma_s = \left(\bar{J}_q - \sum_k h_k \bar{J}_k \right) \nabla \frac{1}{T} - \frac{1}{T} \left(\sum_k \tilde{\Pi}_k \right) : \text{Grad} \bar{v} - \frac{1}{T} \sum_k \bar{J}_k \nabla_T (\mu_k + \psi_k) - \sum_k m_k \frac{\mu_k + \psi_k + \frac{1}{2} \bar{v}_k^2}{T} \quad (24)$$

Ця формула практично збігається з формулою, яку звичайно отримують при традиційному підході до виводу основних співвідношень термодинаміки необоротних процесів [1,2], якщо припустити $\sum_k \tilde{\Pi}_k = \tilde{\Pi}$, де $\tilde{\Pi}$ - в'язкий тензор тиску, який дорівнює сумі в'язких тензорів тиску окремих компонентів розчину. Але надзвичайно суттєвою є та обставина, що ми, на відміну від інших авторів, вивели цю формулу з урахуванням рівнянь руху окремих компонентів (18). Цей результат є принципово важливим для коректної побудови феноменологічної теорії нерівноважних процесів та усуває недоліки попередніх підходів до виводу основних рівнянь термодинаміки необоротних процесів, на які вказувалось у роботі [1]. Одержаний вираз для джерела ентропії (24), на відміну від отриманих раніше, є справедливим і у випадку, коли прискорення окремих компонентів розчину не дорівнюють нулю.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы/ Москва, Мир, 1974, 304с.
2. Гроот де С., Мазур П. Неравновесная термодинамика/ Москва, Мир, 1964, 455с.