Лекция 7

Определяющие соотношения

Полная система уравнений для любой модели среды состоит с одной стороны, из *универсальных уравнений*, одинаково справедливых для всех сред и выражающих *законы сохранения* (массы, количества движения, момента количества движения, энергии) и второй закон термодинамики, с другой стороны, из соотношений, задающих свойства конкретной среды. Эти соотношения называют *определяющими*. Среди них можно выделить две группы: соотношения, связывающие параметры состояния – ***уравнения состояния***, и соотношения, связывающие параметры процесса — ***кинетические уравнения***.

Для построения определяющих соотношений имеется несколько подходов:

1.Эмпирический или феноменологический подход

2.Реологический подход

3.Термодинамика

4.Статистическая физика, молекулярная механика

3,4 – тоже феноменологические подходы

5.Иногда отдельно выделяют вариационные методы

1.Эмпирический или феноменологический подход

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 определяют через относительное удлинение $\varepsilon \approx \dfrac{l-l_0}{l_0}$

$l-l_0$

Закон Гука: $\sigma = E\varepsilon,$

В общем случае, кроме деформации в направлении растяжения будет происходить и сжатие в поперечном направлении

ε'

ε

Для изотропного материала величина ε' 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

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

закон Пуассона:

$$\varepsilon' = -\nu\varepsilon = -\nu\frac{\sigma}{E}$$

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

закон Фурье $q = -\lambda_T \nabla T$ (1)

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

закон Ома $\mathbf{J}_e = -\kappa_e \nabla\varphi$ (3) $\nabla ... = grad ... -$

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

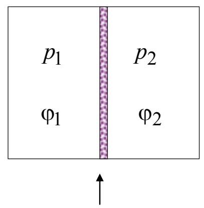
закон Ньютона $\mathbf{F} = -\eta_f \nabla V$ (5)

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

Перекрестные эффекты

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 известно из эксперимента.

Пример



капилляр, вентиль, пористая перегородка или проницаемая мембрана

В жидкости содержатся подвижные заряженные частицы. Состав подсистем и их температура предполагаются вначале одинаковыми

объемный поток вещества $\mathbf{J}_f = -k_f \nabla p$

Объемный поток электрического заряда $\mathbf{J}_e = -\kappa_e \nabla\varphi$ (1825)

Явления электропроводности и фильтрации накладываются друг на друга, и возникают «побочный эффект» - *перенос вещества под действием перепада электрического потенциала* (***эффект Реуса или электроосмос***) (1809) .

$\mathbf{J}_m = -L_{me} \nabla\varphi$ (6) эмпирический подход

Другим эффектом, сопровождающим наложение указанных процессов, является *перенос электрического заряда под действием перепада давления* (***потокопроводность*** – необщепринятое название).

$$I = -L_{em}\nabla p \qquad (7)$$

Наблюдаются также эффекты, обратные электроосмосу или потокопроводности, в частности, ***возникновение разности потенциалов при фильтрации жидкости***, несущей свободный заряд (эффект Квинке, 1859). Этот эффект наблюдается и в однокомпонентных системах, например в ртути, и проявляется в появлении разности потенциалов при ее продавливании через систему стеклянных капилляров (А. Клемм, 1958). Величина $\Delta\varphi$ при этом называется потенциалом потока.

Никаких указаний о взаимосвязи между явлениями ***электроосмоса*** и ***потокопроводности*** эмпирическое описание не содержит

Ситуация еще более осложняется, когда мембрана проницаема для одних (k-x) компонентов и непроницаема для других веществ.

В простейшей бинарной системе $\mathbf{J}_k = -D_k\nabla C_k$ $\qquad C_1 + C_2 = const$

Если диффузия накладывается на процесс электропроводности, опять возникают "побочные" эффекты. Одним из них является ***электрофорез*** - перенос коллоидных частиц под действием приложенного напряжения. В отсутствие полупроницаемых мембран указанный процесс называется ***электролизом***.

$$\mathbf{J}_k = -L_{ek}\nabla\varphi \qquad (8)$$

где L_{ke} -коэффициент электроосмотической диффузии k-го вещества

Другим «побочным» явлением является ***осмос*** и ***бародиффузия*** - перенос k-х веществ под действием соответственно перепада давлений на мембране

$$\mathbf{J}_k = -L_{kf}\nabla p \qquad (9)$$

коэффициент осмотической фильтрации

Еще более сложным является случай, когда в системе отсутствует тепловое равновесие, т.е. имеются перепады температуры.

Кроме явления теплопроводности, перепад температур вызывает целый ряд «побочных» эффектов

термодиффузия $\qquad \mathbf{J}_k = -D_{kT}\nabla T \qquad (10)$

термоосмос Феддерсен (1872) *(отличается лишь наличием полупроницаемых мембран)*

Другую группу явлений составляют ***термоэлектрические*** эффекты. ***Термоэлектрические явления*** широко используются в технике для измерения температур, в термоэлектрических преобразователях тепловой энергии и в холодильной технике.

Это – ***эффекты Зеебека*** (1823) ***, Пельтье*** (1834) ***и Томсона*** (1854)

эффект Зеебека - возникновение электрического тока под действием перепада температур

$$\mathbf{I} = -L_{eq}\,\Delta T, \qquad \Delta T = T_2 - T_1$$

L_{eq} - термоэлектрический коэффициент

эффект Пельтье - поглощение или выделение тепла на горячем спае термопары при пропускании через него тока

эффект Томсона - выделение тепла одним из электродов термопары и поглощение его другим электродом при прохождении тока через термопару

При наличии магнитных полей к термоэлектрическим явлениям добавляется целая группа ***термомагнитных*** и ***гальваномагнитных*** явлений.

<u>К первым относятся</u> изменение коэффициентов теплопроводности в магнитном поле **B** и возникновение градиента температуры и ЭДС в направлении, перпендикулярном потоку тепла, под действием поперечного магнитного поля **B** (эффекты Риги- Ледука (1887) и Эттинсгаузена - Нернста (1886)).

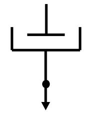
<u>К гальваномагнитным</u> явлениям относятся возникновение под действием магнитного поля ЭДС в направлении, перпендикулярном электрическому току **I** (***эффект Холла***); возникновение градиента температур и ЭДС в направлении, перпендикулярном электрическому току (эффекты Эттинсгаузена (1887) и Нернста (1887)).
Среди гальваномагнитных явлений особую роль играет эффект Холла, используемый в МГД генераторах электрической энергии, в измерительной технике (магнитные датчики Холла) и т.д.

В МСС широкое распространение получил так называемый ***<u>реологический подход.</u>***

Реологические модели строятся из таких механических элементов, как линейно-упругая пружина с модулем упругости E (или μ) (массой этой пружины пренебрегают) и вязкий элемент (демпфер) с коэффициентов вязкости κ_V
Вязкий элемент представляет собой поршень, движущийся в цилиндре с вязкой жидкостью.
В современной литературе используют и иные типы элементов .

$$\frac{\sigma}{E} = \varepsilon \qquad (11)$$

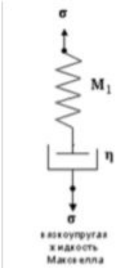
Упругая пружина



$$\sigma = \kappa_V \dot{\varepsilon} \qquad (12)$$

Вязкая жидкость (вязкий демпфер)

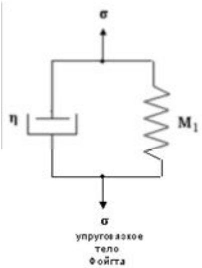
Пластический элемент



$$\frac{\dot{\sigma}}{\mu} + \frac{\sigma}{\kappa_V} = \dot{\varepsilon} \qquad (13)$$

Модель Максвелла вязкоупругого тела является комбинацией пружины и вязкого элемента , соединенных последовательно.

<u>Складываем скорости деформаций</u>



$$\sigma = \mu\varepsilon + \kappa_V \dot{\varepsilon} \qquad (14)$$

Модель Кельвина-Фойгта представляет собой параллельное соединение тех же элементов

<u>Складываются напряжения</u>

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)

Термодинамический подход

Л1 и Л6: $\sigma_s = \frac{1}{T}\left[\sum_{i=1}^{r}\varphi_i A_i + \mathbf{J}_T\cdot\mathbf{X}_T + \sum_{k=1}^{n}\mathbf{J}_k\cdot\mathbf{X}_k + p^i\cdot X_h + S^V\cdot\cdot\mathbf{X}_t + \mathbf{S}^a\cdot\mathbf{X}_a\right] \geq 0$

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

Теория Онзагера: $\mathbf{J}_l = \sum_{(m)} L_{lm}X_m \Longrightarrow \sigma_s = \sum_{l,m} L_{lm}\mathbf{X}_l\mathbf{X}_m \geq 0$

Не все потоки могут быть связаны со всеми силами!

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

Требование второго закона термодинамики распространяется на каждый тип процессов отдельно.

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

$\boxed{X_h = -\nabla\cdot\mathbf{v}}$

$$\begin{cases}\varphi_i = \sum_{k=1}^{n} L_{ik}A_k + L_{ih}\mathbf{X}_h \\ p_h^i = \sum_{k=1}^{n} L_{hk}A_k + L_{hh}\mathbf{X}_h\end{cases} \qquad (15)$$

Для каждого типа процессов матрица коэффициентов симметрична

$$\boxed{\begin{aligned}\mathbf{X}_T &= -\nabla T/T \\ \mathbf{X}_k &= -T\nabla(\mathbf{J}_k/T) \\ \mathbf{X}_k &= \mathbf{F}_k - T\nabla(\mathbf{J}_k/T)\end{aligned}}$$

$$\begin{cases}\mathbf{J}_T = L_{TT}\cdot\mathbf{X}_T + \sum_{k=1}^{n} L_{Tk}\cdot\mathbf{X}_k \\ \mathbf{J}_k = L_{kT}\cdot\mathbf{X}_T + \sum_{l=1}^{n} L_{kl}\cdot\mathbf{X}_l\end{cases} \qquad (16)$$

$\boxed{\mathbf{X}_a = 2\boldsymbol{\omega}^a}$ $\quad \mathbf{S}^a = \mathbf{L}_a\mathbf{X}_a$ (17) $\quad \mathbf{S}^V = \mathbf{L}_s\mathbf{X}_t$ (18) $\quad \boxed{\mathbf{X}_t = \nabla\mathbf{v}}$

или

$X_t = \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}$

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

В частных случаях из выписанных соотношений вытекают экспериментально известные законы. Вернее, это – те законы, которые стали основой теории Онзагера.

Теория Онзагера позволяет установить только форму определяющих соотношений!

<u>Линейная ТНП – это не единственно возможная термодинамическая теория</u>

В современной термодинамике существуют различные обобщения

1. Дополнительные переменные состояния

$$du = Tds - pd\gamma + \sum_{k=1}^{n} g_k dC_k + Bdz \qquad (19)$$

Z – структурные переменные, концентрация вакансий; плотность распределения дислокаций…

2. Нелинейные соотношения между потоками и силами

$$\mathbf{J}_k = L_{kT}\cdot\mathbf{X}_T + \sum_{l=1}^{n} L_{kl}\cdot\mathbf{X}_l + \sum_{i,j=1}^{n} L_{kij}X_iX_j + \ldots \qquad (20)$$

3.В число переменных состояния «включаются» градиенты различных величин (градиентные теории)

$$\nabla T, \nabla C_k, \ldots$$

4.Явное «введение» времени релаксации для разных процессов

$$\mathbf{J}_T = L_{TT}\cdot\mathbf{X}_T - t_r\frac{d\mathbf{J}_T}{dt} \qquad (21)$$

$$\mathbf{S}^V = \mathbf{L}_s\mathbf{X}_t - \tau^V\frac{d\mathbf{S}^V}{dt} \qquad (22)$$

5. Интегро-дифференциальные соотношения для потоков и сил

Модули мгновенной упругости

$$\sigma_{ij}(t) = \underline{C_{ijkl}}\varepsilon_{kl}(t) - \int_0^t \underline{R_{ijkl}(t,s)}\varepsilon_{kl}(s)ds \qquad (23)$$

Ядра релаксации

или

Модули мгновенной податливости

$$\varepsilon_{ij}(t) = \underline{S_{ijkl}}\sigma_{kl}(t) + \int_0^t \underline{\Pi_{ijkl}(t,s)}\sigma_{kl}(s)ds \qquad (24)$$

Ядра ползучести

Уравнения состояния

Уравнение состояния идеального газа

$$p\gamma = RT \qquad (25)$$

Уравнение состояния упругого твердого тела

$$\sigma_{ij} = 2\mu\varepsilon_{ij} + \delta_{ij}\lambda\varepsilon_{kk} \qquad (26)$$

Закон Гука

Зависимость теплоемкости среды от термодинамических переменных – ***калорическое уравнение состояния***

$$C = C(T, \gamma, N, ...) \qquad (27)$$

Соотношения между обобщенными координатами, температурой, количеством вещества и обобщенными силами – ***термические уравнения состояния***

$$du = Tds - \sum_{(l)} B_l dz_l \qquad (28)$$

$$B_i = B_i(z_1, z_2, ..., z_k, T, N) \qquad (29)$$

В термодинамике ***общий вид уравнений состояния*** в дифференциальной форме (в приращениях) следует непосредственно из уравнений Гиббса и есть часть теории термодинамических потенциалов

$$f = u - Ts$$

$$df = -sdT - pd\gamma, \quad f = f(T, \gamma) \qquad (30)$$

$$\beta = -\frac{1}{\gamma}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial p}\right)$$

$$K = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)$$

$$(31) \quad \begin{cases} ds = \underline{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_\gamma} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial \gamma}\right)_T d\gamma \\ dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\gamma dT + \underline{\underline{\left(\frac{\partial p}{\partial \gamma}\right)_T}} d\gamma \end{cases}$$

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

$$\underline{\underline{\left(\frac{\partial p}{\partial \gamma}\right)_T}} = -\frac{K_T}{\gamma}$$

$K_T = \beta_T^{-1}$ ***Изотермический объемный модуль*** = ***Коэффициент$^{-1}$ изотермической сжимаемости***

Два других коэффициента тоже имеют вполне определенный физический смысл:

$$\xi = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\gamma = -\frac{\partial^2 f}{\partial T \partial\gamma} = -\frac{\partial^2 f}{\partial\gamma\partial T} = -\left(\frac{\partial s}{\partial \gamma}\right)_T \qquad (32)$$

Изохорный коэффициент термического увеличения давления

(32) – это ***соотношение Максвелла*** (одно из…)

Несложно показать (далее): $\xi = K_T\alpha_T$ (33)

$$\alpha_T = \frac{1}{\gamma}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_T,$$

$$\alpha_l = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_p$$

$$\begin{cases} ds = \underline{\frac{c_\gamma}{T}} dT + \xi\, d\gamma \\ dp = \xi\, dT - \underline{K_T\rho} d\gamma \end{cases} \qquad (34)$$

$$dg = -sdT + \gamma dp \qquad \boxed{\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_p}$$

$$df = -sdT - pd\gamma \qquad \boxed{\left(\frac{\partial s}{\partial \gamma}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\gamma}$$

$$dh = Tds + \gamma dp \qquad \boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial s}\right)_p}$$

$$du = Tds - pd\gamma \qquad \boxed{\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_\gamma = -\left(\frac{\partial T}{\partial \gamma}\right)_s}$$

Верны и обратные соотношения

Оценим изменение давления при изменении температуры:

$$p_2 - p_1 = \int_{T_1}^{T_2}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\gamma dT = \int_{T_1}^{T_2}\xi dT \qquad (35)$$

$T = T(p, \gamma)$:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_\gamma dp + \left(\frac{\partial T}{\partial \gamma}\right)_p d\gamma \qquad (36)$$

Если $T = const$, то

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_\gamma\left(\frac{\partial p}{\partial \gamma}\right)_T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_p = -1$$

Это справедливо для любой функции двух переменных: $z = z(x, y)$

(37) $\Rightarrow$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\gamma = -\left(\frac{\partial p}{\partial \gamma}\right)_T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_p$$

По определению:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial p}\right)_T = -\gamma\beta_T = -\frac{1}{\rho K_T}, \qquad \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_p = \gamma\alpha_T$$

$$\Rightarrow \boxed{\xi = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\gamma = \rho K_T\gamma\alpha_p = K_T\alpha_p} \qquad (38)$$

$$\Rightarrow p_2 - p_1 = \int_{T_1}^{T_2} K_T\alpha_p dT \qquad (39)$$

Требования к определяющим соотношениям

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 промежуток времени, их разделяющий

5.Должен выполняться второй закон термодинамики

4.Статистическая физика, молекулярная механика, физические теории

Теории теплоемкости (модель Эйнштейна, теория Дебая)

Зависимости химических потенциалов от концентраций (теория растворов); и т.д.

К определяющим соотношениям можно отнести :

-зависимости свойств от состава

-зависимость эффективных свойств от структуры (композиты, пористые материалы)

Следствия диаграмм состояния

Законы химической кинетики

…