

Лекция 11 Многокомпонентные среды

1. Химические реакции в гомогенной среде. **Переопределение стехиометрических коэффициентов. Время релаксации реакции.**
2. Особенности реакций в твердых средах. Пример термодинамического описания реакции в твердой деформируемой среде
3. Простейшие модели многокомпонентных сред. Изотермические условия: «бездиффузионные» модели для газа и твердого тела. Переопределение потоков и сил
4. Общий вид уравнения энергии в форме уравнения теплопроводности для среды с химическими реакциями. Частные варианты уравнения энергии. Простейшие варианты уравнения энергии и обобщенных УРС. Простейшие варианты изотропной деформируемой среды
5. **Простейшие неизотермические модели:** газ с единственной химической реакцией; низкие и высокие скорости течения. Вязкая ньютоновская жидкость с единственной химической реакцией. Многокомпонентная деформируемая среда: варианты уравнения энергии и обобщенных УРС. Простейшие варианты изотропной деформируемой среды

1. Химические реакции в гомогенной среде

Л.2: ввели концентрации и установили соотношения между ними:

$$N_i = \frac{M_i}{m_i}, \quad y_i = \frac{N_i}{N} = \frac{M_i/m_i}{\sum_{k=1}^n M_k/m_k} \quad \text{МАСА ЧАСТИЦЫ} \quad \sum_{i=1}^n y_i = 1$$

$$y_i = \frac{C_i/m_i}{\sum_{k=1}^n C_k/m_k}, \quad C_i = \frac{\rho_i}{\rho} = \frac{M_i}{M}, \quad M = \sum_{j=1}^n M_j, \quad \sum_{i=1}^n C_i = 1 \quad \text{СУММА ВСЕХ МАСС}$$

$$\text{число частиц в единице объема } n_k = \frac{\rho_k}{m_k} = \frac{\rho C_k}{m_k} \quad \text{МОЛЯРНАЯ МАССА}$$

Определение относительных концентраций остается тем же самым

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_{k=1}^n n_k}$$

Л.2: Ввели определение координаты реакции и нашли производство энтропии, связанное с реакциями:

φ_j - скорость реакции j

Изменение числа частиц сорта i в реакции j $d_j n_i = v_{ij} \varphi_j dt$ (1)

$$\Rightarrow \varphi_j = \frac{1}{v_{1j}} \frac{d_j n_1}{dt} = \frac{1}{v_{2j}} \frac{d_j n_2}{dt} = \dots = \frac{1}{v_{ij}} \frac{d_j n_i}{dt} = \frac{d \xi_j}{dt}$$

ξ_j координата или путь реакции; одинакова для всех веществ $d \xi_j = \frac{d_j n_i}{v_{ij}}$ для любого i

Изменение числа частиц сорта i во всех реакциях в единице объема закрытой системы

$$dn_i = \sum_{j=1}^r d_j n_i = \sum_{j=1}^r v_{ij} \varphi_j dt = \sum_{j=1}^r v_{ij} d \xi_j$$

В закрытой системе $\rho \frac{ds}{dt} = - \sum_{(i)} \frac{\rho}{T} g_i \frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r A_j \frac{d \xi_j}{dt} = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r A_j \varphi_j$

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

Переопределение стехиометрических коэффициентов

Уравнение баланса для компонента i в гомогенной среде

$$\rho \frac{dC_i}{dt} = \sigma_i, \quad \sigma_i = v_i m_i \varphi$$

$[\sigma_i]$ Кг/(м³с)

$[\varphi]$ Моль/(м³с)

$[g_i]$ Дж/кг

$$A = - \sum_{k=1}^n m_k v_k g_k$$

$[A]$ Дж/моль

Уравнение реакции: $\sum_{k=1}^n v_k m_k = 0$

$$\sigma_s = \frac{\varphi A}{T}, \quad \text{Дж/(К м}^3\text{с)}$$

При совместном протекании r химических реакций аналогичные соотношения имеют вид

$$\rho \frac{dC_k}{dt} = \sigma_k, \quad \sigma_k = \sum_{i=1}^r v_{ki} m_k \varphi_i, \quad A_i = - \sum_{k=1}^n m_k v_{ki} g_k, \quad \sum_{k=1}^n v_{ki} m_k = 0, \quad i = 1, 2, \dots, r$$

Перейдем в уравнениях баланса (2) к

мольным концентрациям, используя связь:

$$n_i = \frac{\rho_i}{m_i} = \frac{\rho C_i}{m_i}$$

Это возможно, если $\rho = \text{const}$

$$\frac{dn_i}{dt} = \bar{\sigma}_i, \quad \bar{\sigma}_i = \frac{\sigma_i}{m_i} = v_i \varphi, \quad \text{Моль/(м}^3\text{с)} \quad \text{Т.е., получим (1)}$$

$$d_j n_i = v_{ij} \varphi_j dt$$

Так как $\rho \frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r A_j \varphi_j \geq 0$,

и потоком для химической реакции является ее скорость, то в соответствии с общей термодинамической теорией, можем записать

$$J_i = \varphi_i = \sum_{m=1}^r l_{im} \frac{A_m}{T}$$

Матрица феноменологических коэффициентов (опять же в соответствии с общей теорией) является симметричной и положительно определенной. Это означает, что

$$l_{rr} \geq 0; l_{rr} l_{ss} - l_{rs}^2 \geq 0; \|l_{ij}\| \geq 0, \quad l_{im} = l_{mi}$$

Переопределим стехиометрические коэффициенты так, чтобы выполнялись соотношения

$$\sum_{l=q_i+1}^n v'_{li} = 1, \quad \sum_{l=1}^{q_i} v'_{li} = -1, \quad \sum_{i=1}^n v'_{ki} = 0$$

q_i – число реагентов, участвующих в реакции i $n - q_i$ – число продуктов этой реакции

Время релаксации реакции

Пусть протекает единственная реакция

Осуществимость реакции зависит от условий, в которых она протекает.

Так, из уравнения Гиббса для многокомпонентной системы

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{du}{dt} + \frac{p}{T} \frac{d\gamma}{dt} - \sum_{k=1}^n \frac{g_k}{T} \frac{dC_k}{dt} \quad \left(\rho \frac{ds}{dt} \right)_{ch,r} = - \sum_{(k)} \frac{\rho}{T} g_k \frac{dC_k}{dt} = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \varphi_i A_i$$

найдем
$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{du}{dt} + \frac{p}{T} \frac{d\gamma}{dt} + \frac{A}{\rho T} \frac{d\xi}{dt}$$

Тогда сродство химической реакции можно определить следующим образом

$$A = T \left(\frac{\partial s}{\partial \xi} \right)_{u,\gamma} = - \left(\frac{\partial u}{\partial \xi} \right)_{s,\gamma} \quad (1)$$

Используя другие потенциалы $f = u - Ts$, $h = u + p\gamma$, $g = u - Ts + p\gamma$, сможем записать:

$$\begin{aligned} \frac{df}{dt} &= s \frac{dT}{dt} - p \frac{d\gamma}{dt} + \sum_{k=1}^n g_k \frac{dC_k}{dt}, & \frac{dg}{dt} &= s \frac{dT}{dt} + \gamma \frac{dp}{dt} + \sum_{k=1}^n g_k \frac{dC_k}{dt}, \\ \frac{dh}{dt} &= -T \frac{ds}{dt} + \gamma \frac{dp}{dt} + \sum_{k=1}^n g_k \frac{dC_k}{dt}, & A &= - \left(\frac{\partial h}{\partial \xi} \right)_{s,p} = - \left(\frac{\partial f}{\partial \xi} \right)_{\gamma,T} = - \left(\frac{\partial g}{\partial \xi} \right)_{p,T} \end{aligned} \quad (2)$$

Новые стехиометрические коэффициенты связаны со старыми коэффициентами равенством

$$v'_{ki} = \frac{v_{ki} m_k}{\sum_{j=q_i+1}^n v_{ji} m_j} \quad \begin{matrix} k = 1, 2, \dots, n; \\ i = 1, 2, \dots, r \end{matrix}$$

Тогда для одной реакции имеем

$$\rho \frac{dC_k}{dt} = \sigma_k, \quad \sigma_k = v'_k \bar{\varphi}, \quad \bar{J} = \bar{\varphi} = \bar{I} \frac{\bar{A}}{T},$$

где $\bar{\varphi} = \frac{\varphi}{a}, \quad A = \bar{A} = -a \sum_{k=1}^n v'_k g_k = - \sum_{k=1}^n v_k m_k g_k, \quad a = \sum_{l=q+1}^n v_l m_l = - \sum_{l=1}^q v_l m_l$

В результате для одной реакции имеем $\bar{\varphi} = \frac{\rho}{v'_1} \frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\rho}{v'_2} \frac{\partial C_2}{\partial t} = \dots = \frac{\rho}{v'_n} \frac{\partial C_n}{\partial t}$

Введем величину ξ

$$\bar{\varphi} = \rho \frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{\rho}{v'_1} \frac{\partial C_1}{\partial t} = \dots$$

Интегрируя уравнения по времени, находим

$$\xi(t) = \frac{C_1(t) - C_{10}}{v'_1} = \frac{C_2(t) - C_{20}}{v'_2} = \dots = \frac{C_n(t) - C_{n0}}{v'_n}$$

Следовательно, задание ξ в некоторый момент времени эквивалентно заданию в этот момент всех массовых концентраций (или мольных при мольном описании).

Производство энтропии и другие выводы не изменяются.

$$\left. \begin{aligned} \bar{\varphi} &= I \frac{\bar{A}}{T} \\ \bar{\varphi} &= \rho \frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{\rho}{v'_1} \frac{\partial C_1}{\partial t} = \dots \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{d\xi}{dt} = \frac{\bar{\varphi}}{\rho} = \frac{I A}{\rho T} \quad (3)$$

сродство реакции A зависит от координаты реакции ξ и двух других переменных состояния, соответствующих условиям протекания реакции

$$A = A(T, \gamma, \xi) \quad \text{или} \quad A = A(s, p, \xi) \quad \text{или} \quad A = A(s, \gamma, \xi) \quad \text{или} \quad A = A(T, p, \xi)$$

Так как, по определению, $A = T \left(\frac{\partial s}{\partial \xi} \right)_{u,\gamma}$, а в условиях равновесия $s = const$,

то равновесное значение химического сродства $A = 0$

Разложим химическое сродство в ряд Тейлора вблизи равновесного значения, ограничиваясь первым членом разложения

$$A = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} (\xi - \xi_{eq})$$

Феноменологический коэффициент I для всех четырех уравнений одинаков, но производные - различны

$$\Rightarrow \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\rho T} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} (\xi - \xi_{eq}) \quad (4)$$

Соответственно четырем условиям протекания реакции, имеем четыре уравнения. Например, в условиях постоянства температуры и объема:

$$A = - \left(\frac{\partial f}{\partial \xi} \right)_{\gamma,T} : \quad \frac{d\xi}{dt} = - \frac{1}{\rho T} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \xi^2} \right)_{T,\gamma} (\xi - \xi_{T,\gamma})$$

Проинтегрировав (4) по времени, найдем

$$\xi - \xi_{eq} = C \exp\left[-\frac{t}{\tau_r}\right], \quad \text{где } \tau_r = -\frac{\rho T}{l(\partial A / \partial \xi)_{eq}} > 0$$

время релаксации химической реакции к равновесным условиям ее протекания

Соответственно четырем типам условий протекания химических реакций в простой гомогенной среде имеем четыре различных времени релаксации

$$\tau_{T,\gamma} = \frac{\rho T}{l(\partial^2 f / \partial \xi^2)_{T,\gamma}} > 0, \quad \tau_{T,p} = \frac{\rho T}{l(\partial^2 g / \partial \xi^2)_{T,p}} > 0,$$

$$\tau_{s,p} = \frac{\rho T}{l(\partial^2 h / \partial \xi^2)_{s,p}} > 0, \quad \tau_{s,\gamma} = \frac{\rho T}{l(\partial^2 h / \partial \xi^2)_{s,\gamma}} > 0$$

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.

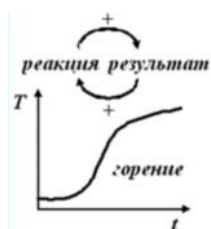
Особенности реакций с участием твердых веществ:

1. Пространственная разделенность реагентов, а также реагентов и продуктов реакции, наличие границы раздела, локализация реакции на границе раздела фаз.

Процесс формирования реакционной границы раздела состоит из целого ряда событий: образование зародышей, их рост, слияние

2. Важная роль процессов переноса. Массоперенос имеет место в большинстве реакций. Имеются аналоги диффузионных процессов - перенос дислокаций, вакансий, пор

3. Наличие и определяющая роль обратных связей между разными физическими процессами. Простые типы обратных связей, известные из макрокинетики, довольно редкое явление



2. Особенности химических реакций в твердой фазе

1. Браун Р., Доллимон Д., Галвей А. Реакции твердых тел / М.: Мир, 1983. - 360 С.
2. Вест. А. Химия твердого тела. Теория и приложения, в 2-х частях, М.: Мир, 1988

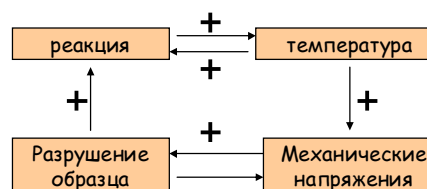
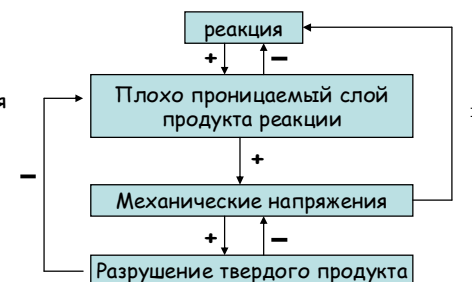
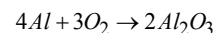
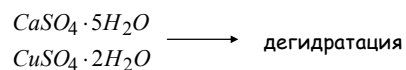
Долгое время считалось, что реакции (химические и фазовые превращения) в твердой фазе вообще не идут или идут чрезвычайно медленно, что делает их бесполезными для практического использования. Систематическое исследование в этой области началось лишь в 30-е годы, что связано непосредственно с развитием новых технологий.

Под **твердофазными превращениями** часто понимают те, которые идут с участием твердых веществ, т.е. хоть одно из веществ является твердым (реагент, промежуточный продукт, катализатор).

Примеры:

Полимеризация в твердой фазе
СВ-синтез в твердой фазе
Твердофазная детонация
Дегидратация (сушка)
Реакции на пористых катализаторах
Окисление металлов
Образование и распад твердых растворов
Полиморфные превращения, связанные с изменением состава
Разложение в твердой фазе (ВВ, ТХА...)

Примеры:



Низкотемпературные радикальные реакции (хлорирование углеводородов, этилен + хлор)

Вариант термодинамического описания реакции в однородной деформируемой среде

Если в однородной деформируемой среде протекают химические реакции, то уравнение Гиббса можно представить в виде

$$du = Tds + \sigma_{ij}^e \rho^{-1} d\epsilon_{ij} + \sum_{k=1}^n g_k dC_k = Tds + \sigma_{ij}^e \rho^{-1} d\epsilon_{ij} - \sum_{l=1}^r A_l d\xi_l \quad (1)$$

или

$$g = u - Ts - \rho^{-1} \sigma_{ij}^e \epsilon_{ij} : dg = -sdT - \rho^{-1} \epsilon_{ij} d\sigma_{ij}^e - \sum_{l=1}^r A_l d\xi_l \quad (2)$$

$A_l = -\sum_{k=1}^n (m_k \nu_{kl} g_k)$ сродство химической реакции с номером l , ξ_l - координата этой реакции

Для единственной реакции $dg = -sdT - \rho^{-1} \epsilon_{ij} d\sigma_{ij}^e - A d\xi$ $s, \epsilon_{ij}, A = s, \epsilon_{ij}, A(T, \sigma_{\alpha\beta}^e, \xi)$ (3)

Выделенные
слагаемые
дают нам УРС
для
термоупругой
среды

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\sigma, \xi} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial \sigma_{ij}^e} \right)_{T, \xi} d\sigma_{ij}^e + \left(\frac{\partial s}{\partial \xi} \right)_{T, \sigma} d\xi \quad (4)$$

$$d\epsilon_{ij} = \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T} \right)_{\sigma, \xi} dT + \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \sigma_{\alpha\beta}^e} \right)_{T, \xi} d\sigma_{\alpha\beta}^e + \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \xi} \right)_{T, \sigma} d\xi \quad (5)$$

Появились
новые
перекрестные
эффекты

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\sigma, \xi} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial \sigma_{ij}^e} \right)_{T, \xi} d\sigma_{ij}^e + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T, \sigma} d\xi \quad (6)$$

$$A_\xi = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T, \sigma} = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \xi^2} \right)_{T, \sigma} \quad \text{Аналогично газам и жидкостям}$$

$$s_{ch} = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\xi, \sigma} = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial \xi} \right)_{\sigma} = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \xi \partial T} \right)_{\sigma} = \left(\frac{\partial s}{\partial \xi} \right)_{T, \sigma} \quad \text{-энтропия реакции}$$

$$\rho \alpha_{ij}^{ch} = \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \xi} \right)_{T, \sigma} = - \rho \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \sigma_{ij} \partial \xi} \right)_{T, \sigma} = - \rho \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \xi \partial \sigma_{ij}} \right)_{T, \sigma} = \rho \left(\frac{\partial A}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{T, \xi} \quad \text{-деформация превращения}$$

В изотропной среде

$$\alpha_{ij}^{ch} = \alpha_{ch} \delta_{ij}$$

УРС:

$$\begin{cases} ds = \frac{C_\sigma}{T} dT + \rho^{-1} \alpha_{ij}^T d\sigma_{ij}^e + s_{ch} d\xi \\ d\epsilon_{ij} = \alpha_{ij}^T dT + s_{ij\alpha\beta} d\sigma_{\alpha\beta}^e + \rho \alpha_{ch} d\xi \\ dA = s_{ch} dT + \alpha_{ch} d\sigma_{ij}^e + A_\xi d\xi \end{cases} \quad (7)$$

Определяем иным способом $\sigma^V = \sigma - \sigma^e$

Например, для шаровой части тензора

$$\sigma^V = -p^V \delta + S^V$$

$$\begin{cases} p^V = -\eta_V \nabla \cdot \mathbf{v} + \gamma_V A \\ \phi = -\gamma_V \nabla \cdot \mathbf{v} + k_{ch} A \end{cases}$$

Аналогично
газам и
жидкостям

(8)

Полный
тензор
деформаций

$$d\epsilon_{ij} = \alpha_{ij}^T dT + s_{ij\alpha\beta} d\sigma_{\alpha\beta}^e + \rho \alpha_{ij}^{ch} d\xi = d\epsilon_{ij}^T + d\epsilon_{ij}^e + d\epsilon_{ij}^{ch} \quad (9)$$

Аналогично предыдущему определим время релаксации реакции:

$$\left. \begin{aligned} \bar{\varphi} &= L \frac{\bar{A}}{T} \\ \bar{\varphi} &= \rho \frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{\rho}{v_1} \frac{\partial C_1}{\partial t} = \dots \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{d\xi}{dt} = \frac{\bar{\varphi}}{\rho} = \frac{L \bar{A}}{\rho T} \approx \frac{1}{\rho T} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{eq} (\xi - \xi_{eq}) \quad (10)$$

$$\xi - \xi_{eq} = C \exp \left[-\frac{t}{\tau_{T, \sigma}} \right], \quad \tau_{T, \sigma} = \frac{\rho T}{L \left(\partial^2 g / \partial \xi^2 \right)_{T, \sigma}} > 0, \quad (11)$$

В неоднородных средах появляются дополнительные особенности

$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{dt} &= \frac{\varphi}{\rho} = \frac{LA}{\rho T} \approx \frac{L}{\rho T} \left[A_{eq} + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\sigma, \xi}^{eq} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial \sigma_{ij}^e} \right)_{T, \xi}^{eq} d\sigma_{ij}^e + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T, \sigma}^{eq} d\xi \right] = \\ &= \frac{L}{\rho T} \left[s_{ch}(T - T_{eq}) + \alpha_{ij}^{ch} (\sigma_{ij} - \sigma_{ij}^{eq}) + A_\xi (\xi - \xi_{eq}) \right] \end{aligned} \quad (12)$$

3. Простейшие модели многокомпонентных сред, T=const

Допустим, реакция протекает в изотермических условиях, но сопровождается диффузией или конвекцией. В таких условиях могут протекать, например, реакции ионизации и рекомбинации. В этом случае нам требуются уравнения баланса для компонентов, уравнение неразрывности и уравнение движения

$$\mathbf{J}_k \equiv \rho_k \mathbf{w}_k = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}), \quad \mathbf{w}_k \equiv \mathbf{v}_k - \mathbf{v}$$

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k &= 0, \quad \rho = \sum_{k=1}^n \rho_k \\ \rho \mathbf{v} &= \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{v}_k, \quad \sigma_k = \sum_{i=1}^r m_k \nu_{ki} \Phi_i \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho \frac{dC_k}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k &= \sigma_k, \\ \frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} &= 0 \\ \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} &= \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} \end{aligned} \quad (13)$$

1. Пусть скорость \mathbf{v} настолько велика, что различием скоростей компонентов можно пренебречь $v_1 \approx v_2 \approx \dots$

Это возможно, если принять $\mathbf{w}_k \equiv \mathbf{v}_k - \mathbf{v} = 0$ или $\mathbf{J}_k = 0$ **Т.е., диффузией можно пренебречь**

Домножим уравнение неразрывности на C_k и просуммируем с $\rho \frac{dC_k}{dt} = \sigma_k$,

$$C_k \frac{d\rho}{dt} + \rho C_k \nabla \cdot \mathbf{v} + \rho \frac{dC_k}{dt} = \sigma_k \quad \text{или} \quad \frac{d\rho_k}{dt} + \rho_k \nabla \cdot \mathbf{v} = \sigma_k \quad (14)$$

Пусть тензор напряжений - шаровой, т.е. уравнение движения примет вид

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla p^e$$

Поступим с ним аналогично уравнениям для компонентов (для каждой компоненты вектора скорости), т.е. складываем с уравнением неразрывности, домноженным на компоненту вектора скорости:

$$\rho \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla v_i \right) = -\nabla_i p^e,$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla v_i \right) + v_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla \rho \right) + \rho v_i \nabla \cdot \mathbf{v} = -\nabla_i p^e,$$

или $\boxed{\frac{\partial(\rho v_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (v_i \rho \mathbf{v}) = -\nabla_i p^e} \quad (15)$

Т.е., все уравнения имеют единый вид, что удобно для численного решения
Осталось добавить УРС

Идеальный
баротропный
газ

$$\rho = A p^e \quad \text{или} \quad dp^e = -\rho \beta_T^{-1} d\gamma = \frac{d\rho}{\rho \beta_T} \quad \text{Неидеальный газ}$$

2. Пусть единственная изотермическая химическая реакция протекает в деформируемой среде

$$d\varepsilon_{ij} = s_{ij\alpha\beta} d\sigma_{\alpha\beta}^e + \rho \alpha_{ch} d\xi; \quad \alpha_{ch} = \alpha \delta \quad \Rightarrow \quad d\sigma_{ij}^e = 2\mu d\varepsilon_{ij} + \delta_{ij} [\lambda d\varepsilon_{kk} - K dw],$$

$$dA = \alpha_{ch} d\sigma_{ij}^e + A_\xi d\xi \quad dw = 3\alpha_{ch} d\xi$$

$$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu = \frac{E}{3(1-2\nu)}$$

$$(1) \quad \frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad \text{В случае малых упругих деформаций} \quad \Rightarrow \quad \rho_0 \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}^e \quad (2)$$

Вследствие различных масштабов разных физических процессов можно принять, что диффузионные процессы влияют на кинетическую функцию (т.е. «пренебрегаем» диффузией по другой причине)

$$\rho \frac{dC_k}{dt} = \sigma_k, \quad (3)$$

$$\sigma_k = m_k v_k \varphi, \quad \varphi = k_{ch} A \quad \text{или иные модели}$$

3. Среда с объемной вязкостью

$$\boldsymbol{\sigma}^V = -p^V \delta \quad p^V = -\kappa_V \nabla \cdot \mathbf{v} + \gamma_V A$$

$$\varphi = -\gamma_V \nabla \cdot \mathbf{v} + k_{ch} A$$

$$\rho \frac{dC_k}{dt} = m_k v_k \varphi = m_k v_k (-\gamma_V \nabla \cdot \mathbf{v} + k_{ch} A) \quad (1)$$

Преобразование
уравнения
движения

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \nabla \cdot [\boldsymbol{\sigma}^e + \boldsymbol{\sigma}^V] = \nabla \cdot [\boldsymbol{\sigma}^e - p^V \delta] = -\nabla p^e - \nabla p^V$$

Поступаем
аналогично
предыдущему:

$$\boxed{\frac{\partial(\rho v_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (v_i \rho \mathbf{v}) = -\nabla_i p^e - \nabla_i [-\kappa_V \nabla \cdot \mathbf{v} + \gamma_V A]} \quad (2) \quad i = 1, 2, 3$$

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (3) \quad \text{Не изменяется}$$

+УРС для A и p^e

4. Общий вид уравнения энергии в форме уравнения теплопроводности для среды с химическими реакциями

Для вывода уравнения энергии в форме уравнения теплопроводности для многокомпонентных сред, как и для простых, воспользуемся уравнением Гиббса и уравнением баланса внутренней энергии

$$\left. \begin{aligned} du &= T ds + \sigma_{ij}^e \rho^{-1} d\varepsilon_{ij} + \sum_{k=1}^n g_k dC_k \\ \rho \frac{du}{dt} &= A + \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{v}, \quad A = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T + \sum_{k=1}^n \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{J}_k \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$\text{В общем случае} \quad \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{v} = -(p^V + p^e) \nabla \cdot \mathbf{v} + (\mathbf{S}^V + \mathbf{S}^e) \cdot \nabla \mathbf{v}$$

$$\left\{ \begin{aligned} \rho \left[T \frac{ds}{dt} + \sigma_{ij}^e \rho^{-1} \frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} + \sum_{k=1}^n g_k \frac{dC_k}{dt} \right] &= A - (p^V + p^e) \nabla \cdot \mathbf{v} + (\mathbf{S}^V + \mathbf{S}^e) \cdot \nabla \mathbf{v} \\ \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} &= 0, \quad \rho \frac{dC_k}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \sigma_k, \end{aligned} \right\} \Rightarrow \quad (16)$$

$$\rho \left[T \frac{ds}{dt} + \sigma_{ij}^e \rho^{-1} \frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} + \sum_{k=1}^n g_k \frac{dC_k}{dt} \right] = A - p^V \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{S}^V \cdot \nabla \mathbf{v} + \left[-p^e \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{S}^e \cdot \nabla \mathbf{v} \right]$$

Подчеркнутые слагаемые взаимно уничтожаются (в приближении малых деформаций)

остается
$$\rho \left[T \frac{ds}{dt} + \sum_{k=1}^n g_k \frac{dC_k}{dt} \right] = A - p^V \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{S}^V \cdot \nabla \mathbf{v}$$

Частные варианты уравнения энергии

1. Идеальная простая среда, $\sigma^V = 0$:
$$\rho T \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T \quad (17)$$

2. Многокомпонентная идеальная среда $\sigma^V = 0$:

$$\rho T \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n \rho g_k \frac{dC_k}{dt} \quad (18)$$

Дальнейшая конкретизация зависит от того, что «удобно» принять постоянным

$$g = u - Ts - p^e \gamma: \quad dg = -s dT - \gamma dp^e + \sum_{k=1}^n g_k dC_k \quad \longrightarrow \quad s = s(T, p^e, C_k)$$

$$ds = \frac{\partial s}{\partial T} dT + \frac{\partial s}{\partial p^e} dp^e + \sum_{k=1}^n \frac{\partial s}{\partial C_k} dC_k \quad \text{или} \quad ds = \frac{C_p}{T} dT + \rho^{-1} \alpha_T dp^e + \sum_{k=1}^n s_k dC_k$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{C_p}{T} \frac{dT}{dt} + \rho^{-1} \alpha_T \frac{dp^e}{dt} + \sum_{k=1}^n s_k \frac{dC_k}{dt} \quad (19) \quad \text{Подставим (19) в (18):}$$

Подставим (19) в (18):

$$\rho T \left[\frac{C_p}{T} \frac{dT}{dt} + \rho^{-1} \alpha_T \frac{dp^e}{dt} + \sum_{k=1}^n s_k \frac{dC_k}{dt} \right] = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n \rho g_k \frac{dC_k}{dt}$$

или

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n \rho \underbrace{(g_k + s_k T)}_{h_k} \frac{dC_k}{dt} - \alpha_T T \frac{dp^e}{dt} \quad (20)$$

Аналогично можем найти (если в качестве основного потенциала выбрать свободную энергию Гельмгольца):

$$\rho C_\gamma \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n \rho h_k \frac{dC_k}{dt} - \alpha_T T K \frac{d\gamma}{dt} \quad (21)$$

Вспользуемся теперь уравнениями баланса для компонентов $\rho \frac{dC_k}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \sigma_k$,

Подставим их в (20)

$$(22) \quad \left[\rho C_p \dot{T} + \alpha_T T \dot{p}^e \right] = -\nabla \cdot \left[\mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n h_k \mathbf{J}_k \right] + \sum_{i=1}^r Q_i \Phi_i, \quad Q_i = - \sum_{k=1}^n h_k m_k \nu_{ki} \quad \begin{array}{l} \text{Тепловы-} \\ \text{деление в} \\ \text{реакции } i \end{array}$$

суммарный поток тепла

Поток тепла можем переопределить, при этом производство энтропии не изменяется

$$\mathbf{J}_q = \mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n h_k \mathbf{J}_k$$

Действительно: Производство энтропии, связанное процессами теплопроводности, диффузии и химическими реакциями:

$$\sigma_s = -\frac{1}{T} \left[\mathbf{J}_T \cdot \frac{\nabla T}{T} + \sum_{k=1}^n \frac{g_k \sigma_k}{T} + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot T \nabla \left(\frac{g_k}{T} \right) \right] \quad \text{Для диффузии подробно все выведем позже}$$

Поток энтропии

$$\mathbf{J}_s = \left[\mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n g_k \mathbf{J}_k \right] \frac{1}{T}$$

Введем новое определение для потока тепла

$$\mathbf{J}_q = \mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n h_k \mathbf{J}_k, \quad h_k = g_k + T s_k$$

Тогда найдем новое определение потока энтропии

$$\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n (h_k - T s_k) \mathbf{J}_k}{T} = \frac{\mathbf{J}_q}{T} + \sum_{k=1}^n s_k \mathbf{J}_k = \mathbf{J}_s'$$

Тождественные преобразования: $\nabla h_k = \nabla g_k + T \nabla s_k + s_k \nabla T \Rightarrow$

$$\nabla g_k = \nabla h_k - T \nabla s_k - s_k \nabla T \Rightarrow (\nabla g_k)_T = \nabla h_k - T \nabla s_k$$

Сумма в третьем слагаемом σ_s

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

$$\Rightarrow \mathbf{J}_k \cdot \left[(\nabla g_k)_T + s_k \nabla T - \frac{1}{T} (h_k - T s_k) \nabla T \right] = \mathbf{J}_k \cdot \left[(\nabla g_k)_T - h_k \frac{\nabla T}{T} \right] \quad (23)$$

\Rightarrow Все подставляем в уравнение баланса энтропии

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma_s = -\nabla \cdot \left[\frac{\mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n g_k \mathbf{J}_k}{T} \right] - \frac{1}{T} \left[\mathbf{J}_T \cdot \frac{\nabla T}{T} + \sum_{k=1}^n \frac{g_k \sigma_k}{T} + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \left[(\nabla g_k)_T - h_k \frac{\nabla T}{T} \right] \right]$$

$$\mathbf{J}_T = \mathbf{J}_q + \sum_{k=1}^n h_k \mathbf{J}_k, \quad \text{Подставим в это уравнение:}$$

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma_s = -\nabla \cdot \left[\frac{\mathbf{J}_q + T \sum_{k=1}^n s_k \mathbf{J}_k}{T} \right] - \frac{1}{T} \left[\mathbf{J}_q \cdot \frac{\nabla T}{T} + \sum_{k=1}^n \frac{g_k \sigma_k}{T} + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot (\nabla g_k)_T \right]$$

Результат не изменился.

Если имеется внешняя массовая сила, то производство энтропии, связанное с диффузионными процессами, принимает вид

$$\sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot [(\nabla g_k)_T - \mathbf{F}_k]$$

Простейшие неизоэтермические модели многокомпонентных сред

1. Газ с единственной химической реакцией в неизоэтермических условиях

Протекает единственная реакция

$$A \rightarrow B$$

реагент \rightarrow продукт

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (1)$$

$$\rho \frac{dC_B}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_B = \sigma_B, \quad (2)$$

$$\text{Из (21): } [\rho C_\gamma \dot{T} + T \rho \alpha_T K \dot{\gamma}] = \rho C_p \frac{dT}{dt} + \alpha_T T \dot{p}_h = -\nabla \cdot \mathbf{J}_q + Q\phi, \quad (3)$$

$$Q = -(h_A m_A v_A + h_B m_B v_B), \quad \sigma_B = m_B v_B \phi$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla p_h \quad (4)$$

Неизвестные: $\rho, C_B, T, v(V_1, V_2, V_3)$ 6 + p_h Уравнений - 6

Требуется добавить уравнение состояния.

Например, газ - идеальньй:

$$(m_A C_A + m_B C_B) p_h \gamma = RT \quad (5, a)$$

Газ - неидеальньй:

$$dp_h = K_T (\alpha_T dT - \gamma^{-1} d\gamma) \quad (5, b; \text{П.7})$$

Домножим уравнение для компонента на Q' , а уравнение теплопроводности - на v_B и вычтем одно из другого

$$\begin{aligned} -Q' \rho \left(\frac{\partial C_B}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla C_B \right) + v_B \rho C_\gamma \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla T \right) = \\ = -Q' \nabla \cdot (D \rho \nabla C_B) + v_B \nabla \cdot (\lambda_T \nabla T) - Q' \sigma_B + Q' v_B \phi', \end{aligned} \quad (10)$$

$$H = C_\gamma v_B T + (h_A v_A + h_B v_B) C_B$$

$$\rho \left(\frac{\partial H}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla H \right) = \nabla \cdot (\kappa \nabla H),$$

Т.е., при условии подобия полей теплодиффузионная задача сводится к уравнению для энтальпии

Частный вариант 1.1:

Среда несжимаемая: $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ $\frac{d\rho}{dt} \equiv \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla \rho = 0 \implies \dot{\gamma} = 0$ $\frac{d}{dt} \dots = \frac{\partial}{\partial t} \dots + \mathbf{v} \nabla \dots$

Скорость мала и постоянна
газ - идеальньй:

$$\rho \left(\frac{\partial C_B}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla C_B \right) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_B + \sigma_B, \quad (6)$$

Базовые
уравнения
теории
горения
газов

$$\rho C_\gamma \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla T \right) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_q + Q\phi, \quad (7)$$

Нет перекрестных
потоков

$$\mathbf{J}_B = -\rho D_B(T) \nabla C_B, \quad \mathbf{J}_q = -\lambda_T \nabla T \quad (\text{самый простой вариант})$$

Подобие полей температур и
концентраций в газах:

$$D_B \approx \frac{\lambda_T}{C_\gamma \rho} = \kappa \quad (8)$$

$$Q = -(h_A m_A v_A + h_B m_B v_B), \quad \sigma_B = m_B v_B \phi$$

Введем новые стехиометрические коэффициенты, функцию скорости и тепловыделение

$$v'_A = \frac{v_A m_A}{v_A m_A + v_B m_B}, \quad v'_B = \frac{v_B m_B}{v_A m_A + v_B m_B}, \quad (9)$$

$$\phi' = (v_A m_A + v_B m_B) \phi, \quad Q' = -(v_A h_A + v_B h_B) \quad \text{Дж/кг}$$

Частный вариант 1.2.

Для высокой скорости течения пренебрегаем диффузией и теплопроводностью по сравнению с конвективным переносом - все аналогично изотермической модели:

$$\rho \left(\frac{\partial C_B}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla C_B \right) = \sigma_B, \quad \rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla T \right) = Q\phi,$$

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0; \quad (1) \quad \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla p_h \quad \text{или} \quad \rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla \mathbf{v} \right) = -\nabla p_h$$

Домножаем уравнение неразрывности на $T C_p$ и складываем с уравнением теплопроводности:

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla T \right) + C_p T \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} \right) = Q\phi, \quad \text{или} \quad C_p \left(\frac{\partial (T\rho)}{\partial t} + \nabla \cdot (T\rho \mathbf{v}) \right) = Q\phi, \quad (11)$$

Аналогично поступаем с уравнением для компонента:

$$\rho \left(\frac{\partial C_B}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla C_B \right) + C_B \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} \right) = \sigma_B, \quad \text{или} \quad \frac{\partial (C_B \rho)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho C_B \mathbf{v}) = \sigma_B, \quad (12)$$

$$\text{и с уравнением движения (для каждой компоненты вектора скорости)} \quad \rho \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla v_i \right) = -\nabla_i p_h,$$

$$\text{из которых получаем} \quad \frac{\partial (\rho v_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (v_i \rho \mathbf{v}) = -\nabla_i p_h, \quad i = 1, 2, 3 \quad (13)$$

Т.е., все уравнения имеют единый вид, что удобно для численного решения

2. Вязкая (ньютоновская) жидкость с единственной химической реакцией в неизотермических условиях

В общем случае
жидкость - сжимаемая

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0$$

$$\rho \frac{dC_B}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_B = \sigma_B,$$

Остается
работа вязких
напряжений

$$\rho c_V \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - p_h^V \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{S}^V : \nabla \mathbf{v} - K_T \alpha_p T \nabla \cdot \mathbf{v} + Q\varphi$$

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F} - \frac{1}{\rho} \nabla p_h + \frac{\lambda_1 + \mu_1}{\rho} \nabla \nabla \cdot \mathbf{v} + \frac{\mu_1}{\rho} \Delta \mathbf{v}$$

$$\sigma_{ij} = -p_h \delta_{ij} + S_{ij} :$$

$$p_h = p_h^e + p_h^V, \quad S_{ij} = 2\mu_1 e_{ij} + \lambda_1 e_{kk} \delta_{ij}$$

$$p_h^V = -\eta_V \nabla \cdot \mathbf{v} + \gamma_V A$$

$$\varphi = -\gamma_V \nabla \cdot \mathbf{v} + k_{ch} A$$

$$A = -(m_A v_A g_A + m_B v_B g_B)$$

$$p_h^V = p_h^V(C_B, T, \dots), \quad g_k = g_k(C_B, T, \dots) \quad \text{в качестве УРС}$$

Если жидкость - несжимаемая,
выделенные слагаемые $\rightarrow 0$

Но в уравнении движения останется
градиент вязкого давления!

3. Многокомпонентная деформируемая (твердая) среда

$T \neq \text{const}$

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

если вязких сил и внешних массовых сил
нет и тензор напряжений - симметричен

$$\sigma : \nabla \mathbf{v} = -p^e \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{S}^e : \nabla \mathbf{v}$$

$$\rho T \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - \rho \sum_{k=1}^n g_k \frac{dC_k}{dt} \quad (14)$$

$$A) \quad f = u - Ts : \quad s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{\epsilon, C_k}, \quad s = s(T, \epsilon_{ij}, C_k) \quad ds = \frac{\partial s}{\partial T} dT + \frac{\partial s}{\partial \epsilon_{ij}} d\epsilon_{ij} + \frac{\partial s}{\partial C_k} dC_k \Rightarrow$$

$$\rho T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\epsilon, \eta, C_k} \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - \rho \sum_{k=1}^n \left[g_k + T \left(\frac{\partial s}{\partial C_k}\right)_{\epsilon, T, \eta, C_l} \right] \frac{dC_k}{dt} - \rho T \sum_{(i,j)} \left(\frac{\partial s}{\partial \epsilon_{ij}}\right)_{T, C_k, \eta} \frac{d\epsilon_{ij}}{dt}$$

или

$$\rho C_\epsilon \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - \rho \sum_{k=1}^n h_k \frac{dC_k}{dt} - T \sum_{(i,j)} \beta_{ij}^{(T)} \frac{d\epsilon_{ij}}{dt} \quad (15)$$

Уравнение теплопроводности
для упругой среды с
химическими реакциями, а)

$$\beta_{ij}^{(T)} = C_{ijkl} \alpha_{kl}^{(T)} \quad \text{тензор коэффициентов термоупругости}$$

$$g = u - Ts - \rho^{-1} \sigma_{ij}^e \epsilon_{ij} : \quad s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{\sigma, C_k}, \quad s = s(T, \sigma_{ij}^e, C_k) \quad ds = \frac{\partial s}{\partial T} dT + \frac{\partial s}{\partial \sigma_{ij}^e} d\sigma_{ij}^e + \frac{\partial s}{\partial C_k} dC_k$$

$$\rho T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\sigma, \eta, C_k} \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - \rho \sum_{k=1}^n \left[g_k + T \left(\frac{\partial s}{\partial C_k}\right)_{\sigma, T, \eta, C_l} \right] \frac{dC_k}{dt} - \rho T \sum_{(i,j)} \left(\frac{\partial s}{\partial \sigma_{ij}}\right)_{T, C_k, \eta} \frac{d\sigma_{ij}}{dt}$$

$$\rho C_\sigma \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - \rho \sum_{k=1}^n h_k \frac{dC_k}{dt} - T \sum_{(i,j)} \alpha_{ij}^{(T)} \frac{d\sigma_{ij}}{dt}$$

Уравнение теплопроводности
для упругой среды с
химическими реакциями, б)

Подчеркнутые слагаемые
известны из теории
термоупругости

в условиях
постоянства
напряжений

$$ds = \rho^{-1} \alpha_{ij}^T d\sigma_{ij}^e + \sum_{k=1}^n s_k^T dC_k + \frac{C_\sigma}{T} dT$$

$$dg_k = -\alpha_{ij}^{(k)} \rho^{-1} d\sigma_{ij}^e + \sum_{j=1}^n \beta_j^{(k)} dC_j - s_k^T dT$$

$$d\epsilon_{ij} = s_{ij\alpha\beta} d\sigma_{\alpha\beta}^e + \sum_{k=1}^n \alpha_{ij}^{(k)} dC_k + \alpha_{ij}^T dT$$

Концентрационные
деформации

в условиях
постоянства
деформаций

$$ds = \rho^{-1} \beta_{ij}^T d\epsilon_{ij} + \sum_{k=1}^n s_k^T dC_k + \frac{C_\epsilon}{T} dT$$

$$dg_k = -\beta_{ij}^{(k)} \rho^{-1} d\epsilon_{ij} + \sum_{j=1}^n \beta_j^{(k)} dC_j - s_k^T dT$$

$$d\sigma_{ij}^e = C_{ij\alpha\beta} d\epsilon_{\alpha\beta} - \sum_{k=1}^n \beta_{ij}^{(k)} dC_k - \beta_{ij}^T dT$$

Концентрационные
напряжения

Изотропная среда

Выделенные УРС
принимают вид

$$d\sigma_{ij}^e = 2\mu d\epsilon_{ij} + \delta_{ij} [\lambda d\epsilon_{kk} - K dw], \quad dw = 3 \left[\alpha_T dT + \sum_{k=1}^n \alpha_k dC_k \right]$$

$$\rho C_\epsilon \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - \rho \sum_{k=1}^n h_k \frac{dC_k}{dt} - 3TK \alpha_T \frac{d\epsilon_{ll}}{dt}$$

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}$$

$$\rho \frac{dC_k}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k + \sigma_k,$$

$$\rho_0 C_\epsilon \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - \rho_0 \sum_{k=1}^n h_k \frac{\partial C_k}{\partial t} - 3TK \alpha_T \frac{\partial \epsilon_{ll}}{\partial t}$$

$$\rho_0 \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad \boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}^e$$

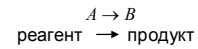
$$\rho_0 \frac{\partial C_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k + \sigma_k,$$

$$\sigma_{ij}^e = 2\mu \epsilon_{ij} + \delta_{ij} [\lambda \epsilon_{kk} - K w],$$

$$w = 3 \left[\alpha_T (T - T_0) + \sum_{k=1}^n \alpha_k (C_k - C_{k0}) \right]$$

В этом случае от
приращений можем перейти
к абсолютным величинам

Единственная реакция



$$\begin{aligned} w &= 3[\alpha_T(T - T_0) + \alpha_A(C_A - C_{A0}) + \alpha_B(C_B - C_{B0})] = \\ &= 3[\alpha_T(T - T_0) + (\alpha_B - \alpha_A)(C_B - C_{B0})] \\ C_A + C_B &= C_{A0} + C_{B0} = 1 \end{aligned}$$

Диффузия много медленнее
теплопроводности!

$$\rho \frac{\partial C_B}{\partial t} = \sigma_B,$$

Все «тонкие» процессы
влияют на кинетику

$$\rho_0 C_\varepsilon \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - \rho_0(h_B - h_A) \frac{\partial C_B}{\partial t} - 3TK\alpha_T \frac{\partial \varepsilon_{II}}{\partial t}$$

Остальные уравнения не изменяются

Простейший вариант.

Не учитываем тепловое расширение (напряжения и деформации не влияют на скорость реакции):

Базовые
уравнения
тепловой
теории
горения КС

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial C_B}{\partial t} &= \sigma_B, \\ \rho_0 C_\varepsilon \frac{\partial T}{\partial t} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - \underbrace{\rho_0(h_B - h_A)}_{\substack{\text{Тепловой эффект} \\ \text{реакции}}} \frac{\partial C_B}{\partial t} \\ C_\varepsilon &\approx C_\sigma \end{aligned}$$

Требуются определить потоки тепла и массы,
скорости реакций,
коэффициенты концентрационного расширения
и т.п.