Лекция 6

Уравнение баланса внутренней энергии.
Эквивалентность этого уравнения первому закону термодинамики.
«Полная « система уравнений баланса в локальной и субстанциональной формах.
Уравнение баланса энтропии и второй закон термодинамики.
Разбиение на потоки и силы для случая малых деформаций.
Силы и потоки скалярной, векторной и тензорной природы.
Производство энтропии для некоторых физических процессов.

Уравнение баланса внутренней энергии

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

В субстанциональной форме
$$\rho\dot{u} = -\nabla\cdot\mathbf{J}_T + \sum_{k=1}^{n}\mathbf{F}_k\cdot\mathbf{J}_k + \boldsymbol{\sigma}\cdot\cdot\nabla\mathbf{v} \qquad (2)$$

$$\boldsymbol{\sigma}\cdot\cdot\nabla\mathbf{v} = \sigma_{ik}\nabla_k v_i$$
$$\boldsymbol{\sigma}\cdot\cdot\nabla\mathbf{v} \equiv -p\nabla\cdot\mathbf{v} + \mathbf{S}\cdot\cdot\nabla\mathbf{v}$$

$\mathbf{J}_u^0 = \mathbf{J}_T + \rho u\mathbf{v}$ локальная плотность потока внутренней энергии

$\mathbf{J}_T$ кондуктивная часть плотности потока внутренней энергии или поток тепла

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

$$\delta q_T = du + \delta w \qquad (3)$$

Чтобы это продемонстрировать, воспользуемся уравнением неразрывности и уравнением баланса потока тепла

$$\rho\dot{q}_T + \nabla\cdot\mathbf{J}_T = 0, \quad dq_T = q_T dt \qquad (4) \qquad \nabla\cdot\mathbf{J}_T = -\rho\dot{q}_T,$$

$$\gamma = \rho^{-1}: \qquad \dot{\rho} = \frac{\dot{\gamma}}{\gamma^2} = -\rho^2\dot{\gamma} \qquad (5)$$

$$\dot{\rho} + \rho\nabla\cdot\mathbf{v} = 0: \qquad \rho\dot{\gamma} - \nabla\cdot\mathbf{v} = 0 \qquad (6) \qquad \nabla\cdot\mathbf{v} = \rho\dot{\gamma}$$

Выразим из уравнений (4) и (6) дивергенцию потока тепла и дивергенцию вектора скорости и подставим в уравнение баланса энергии

$$\rho\dot{u} = -\nabla\cdot\mathbf{J}_T + \sum_{k=1}^{n}\mathbf{F}_k\cdot\mathbf{J}_k + \underline{\boldsymbol{\sigma}\cdot\cdot\nabla\mathbf{v}} \Rightarrow \rho\dot{u} = \rho\dot{q}_T + \sum_{k=1}^{n}\mathbf{F}_k\cdot\mathbf{J}_k \underline{- p\nabla\cdot\mathbf{v} + \mathbf{S}\cdot\cdot\nabla\mathbf{v}} =$$
$$= \rho\dot{q}_T - \rho p\dot{\gamma} + \mathbf{S}\cdot\cdot\nabla\mathbf{v} + \sum_{k=1}^{n}\mathbf{J}_k\cdot\mathbf{F}_k$$

или

$$\dot{u} = \dot{q}_T \underbrace{- p\dot{\gamma} + \gamma\mathbf{S}\cdot\cdot\nabla\mathbf{v} + \gamma\sum_{k=1}^{n}\mathbf{J}_k\cdot\mathbf{F}_k}_{\dot{w}} \qquad (7)$$

элементарная работа

$$dw = -\left(-p\dot{\gamma} + \gamma\mathbf{S}\cdot\cdot\nabla\mathbf{v} + \gamma\sum_{k=1}^{n}\mathbf{J}_k\cdot\mathbf{F}_k\right)dt$$

$$\Rightarrow \qquad \delta q_T = du + \delta w \qquad (8)$$

$$\sum_{k=1}^{n}\mathbf{J}_k\cdot\mathbf{F}_k = \sum_{k=1}^{n}\rho_k\mathbf{w}_k\cdot\mathbf{F}_k = \sum_{k=1}^{n}\rho_k\mathbf{v}_k\cdot\mathbf{F}_k - \rho\mathbf{v}\cdot\mathbf{F} =$$

= Полная работа — Работа результирующей внешней силы, действующей на центр масс

В двух формах можем представить уравнения баланса полной энергии, механической, энергии, заряда и т.д.

Собираем основные уравнения:

В локальной форме	В субстанциональной форме
$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot\rho\mathbf{v}=0$	$\frac{d\rho}{dt}+\rho\nabla\cdot\mathbf{v}=0$
$\frac{\partial\rho_k}{\partial t}+\nabla\cdot\mathbf{J}_k^0=\omega_k$	$\frac{d\rho_k}{dt}+\rho_k\nabla\cdot\mathbf{v}+\nabla\cdot\mathbf{J}_k=\omega_k$ $\rho\frac{dC_k}{dt}+\nabla\cdot\mathbf{J}_k=\omega_k$
$\frac{\partial(\rho\mathbf{v})}{\partial t}+\nabla\cdot(-\boldsymbol{\sigma}+\rho\mathbf{v}\mathbf{v})=\rho\mathbf{F}$	$\rho\frac{d\mathbf{v}}{dt}=\rho\mathbf{F}+\nabla\cdot\boldsymbol{\sigma}$
$\frac{\partial(\rho\mathbf{v})}{\partial t}+\nabla\cdot(-\boldsymbol{\sigma}+\rho\mathbf{v}\mathbf{v})=\sum_{k=1}^{n}\rho_k\mathbf{F}_k$	$\rho\frac{d\mathbf{v}}{dt}=\nabla\cdot\boldsymbol{\sigma}+\sum_{k=1}^{n}\rho_k\mathbf{F}_k$
$\frac{\partial(\rho\mathbf{M}^e)}{\partial t}+\nabla(-\mathbf{r}\times\boldsymbol{\sigma}+\rho\mathbf{M}^e\mathbf{v})=2\mathbf{S}^a$	$\rho\frac{d\mathbf{M}^e}{dt}=-\nabla(-\mathbf{r}\times\boldsymbol{\sigma})+2\mathbf{S}^a$ $\quad\mathbf{F}=0$
$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t}=-\nabla\cdot\mathbf{J}_u^0+\sum_{k=1}^{n}\mathbf{F}_k\cdot\mathbf{J}_k+\boldsymbol{\sigma}\cdot\cdot\nabla\mathbf{v}$	$\rho\frac{du}{dt}=-\nabla\cdot\mathbf{J}_T+\sum_{k=1}^{n}\mathbf{F}_k\cdot\mathbf{J}_k+\boldsymbol{\sigma}\cdot\cdot\nabla\mathbf{v}$

Уравнение баланса энтропии

Локальная форма $\qquad \frac{\partial\rho s}{\partial t}+\nabla\cdot\mathbf{J}_s^0=\sigma_s \qquad (1)$

Субстанциональная форма $\qquad \rho\frac{ds}{dt}+\nabla\cdot\mathbf{J}_s=\sigma_s \qquad (2)$

$$\mathbf{J}_s^0=\mathbf{J}_s+\rho s\mathbf{v} \qquad (3)$$

Кондуктивная часть производства энтропии

Конвективная часть производства энтропии

Проинтегрируем (2) по объему (Л.1)

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

или $\qquad \dot{S}=\frac{dS}{dt}=\frac{dS_{ex}}{dt}+\frac{dS_{in}}{dt} \qquad (4)$

Обеспечивается обменом с окружающей средой

Есть следствие процессов внутри объема

$$\frac{dS_{in}}{dt}=\int_V\sigma_s\,dV\ge 0 \;\Rightarrow\; \sigma_s\ge 0 \qquad (5)$$

Чтобы найти выражения для потока энтропии и производства энтропии, используем уравнение Гиббса для деформируемой среды:

$$du=Tds+\rho^{-1}\sigma_{ij}^e d\varepsilon_{ij}+\sum_{k=1}^{n}g_k dC_k; \qquad \frac{du}{dt}=T\frac{ds}{dt}+\rho^{-1}\sigma_{ij}^e\frac{d\varepsilon_{ij}}{dt}+\sum_{k=1}^{n}g_k\frac{dC_k}{dt}$$

$$\rightarrow\quad \rho\frac{ds}{dt}=\rho\dot{s}=\frac{\rho}{T}\frac{du}{dt}-\frac{\sigma_{ij}^e}{T}\frac{d\varepsilon_{ij}}{dt}-\frac{\rho}{T}\sum_{k=1}^{n}g_k\frac{dC_k}{dt} \qquad (6)$$

Теперь воспользуемся уравнениями баланса внутренней энергии и компонентов

$$\rho\frac{du}{dt}=-\nabla\cdot\mathbf{J}_T+\sum_{k=1}^{n}\mathbf{F}_k\cdot\mathbf{J}_k+\boldsymbol{\sigma}\cdot\cdot\nabla\mathbf{v}$$

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

$$\rho\frac{ds}{dt}=\frac{1}{T}\left\{\underline{-\nabla\cdot\mathbf{J}_T}+\underline{\sum_{k=1}^{n}\mathbf{F}_k\cdot\mathbf{J}_k}+\underline{\boldsymbol{\sigma}\cdot\cdot\nabla\mathbf{v}}\underline{-\sigma_{ij}^e\frac{d\varepsilon_{ij}}{dt}}\underline{-\sum_{k=1}^{n}g_k(\sigma_k-\nabla\cdot\mathbf{J}_k)}\right\} \qquad (7)$$

Одинаковым образом подчеркнутые слагаемые рассматриваем отдельно

Используем преобразования :

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

Аналогично: $\qquad g_k\frac{\nabla\cdot\mathbf{J}_k}{T}=\nabla\cdot\left(\frac{g_k\mathbf{J}_k}{T}\right)-\mathbf{J}_k\nabla\left(\frac{g_k}{T}\right) \qquad (8)$

$$\sum_{k=1}^{n}g_k\sigma_k=\sum_{k=1}^{n}g_k\left[\sum_{i=1}^{r}(\nu_{ki}m_k\omega_i)\right]=\sum_{i=1}^{r}\omega_i\left[\sum_{k=1}^{n}(\nu_{ki}m_k g_k)\right]=-\sum_{i=1}^{r}\omega_i A_i \qquad (9)$$

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

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

$\mathbf{J}_s=\frac{\mathbf{J}_T-g_k\mathbf{J}_k}{T} \qquad$ поток энтропии

Используем разложение тензоров:

$$\boldsymbol{\sigma}=-p\boldsymbol{\delta}+\mathbf{S}$$

$$\boldsymbol{\sigma}^e=-p^e\boldsymbol{\delta}+\mathbf{S}^e \qquad (10)$$

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

Тензор градиента скорости

$$\nabla\mathbf{v}=\begin{Vmatrix}\frac{\partial V_1}{\partial x_1} & \frac{\partial V_1}{\partial x_2} & \frac{\partial V_1}{\partial x_3}\\ \frac{\partial V_2}{\partial x_1} & \frac{\partial V_2}{\partial x_2} & \frac{\partial V_2}{\partial x_3}\\ \frac{\partial V_3}{\partial x_1} & \frac{\partial V_3}{\partial x_2} & \frac{\partial V_3}{\partial x_3}\end{Vmatrix}=\begin{Vmatrix}\frac{\partial V_i}{\partial x_j}\end{Vmatrix}=$$

$$=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial V_i}{\partial x_j}+\frac{\partial V_j}{\partial x_i}\right)+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial V_i}{\partial x_j}-\frac{\partial V_j}{\partial x_i}\right)=\dot{\varepsilon}_{ij}+\dot{\varphi}_{ij} \qquad (11)$$

Компоненты тензора скоростей малых деформаций

Компоненты тензора скоростей поворота (Л.4)

Кроме того

$$\boldsymbol{\delta}\cdot\cdot\nabla\mathbf{v}=\delta_{ij}\frac{\partial V_i}{\partial x_j}=\frac{\partial V_1}{\partial x_1}+\frac{\partial V_2}{\partial x_2}+\frac{\partial V_3}{\partial x_3}=\nabla\cdot\mathbf{v} \qquad (12)$$

Для малых деформаций

$$\varepsilon_{kk}=\varepsilon_{11}+\varepsilon_{22}+\varepsilon_{33}=\frac{\partial u_1}{\partial x_1}+\frac{\partial u_2}{\partial x_2}+\frac{\partial u_3}{\partial x_3}=\nabla\cdot u$$

$$\frac{d\varepsilon_{kk}}{dt}=\frac{d}{dt}\left[\frac{\partial u_1}{\partial x_1}+\frac{\partial u_2}{\partial x_2}+\frac{\partial u_3}{\partial x_3}\right]=\nabla\cdot\mathbf{v} \quad \Rightarrow$$

$$\frac{1}{T}\left[\boldsymbol{\sigma}\cdot\cdot\nabla\mathbf{v}-\sigma^e_{ij}\frac{d\varepsilon_{ij}}{dt}\right]=\frac{1}{T}\left[-p\nabla\cdot\mathbf{v}+S_{ij}\left(\dot{\varepsilon}_{ij}+\dot{\varphi}_{ij}\right)+p^e\frac{d}{dt}\left(\varepsilon_{kk}\right)-S^e_{ij}\frac{d\varepsilon_{ij}}{dt}\right]=$$

$$=\frac{1}{T}\left[-\left(p-p^e\right)\nabla\cdot\mathbf{v}+\left(S_{ij}-S^e_{ij}\right)\dot{\varepsilon}_{ij}+S_{ij}\dot{\varphi}_{ij}\right]=\frac{1}{T}\left[-p^V\nabla\cdot\mathbf{v}+S^V_{ij}\dot{\varepsilon}_{ij}+S_{ij}\dot{\varphi}_{ij}\right] \qquad (13)$$

$$p^V=p-p^e,$$

$$\mathbf{S}^V=\mathbf{S}-\mathbf{S}^e$$

$$S_{ij}=S^s_{ij}+S^a_{ij} \qquad (14)$$

$$\Rightarrow \quad S_{ij}\dot{\omega}_{ij}\equiv S^a_{ij}\dot{\omega}_{ij}$$

$$\boldsymbol{\omega}=\frac{1}{2}rot\,\mathbf{v} \qquad \boldsymbol{\varphi}=\frac{1}{2}rot\,\mathbf{u} \qquad (Л.4)$$

$$\boldsymbol{\omega}=\dot{\boldsymbol{\varphi}}$$

Произведение симметричного и антисимметричного тензоров:

$$S^s_{ij}\dot{\omega}_{ij}=\frac{1}{4}\left(S_{ij}+S_{ji}\right)\left(\frac{\partial V_i}{\partial x_j}-\frac{\partial V_j}{\partial x_i}\right)=\begin{Vmatrix}S^s_{11} & S^s_{12} & S^s_{13}\\ S^s_{12} & S^s_{22} & S^s_{23}\\ S^s_{13} & S^s_{23} & S^s_{33}\end{Vmatrix}\begin{Vmatrix}0 & -\omega^a_3 & \omega^a_2\\ \omega^a_3 & 0 & -\omega^a_1\\ -\omega^a_2 & \omega^a_1 & 0\end{Vmatrix}= \qquad (14)$$

$$=-S^s_{12}\omega^a_3+S^s_{13}\omega^a_2+S^s_{12}\omega^a_3-S^s_{23}\omega^a_1-S^s_{13}\omega^a_2+S^s_{23}\omega^a_1=0$$

Итак, имеются аксиальные векторы

$$S^a=\left(S^a_1,S^a_2,S^a_3\right)$$

$$\varphi^a=\left(\varphi^a_1,\varphi^a_2,\varphi^a_3\right)$$

$$\omega^a=\left(\omega^a_1,\omega^a_2,\omega^a_3\right)$$

Собираем все части:

$$\rho\frac{ds}{dt}+\nabla\cdot\mathbf{J}_s=\sigma_s$$

$$\mathbf{J}_s=\frac{\mathbf{J}_T-\sum_{k=1}^{n}g_k\mathbf{J}_k}{T} \qquad (15)$$

$$\sigma_s=\frac{1}{T}\left\{\sum_{i=1}^{r}A_i\varphi_i-\mathbf{J}_T\cdot\frac{\nabla T}{T}-\sum_{k=1}^{n}\mathbf{J}_k\cdot\left[\mathbf{F}_k-T\nabla\left(\frac{g_k}{T}\right)\right]\right\}+$$

$$+\frac{1}{T}\left[-p^V\nabla\cdot\mathbf{v}+S^V_{ij}\dot{\varepsilon}_{ij}+S^a_{ij}\omega_{ij}\right]\geq 0 \qquad (16)$$

Все преобразования, проделанные выше, имеют место для малых деформаций

$$\sigma_s=\frac{1}{T}\left[\sum_{i=1}^{r}\varphi_iA_i+\mathbf{J}_T\cdot\mathbf{X}_T+\sum_{k=1}^{n}\mathbf{J}_k\cdot\mathbf{X}_k+p^i\cdot X_h+S^s\cdot\cdot\mathbf{X}_t+\mathbf{S}^a\cdot\mathbf{X}_a\right]\geq 0 \qquad (17)$$

$A_j=-\sum_{i=1}^{n}g_im_i\nu_{ij},\ X_h=-\nabla\cdot\mathbf{v}$ скалярные термодинамические силы

$-\frac{\nabla T}{T},-\mathbf{F}_k+T\nabla\left(\frac{g_k}{T}\right)$ векторные силы $\qquad \mathbf{X}^a=\omega^a, \quad X_t=\dot{\varepsilon}$

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

$$\sigma_s = \sigma_s^{(s)} + \sigma_s^{(V)} + \sigma_s^{(a)} + \sigma_s^{(t)} \geq 0 \qquad (18)$$

Л.1: Чтобы удовлетворить этому условию, нам достаточно принять линейную связь между потоками и вызывающими их силами, т.е. принять теорию Онзагера

В частности, в рамках линейной теории Онзагера получается ряд соотношений:

(19) $$\sigma_s = \frac{1}{T}\sum_{j=1}^{r} A_j \varphi_j \geq 0: \quad \varphi_j = \sum_{i=1}^{r} l_{ji} A_i, \quad \sigma_s = \frac{1}{T}\sum_{j=1}^{r}\sum_{i=1}^{r} l_{ji} A_j A_i \geq 0$$

(20) $$\sigma_s = -\mathbf{J}_T \frac{\nabla T}{T^2}, \quad \mathbf{J}_T = -\lambda \nabla T, \;\; \lambda > 0 \quad \sigma_s = \lambda \left(\frac{\nabla T}{T}\right)^2 > 0$$

(21) $$\sigma_s = -\frac{1}{T} p^V \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad p^V = -\eta_V \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad \eta_V > 0 \quad \sigma_s = \eta_V \frac{(\nabla \cdot \mathbf{v})^2}{T} \geq 0$$

Рассмотрим некоторые примеры подробно

Разбиение на потоки и силы неоднозначно.

ПРИМЕРЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭНТРОПИИ

Химические реакции в гомогенной однородной среде

Пусть гомогенная система состоит из n веществ, которые распределены в системе однородно.

В этом случае мы можем ввести концентрации различного вида.

Пусть общее число частиц в системе: $$N = \sum_{i=1}^{n} N_i \qquad (22)$$

Под числами частиц можно понимать число молей частиц данного сорта. Тогда величины

$$y_i = \frac{N_i}{N} \qquad (23)$$

будут относительными мольными концентрациями веществ

$$\sum_{i=1}^{n} y_i = 1 \qquad (24)$$

Выше мы ввели массовые концентрации C_k. Между двумя типами концентраций легко установить связь. По определению:

$$N_k = \frac{M_k}{m_k} \qquad (25)$$

$$y_i = \frac{N_i}{N} = \frac{M_i/m_i}{\sum_{k=1}^{n} M_k/m_k} \qquad (26)$$

МАСА ЧАСТИЦЫ

Разделим числитель и знаменатель этого равенства на сумму всех масс $\sum_{j=1}^{n} M_j$

Находим: $$y_i = \frac{C_i/m_i}{\sum_{k=1}^{n} C_k/m_k} \qquad (27)$$

Вместо числа частиц (молей) можно использовать число частиц в единице объема

$$n_k = \frac{\rho_k}{m_k} = \frac{\rho C_k}{m_k} \qquad (28)$$

МОЛЯРНАЯ МАСА

Определение относительных мольных концентраций остается тем же

Определим стехиометрические коэффициенты:

Уравнение реакции $$\nu_A A + \nu_B B = \nu_C C \qquad (29)$$

ν_{ij} стехиометрический коэффициент компонента (вещества) i в реакции j

Изменение числа частиц сорта *i* в реакции *j* $$d_j n_i = \nu_{ij} \varphi_j dt, \quad [\varphi_j] = \text{Моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с}) \qquad (30)$$

и $$\varphi_j = \frac{1}{\nu_{1j}} \frac{d_j n_1}{dt} = \frac{1}{\nu_{2j}} \frac{d_j n_2}{dt} = \ldots = \frac{1}{\nu_{ij}} \frac{d_j n_i}{dt} = \frac{d\xi_j}{dt} \qquad (31)$$

ξ_j координата или путь реакции; имеет одно и то же значение для всех веществ, участвующих в реакциях. Еще одно название - степень полноты реакции

$$d\xi_j = \frac{d_j n_i}{\nu_{ij}} \quad \text{для любого i} \qquad (32)$$

Вместе с другими термодинамическими переменными, например, с давлением и температурой, ξ_j является нормальной термодинамической переменной состояния

Полагая, что в начальный момент времени концентрации реагентов взяты в стехиометрическом соотношении, найдем, что координата реакции меняется в пределах от нуля до единицы:

$$0 \leq \xi \leq 1$$

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

$$dn_i = \sum_{j=1}^{r} d_j n_i = \sum_{j=1}^{r} \nu_{ij}\varphi_j dt = \sum_{j=1}^{r} \nu_{ij} d\xi_j \qquad (33)$$

Нет обмена энергией; не меняется объем

Из (21) $\rho\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T}\cancel{\rho\frac{du}{dt}} + \frac{p}{T}\cancel{\rho\frac{dy}{dt}} - \sum_{(i)}\frac{b_i}{T}\cancel{\rho\frac{dZ_i}{dt}} = -\sum_{(i)}\frac{g_i}{T}\rho\frac{dC_i}{dt}$

Из (28): $\boxed{n_i = \frac{\rho_i}{m_i} = \frac{\rho C_i}{m_i}} \Longrightarrow C_i = \frac{n_i m_i}{\rho}$

$$\Longrightarrow \rho\frac{ds}{dt} = -\frac{1}{T}\sum_{i=1}^{n} g_i m_i \sum_{j=1}^{r}\nu_{ij}\frac{d\xi_j}{dt} = \frac{1}{T}\sum_{j=1}^{r} A_j\frac{d\xi_j}{dt} = \frac{1}{T}\sum_{j=1}^{r} A_j\varphi_j \qquad (34)$$

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

Производство энтропии, связанное только с химическими реакциями:

$$\boxed{\sigma_s = \frac{1}{T}\sum_{j=1}^{r} A_j\varphi_j \ge 0} \qquad (35)$$

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

Теория Онзагера:
$$\varphi_j = \sum_{i=1}^{r} l_{ji} A_i, \quad j = 1,2,\ldots,r \qquad (36)$$

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

$$\varphi_j = l_j A_j, \quad l_j > 0 \qquad (37)$$

Требования второго закона термодинамики накладывают определенные ограничения

Пример 1. $X + Y = 2Z$, *закрытая система*

$$d\xi_j = \frac{d_j n_i}{\nu_{ij}} \qquad (37)$$

$$\frac{dn_X}{-1} = \frac{dn_Y}{-1} = \frac{dn_Z}{2} = d\xi \qquad (38)$$

$$A = -[m_X \nu_X g_X + m_Y \nu_Y g_Y + m_Z \nu_Z g_Z] = m_X g_X + m_Y g_Y - 2m_Z g_Z \qquad (39)$$

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

$$ds_i = \sigma_s dt = \frac{1}{T}[m_X g_X + m_Y g_Y - 2m_Z g_Z]d\xi \ge 0 \qquad (40)$$

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

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

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

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

$$\begin{cases} \varphi_1 = l_{11}A_1 + l_{12}A_2; \\ \varphi_2 = l_{21}A_1 + l_{22}A_2 \end{cases} \qquad (41)$$

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

$$l_{12} = l_{21}; \quad l_{11} \ge 0; \; l_{22} \ge 0; \; l_{11}l_{22} - l_{12}^2 \ge 0 \qquad (42)$$

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

$$\sigma_s = l_{11}A_1^2 + 2l_{12}A_1A_2 + l_{22}A_2^2 \ge 0 \qquad (43)$$

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

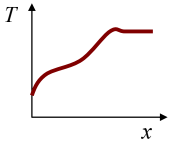
$$\begin{cases} \sigma_s^{(1)} = \varphi_1 A_1 = l_{11}A_1^2 \ge 0, \\ \sigma_s^{(2)} = \varphi_2 A_2 = l_{22}A_2^2 \ge 0 \end{cases} \qquad (44)$$

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

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

Пример 3

Пусть в твердом теле ***имеется градиент температуры***



$$\boxed{du = Tds - pd\gamma} \Longrightarrow ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T}d\gamma \qquad (1)$$

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

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

$$\rho\frac{du}{dt} = -\nabla\cdot\mathbf{J}_T = -\frac{\partial}{\partial x}\mathbf{J}_T \qquad (3)$$

подставим его в (2)

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

Тождественные преобразования

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

$$\Longrightarrow \quad \left\{\begin{array}{l} \rho\dfrac{ds}{dt} = -\dfrac{\partial}{\partial x}\dfrac{\mathbf{J}_T}{T} - \mathbf{J}_T\dfrac{1}{T^2}\dfrac{\partial T}{\partial x} \qquad (5) \\[2ex] \rho\dfrac{ds}{dt} = -\nabla\cdot\mathbf{J}_s + \sigma_s \end{array}\right.$$

Сравниваем эти два уравнения

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

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

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

$$\Longrightarrow \quad (6) \quad \boxed{\sigma_s = \frac{\lambda}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2 > 0} \qquad \boxed{\sigma_s = \lambda\left(\frac{\nabla T}{T}\right)^2 > 0}$$

Производство энтропии для процесса теплопроводности

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

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

уравнение баланса внутренней энергии такой системы;

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

$$p = p^e + \cancel{p^V} \qquad (3)$$

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

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

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

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

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

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

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

Проделывая 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***:

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

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

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