

ЭВОЛЮЦИЯ ЭНТРОПИИ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМАХ

Б. Х. ДРАГАНОВ, доктор технических наук
А. В. МИЩЕНКО, кандидат технических наук
Е. В. ШЕЛИМАНОВА, кандидат технических наук
e-mail: nni.elektrik@gmail.com

Аннотация. Приведены основы метода анализа неравновесных многокомпонентных систем на базе положений Онзагера, в том числе феноменологического подхода: соотношения симметрии, принципа взаимности. Даны сведения о химическом потенциале Гиббса для смеси. Рассмотрен вопрос о производстве энтропии для нестационарных и неравновесных систем. Выполнен анализ эволюции энтропии и условия тождества Гиббса, касающегося её производства.

Ключевые слова: неравновесная система, многокомпонентная среда, соотношение Онзагера, химический потенциал Гиббса, принцип взаимности Онзагера-Казимира, соотношение симметрии, эволюция производства энтропии

Метод классической термодинамики позволяет исследовать основные закономерности квазистатических процессов, не вскрывая их молекулярного механизма. Работы Онзагера и Пригожина [1, 2] заложили основы аналогичного метода для исследования необратимых процессов, представляющих особый интерес для современной техники. Этот метод достаточно успешно применяется для изучения явлений переноса, химической кинетики и ряда других процессов.

Цель исследования – разработать метод определения степени неравновесности многокомпонентных нестационарных систем на основе эволюции производства энтропии.

Материалы и методика исследований. В линейной неравновесной термодинамике в качестве определяющих соотношений, которые дополняют систему гидродинамических уравнений сохранения, применяются феноменологические соотношения необратимых процессов (соотношения Онзагера) [1]

$$J_k = \sum_{j=1}^Q L_{kj} F_j, \quad (k=1, 2, \dots, Q) \quad (1)$$

где Q – число независимых физических процессов;

L_{kj} – матрица феноменологических (кинетических) коэффициентов, связывающая между собой потоки J_k и термодинамические силы X_j .

Первые соответствуют скоростям изменения экстенсивных величин (таких как масса, энергия), для которых существуют законы сохранения, или переносимых величин (таких как теплота), которые связаны с потоками в законах сохранения; вторые пропорциональны градиентам интенсивных параметров, отклоняющих термодинамическую систему от равновесия.

Потоки и термодинамические силы в (1) являются, в общем случае, тензорными величинами любого ранга. Как было упомянуто выше, в рамках феноменологической теории явный вид кинетических коэффициентов в (1) не расшифровывается, однако их физический смысл может быть выяснен в рамках молекулярно-кинетической теории. Число отличных от нуля кинетических коэффициентов в (1) ограничивается принципом Кюри [3], согласно которому, в силу свойств симметрии рассматриваемой материальной среды, компоненты (здесь составляющие векторов вдоль осей координат) потоков будут зависеть не от всех компонентов термодинамических сил.

Так, в частном случае изотропной системы (свойства которой в равновесном состоянии одинаковы во всех направлениях), процессы разной тензорной размерности не взаимодействуют друг с другом. Кроме того, при аксиоматическом подходе принимаются в качестве независимого постулата соотношения симметрии Онсагера-Казимира (принцип взаимности) позволяющие свести к минимуму число феноменологических коэффициентов в линейных соотношениях [4].

$$L_{kl}(B, \Omega) = \varepsilon_k \varepsilon_l L_{lk}(-B, -\Omega), \quad (2)$$

здесь B – магнитная индукция;

Ω – угловая скорость вращения системы;

$\varepsilon_k = 1$ для четных (энергия, концентрации) и $\varepsilon_k = -1$ для нечетных (плотность импульса) макроскопических параметров (четных или нечетных функций скоростей частиц). Для изотропной не вращающейся системы в отсутствии внешнего магнитного поля соотношения симметрии приобретают более простой вид:

$$L_{kl} = L_{lk}, \quad (3)$$

где L_{kl}, L_{lk} – скалярные величины.

Соотношения симметрии (2) могут считаться эмпирически устойчивой аксиомой, независимо от их доказательства в рамках статистической механики. Согласно Миллеру [5] и Мейсону [6], экспериментальное подтверждение принципа взаимности столь же убедительно, как и подтверждение 1, 2 и 3-го начал термодинамики. Это дает основание возвести постулат (1) в статусе парадигмы и использовать в качестве основы для описания широкого круга явлений.

Для определения потоков и сопряженных им термодинамических сил используется обычно конкретное представление скорости производства энтропии $\sigma_{(s)}$ внутри системы в рассматриваемом необратимом процессе в виде билинейной формы [3]

$$T\sigma_{(s)} = \sum_{k=1}^Q J_k F_k \geq 0 \quad (4)$$

причем, после того, как определены потоки J_k , сопряженные им силы X_k находятся однозначным образом, как коэффициенты перед соответствующими потоками в этом выражении.

Результаты исследований. Плотность удельной энтропии можно представить в виде уравнения эволюции энтропии:

$$\rho ds / dt = J_{(s)j,j} + \sigma_{(s)}, \quad (\sigma_{(s)} \geq 0), \quad (5)$$

в котором $J_{(s)j}$ – составляющие вектора субстанциональной плотности потока энтропии, причем дивергенция $J_{(s)j,j}$ описывает обратимый теплообмен между рассматриваемой системой и внешней средой, а неравенство $\sigma_{(s)} \geq 0$ соответствует второму закону термодинамики, который гласит, что энтропия замкнутой системы не может уменьшаться.

Принимая во внимание удельные числовые плотности на единицу объема молекулы вида α , удельной внутренней энергии смеси, а также соотношение внутренней энергии смеси, можно записать соотношение тождества Гиббса для движения центра масс физического элементарного объема:

$$TdS/dt = d\varepsilon / dt + p dv / dt - \sum_{\alpha=1}^N \mu_{\alpha} / dt \quad (6)$$

Здесь μ_{α} – химический потенциал компонента α , рассчитываемый на одну частицу веществ [6]:

$$\mu_{\alpha} = h_{\alpha} - TS_{\alpha} = \varepsilon_{\alpha} + \rho v_{\alpha} - TS_{\alpha}, \quad (7)$$

ε_{α} , v_{α} , h_{α} , ρ , S_{α} – соответственно, парциальная внутренняя энергия, парциальный объем, чистая плотность на единицу объема, плотность, парциальная энтропия компонента α .

Рассмотрим вопрос эволюции производства энтропии в неравновесных системах.

Полное производство энтропии

$$P = \int_v \sigma dV$$

где σ – удельное производство энтропии. Начнем с некоторых общих свойств полного производства энтропии P . Прежде всего, рассмотрим эволюцию δP , обусловленную малыми изменениями в силах δF_k и потоках δJ_k .

Так как $P = \int_v \sigma dV = \int_v \sum_k \frac{dF_k}{dt} J_k$, изменения P из-за малых изменений

dF_k и dJ_k можно записать как [6]

$$\frac{dP}{dt} = \int_v \left(\frac{\delta \sigma}{dt} \right) dV = \int_v \left(\sum_k \frac{dF_k}{dt} J_k \right) dV + \int_v \left(\sum_k F_k \frac{dJ_k}{dt} \right) dV \equiv \frac{d_F P}{dt} + \frac{d_J P}{dt}, \quad (8)$$

где $\frac{d_F P}{dt}$ – изменения, вызванные силами F_k , а $\frac{d_J P}{dt}$ – изменение под действием потоков J_k .

Теперь могут быть установлены два общих свойства [6]:

1. В линейном режиме

$$\frac{d_F P}{dt} = \frac{d_J P}{dt}. \quad (9)$$

2. Для независимых от времени граничных условий, даже вне линейного режима

$$\frac{d_F P}{dt} \leq 0 \quad (10)$$

(в стационарном состоянии $\frac{d_F P}{dt} = 0$).

Величина $d_F P$ не есть дифференциал функции состояния, и этим она отличается от термодинамических потенциалов, например, свободной энергии Гиббса G . Следовательно, тот факт, что $d_F P$ может только уменьшаться, не позволяет делать никаких выводов о том, как будет развиваться процесс.

Первое, из вышесформулированных свойств, следует из линейных соотношений $J_k = \sum_i L_{ki} G_i$ и соотношений взаимности Онсзгера $L_{ki} = L_{ik}$.

В линейном режиме

$$\frac{d_F P}{dt} = \frac{d_J P}{dt}, \quad (11)$$

в нелинейном режиме

$$\frac{d_F P}{dt} \leq 0. \quad (12)$$

Из приведенного выше в линейном режиме следует

$$\frac{dP}{dt} = 2 \frac{d_F P}{dt} \leq 0. \quad (13)$$

Соотношение (13) еще раз показывает, что отклонение полного производства энтропии P от стационарного значения, в соответствии с принципом минимума производства энтропии, монотонно уменьшается.

Из неравенства (13), которое является существенным критерием эволюции энтропии, вытекают два следствия. Во-первых, если изменения зависят от одной переменной, то $d_F P = dW$, где W характеризует так называемый кинетический потенциал. Во-вторых, независимо от времени, система не является стационарной, а осциллирует во времени. Отсюда следует заключение, что соотношения Онзагера не выполняются для состояний, далеких от равновесия.

Для неравновесного состояния термодинамические силы и соответствующие потоки энергии и вещества J_k не обращаются в нуль. Следовательно, как было указано, первая производная энтропии отлична от нуля, т.е. $\delta S \neq 0$. Вторая производная $\delta^2 S$ имеет определенный знак, потому что подынтегральное выражение, которое является второй производной энтропии, отрицательно:

$$\frac{1}{2} \delta^2 S < 0 \quad (14)$$

Принимая во внимание, что анализируются неравновесные процессы, можно написать:

$$\frac{d}{dt} \frac{\delta^2 S}{2} = \sum_k \delta F_k \delta J_k \quad (15)$$

Можно доказать, что неравновесное стационарное состояние устойчиво, если выполняется условие [4]

$$\frac{d}{dt} \frac{\delta^2 S}{2} = \sum_k \delta F_k \delta J_k > 0 \quad (16)$$

Условие $\sum_k \delta F_k \delta J_k < 0$ – является необходимым недостаточным условием неустойчивости системы.

По поводу зависимости тождества Гиббса для неравновесных процессов в непрерывной термодинамической системе, можно прийти к следующему заключению: согласно принципу квазилокального равновесия, являющемуся основным постулатом неравновесной термодинамики, всю систему можно разбить на достаточно малые микроскопические объекты, каждую из которых можно рассматривать как равновесную (точнее квазиравновесную) термодинамическую систему. В этом случае, связь между удельными характеристиками системы (удельная внутренняя энергия, удельная плотность, удельный объем, удельная концентрация) для отдельного компонента α гетерогенной среды ($\alpha=1,2,...N$), то в момент времени t система описывается удельной энтропией, для которой справедливо тождество Гиббса.

Следует отметить, что в рамках феноменологического подхода области применимости постулат о локальном термодинамическом равновесии применим, если процессы в системе исключают появления больших фрагментов составляющих переменных.

Обоснованность приложения феноменологического положений к анализу неравновесных процессов доказано экспериментально [5, 6].

Выводы

В многокомпонентной среде имеют место фазовые переходы в соответствии с закономерностью Гиббса.

Построена гидродинамическая модель молекулярного движения многокомпонентной схемы (с учетом химических реакций и полей внешних консервативных сил).

На основе феноменологического подхода (принципах Онзагера) построена модель динамики процессов в неравновесных процессах.

Показано, что критерием необратимости неравновесных систем является эволюция производства энтропии.

Список литературы

1. Onsager, L. Reciprocal relations in irreversible processes. Physical Review 37(4):405-426, January 1931.
2. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов / И. Пригожин. – М. : Изд-во иностр. лит-ры, 1960. – 160 с.
3. Пригожин И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кондепуди. – М. : Мир, 2002. – 464 с.
4. Де Грот С. Неравновесная термодинамика / С. Де Грот, П. Мазур. – М. : Мир, 1964. – 456 с.
5. Mason, E. A. (1974). The Onsager reciprocal relations. Experimental evidence // Fundamental of continuum thermodynamics. – London and Basingstoke: Mac Milan.
6. Miller, D. G. (1974). Onsager relations. Experimental evidence // Foundations of continuum thermodynamics. – London and Basingstoke: Mac Milan.

References

1. Onsager, L. (1931). Reciprocal relations in irreversible processes. Physical Review, 37 (4), 405–426.
2. Pryhozhyn, Y. (1960). Vvedeniye v termodynamiku neobratimyykh protsessov [Introduction to the thermodynamics of irreversible processes]. Moscow: Yzd-vo inostr. lit-ry, 160.
3. Pryhozhyn, Y., Kondepudy, D. (2002). Sovremennaya termodinamyka. Ot teplovykh dvigatelei do dissipativnykh struktur [Modern thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures]. Moscow: Mir, 464.
4. De Hrot, S., Mazur, P. (1964). Neravnovesnaya termodinamyka [Non-equilibrium thermodynamics]. Moscow: Myr, 456.
5. Mason, E. A. (1974). The Onsager reciprocal relations. Experimental evidence // Fundamental of continuum thermodynamics. London and Basingstoke: Mac Milan.
6. Miller, D. G. (1974). Onsager relations. Experimental evidence // In: Foundations of continuum thermodynamics. London and Basingstoke: Mac Milan.

ЕВОЛЮЦІЯ ЕНТРОПІЇ У БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ НЕРІВНОВАЖНИХ СИСТЕМАХ

**Б. Х. Драганов,
А. В. Міщенко,
О. В. Шеліманова**

Анотація. Наведено основи методу аналізу нерівноважних багатоконпонентних систем на базі положень Онзагера, в тому числі

феноменологічного підходу: співвідношення симетрії, принципу взаємності. Дано відомості про хімічний потенціал Гіббса для суміші. Розглянуто питання про виробництво ентропії для нестационарних і нерівноважних систем. Виконано аналіз еволюції ентропії і умови тотожності Гіббса, що стосується її виробництва.

Ключові слова: нерівноважна система, багатокomпонентне середовище, співвідношення Онзагера, хімічний потенціал Гіббса, принцип взаємності Онзагера-Казимира, співвідношення симетрії, еволюція виробництва ентропії

EVOLUTION OF ENTROPY IN MULTICOMPONENT NONEQUILIBRIUM SYSTEMS

B. Draganov,
A. Mishchenko,
E. Shelimanova

Abstract. These foundations analysis method of nonequilibrium multicomponent systems based on the provisions of the Onsager, including phenomenological approach: the ratio of symmetry, reciprocity. The information on the chemical potential of Gibbs for mix is given. The question of entropy production for non-stationary and non-equilibrium systems is consider. The evolution of entropy and Gibbs identity conditions relating to its production are made out.

Keywords: nonequilibrium systems, multicomponent medium, the Onsager's ratio, Gibbs' chemical potential, reciprocity of Onsager-Casimir, the ratio of symmetry, evolution of entropy production

УДК 631.3:621.1

ДОСЛІДЖЕННЯ КОЕФІЦІЄНТА ГІДРАВЛІЧНОГО ТЕРТЯ ПІД ЧАС РУХУ РІДИНИ В НАПІРНОМУ ТРУБОПРОВОДІ

В. Є. ВАСИЛЕНКОВ, кандидат технічних наук
О. В. НАЗЕМЦЕВ, студент магістратури
e-mail: wasil14@ukr.net

Анотація. Розглянуто теорію руху рідини, отримані фізичні фактори, що впливають на коефіцієнт гідравлічного тертя під час руху рідини в напірному трубопроводі, встановлення методів його визначення.

Ключові слова: рух рідини, втрати напору, тиск, напірний трубопровід, коефіцієнт Дарсі (коефіцієнт гідравлічного тертя)

В інженерній практиці під час руху рідини в трубах рішення багатьох задач зводиться до знаходження залежності, що визначає зміну