

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени Д.И.
Менделеева»

ЛЕКЦИЯ №2

Выполнил студент группы КС-36: Золотухин Андрей Александрович

Ссылка на репозиторий: <https://github.com/>

CorgiPuppy/

chem-tech-control-sys-labs

Москва
2025

Оглавление

Термодинамический анализ	1
Диссипативная функция многофазной гетерогенной среды	1

Термодинамический анализ

Диссипативная функция многофазной гетерогенной среды

Получу диссипативную функцию многофазной гетерогенной среды - *производство энтропии*, - которая играет важную роль в термодинамике необратимых процессов.

Пусть имеется объём V , где находятся две фазы с объёмами V_1 и V_2 . Пусть смесь в целом неравновесна. Но в каждой фазе в малом локальном объёме существует локальное термодинамическое равновесие; тогда для каждой из фаз (в малом локальном объёме) выполняется соотношение Гиббса:

$$\rho_i T_i \frac{d_i S_i}{dt} = \rho_i \frac{d_i u_i}{dt} - \frac{\alpha_i P_i}{\rho_i^0} \frac{d_i \rho_i}{dt} - \rho_i \mu_{ik} \frac{dC_{ik}}{dt},$$

где S_i - удельная энтропия i -фазы; μ_{ik} - химический потенциал k -ого компонента в i -фазе.

Энтропия всей системы имеет вид

$$\rho S = \rho_1 S_1 + \int_0^R \rho_2^0 f r S_2 dr.$$

Изменение энтропии всей системы во времени имеет вид:

$$\rho \frac{dS}{dt} = \rho_i \frac{d_i S_i}{dt} + \int_0^R \rho_2^0 f r \frac{d_2 S_2}{dt} dr + \int_0^R \rho_2^0 f \eta (S_2 - S_1) dr.$$

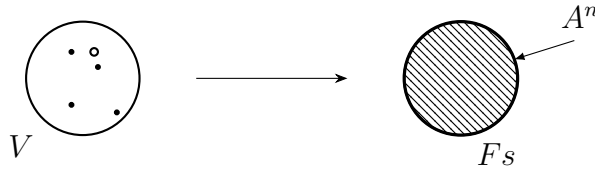
Подставим в данную формулу соотношения Гиббса для каждой из фаз, а в соответствующие соотношения Гиббса подставим уравнения изменения внутренних энергий и концентраций компонентов и, приведя подобные члены, получим

$$\rho \frac{dS}{dt} = \left\{ -\nabla \left(\frac{\vec{q}_1}{T_1} \right) + \nabla \left(\frac{\mu_{1k} \vec{J}_{1k}}{T_1} \right) \right\} + \left\{ \frac{1}{T_1} \tau_1^{kl} e_1^{kl} + \frac{\vec{q}_1}{T_1} \text{grad} T_1 + \vec{J}_{1k} \text{grad} \frac{\mu_{1k}}{T_1} + \int_0^R q_{12} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) dr + \right. \\ \left. \frac{1}{T_1} \int_0^R \rho_2^0 f r f_{12} (\vec{\nu}_1 - \vec{\nu}_2) dr + \int_0^R \rho_2^0 f \eta \left[\left(\frac{\mu_{1k}}{T_2} - \frac{\mu_{2k}}{T_2} \right) + i_1 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] dr \right\}.$$

Проинтегрирую полученное соотношение по объёму V , занимаемому смесью, используя *формулу Гаусса-Остроградского*:

$$\int_V \text{div} A dV = \int_{F_s} A^n dF_s,$$

где A - вектор; A^n - проекция вектора на нормаль к поверхности S .



Тогда получаю

$$\rho \frac{dS}{dt} = \int_V \rho \frac{dS}{dt} dV = \left\{ \int_{F_s} -q_1^n dF_s + \int_{F_s} \frac{\mu_{1k}}{T_1} J_{1k}^n dF_s \right\} + \int_V \left\{ \frac{1}{T_1} \tau_1^{kl} e_1^{kl} + \frac{\vec{q}_1}{T_1} \text{grad} T_1 + \vec{J}_{1k} \text{grad} \frac{\mu_{1k}}{T_1} + \right. \\ \left. \int_0^R q_{12} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) dr + \frac{1}{T_1} \int_0^R \rho_2^0 f r f_{12} (\vec{\nu}_1 - \vec{\nu}_2) dr + \int_0^R \rho_2^0 f \eta \left[\left(\frac{\mu_{1k}}{T_2} - \frac{\mu_{2k}}{T_2} \right) + i_1 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] dr \right\} dV.$$

Таким образом, изменение энтропии можно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$\rho \frac{dS}{dt} = \rho \frac{dS^{(l)}}{dt} + \rho \frac{dS^{(i)}}{dt}, \quad (1)$$

где $\rho \frac{dS^{(l)}}{dt} = -q_1^n dFs + \int_{Fs} \frac{\mu_{1k}}{T_1} J_{1k}^n dFs$ отражает изменение энтропии смеси за счёт обмена энергией и массой с окружающей средой. *1-ое слагаемое* характеризует изменение энтропии за счёт обмена энергией (q_1^n - поток тепла через поверхность), *2-ое слагаемое* - за счёт обмена массой с окружающей средой (J_{1k}^n - поток массы через поверхность).

2-ое слагаемое $\rho \frac{dS^{(i)}}{dt} = \sigma$ определяет приращение энтропии смеси за счёт внутренних необратимых процессов и представляет собой произведение термодинамически́й поток на термодинамические движущие силы.

Второй член, связанный с необратимостью процессов, называется *производством энтропии* σ и представляет собой диссипативную функцию, причём $\sigma \geq 0$.

Производство энтропии можно представить в виде

$$\sigma = \sum_i J_i X_i,$$

где J_i , X_i - термодинамические потоки и движущие силы необратимых процессов.

В состоянии равновесия для всех необратимых процессов, происходящих в гетерогенных полидисперсных средах,

$$J_i = 0, \quad X_i = 0.$$

Поэтому естественно предположить, что по крайней мере для состояния вблизи равновесия между потоками и движущими силами существуют линейные однородные соотношения в виде

$$J_i = L_i X_i.$$

Таблица потоков и соответствующих им движущих сил

Потоки (<u>следствия</u>)	Силы (<u>причины</u>)
ТЕНЗОРЫ	
τ_1^{kl} - поток вязких напряжений	e_1^{kl} - тензор скоростей деформаций
ВЕКТОРЫ	
$\vec{f}_{12} = L(\vec{\nu}_1 - \vec{\nu}_2) = \mu 3\pi d(\vec{\nu}_1 - \vec{\nu}_2)$ (<i>связь - з. Стокса</i>) - поток силы взаимодействия между несущей фазой и включением; μ - вязкость, $3\pi d$ - размер частицы	$(\vec{\nu}_1 - \vec{\nu}_2)$ - движущая сила взаимодействия между потоком и включением
$\vec{q}_1 = \lambda grad T_1$ (<i>связь - з. Фурье</i>) - поток тепла внутри несущей фазы; λ - коэффициент теплопередачи	$grad T_1 = \begin{pmatrix} \frac{\partial T_1}{\partial x} \\ \frac{\partial T_1}{\partial y} \\ \frac{\partial T_1}{\partial z} \end{pmatrix}$ - движущая сила теплопереноса
$\vec{J}_{1k} = D grad(\frac{\mu_{1k}}{T_1}) = D grad C_1$ (<i>связь - з. Фика</i>) - поток массы в сплошной фазе	$grad(\frac{\mu_{1k}}{T_1}) = grad C_{1k} = \begin{pmatrix} \frac{\partial C_{1k}}{\partial x} \\ \frac{\partial C_{1k}}{\partial y} \\ \frac{\partial C_{1k}}{\partial z} \end{pmatrix}$ - движущая сила массопереноса с сплошной среде
СКАЛЯРЫ	
$q_{12} = \beta_{12} 4\pi d^2 (T_1 - T_2)$ (<i>связь - ур. теплопередачи</i>) - поток тепла между несущей фазой и включением; β_{12} - коэффициент теплопередачи, $4\pi d^2$ - поверхность частицы	$(T_1 - T_2)$ - движущая сила теплопереноса между несущей фазой и включением