

## 4 Элементы неравновесной термодинамики

### 4.1 Методы неравновесной термодинамики

Классическая термодинамика занимается системами, находящимися в состоянии равновесия. Термодинамические процессы рассматриваются как очень медленные изменения, при которых тела проходят через последовательность равновесных состояний. Для необратимого процесса, такого, например, как выравнивание значительного температурного перепада в твердом теле, классическая термодинамика позволяет рассчитать изменение энтропии между начальным и конечным состояниями, но ничего не говорит ни о скорости временного изменения, ни о пространственном распределении температуры в промежуточные моменты времени. В равновесной термодинамике оперируют с величинами, отнесенными к системе в целом, например с температурой тела, хотя в реальных объектах пространственное изменение температуры может быть очень сильным (см. Рис. 4.1).

Предметом теплообмена как научной дисциплины является анализ существенно неравновесных процессов, с сильной пространственной неоднородностью температуры (и концентрации) и в условиях быстрой временной эволюции. Принципы детального анализа таких реальных систем формулируются в рамках *неравновесной термодинамики*. Далее на простом примере *теплопроводности в твердом теле* кратко представлены основные этапы работы методами неравновесной термодинамики.

#### ***Разбиение системы на дифференциально малые материальные объемы (контрольные объемы)***

Первым шагом при детальном анализе реальных, неравновесных процессов является разбиение системы на дифференциально малые материальные объемы, в пределах каждого из которых параметры состояния можно с хорошей точностью считать равномерно распределенными. Изменения параметров при переходе к соседним элементам предполагаются небольшими.

Экстенсивные (т.е. пропорциональные массе) величины, такие как энергия, относят к единице массы и делают их, таким образом, интенсивными величинами. Привязывая параметры состояния к координатам центров контрольных объемов, приходят к понятию полей физических величин, например, температуры, удельной внутренней энергии  $u$ , Дж/кг, удельной энтропии  $s$ , Дж/(кг К):  $T = T(x, y, z, \tau)$ ,  $u = u(x, y, z, \tau)$ ,  $s = s(x, y, z, \tau)$ .

**Применение к малым контрольным объемам соотношений равновесной термодинамики.**

Вместо равновесия системы в целом, принимают предположение о *локальном* равновесии для очень малых подобластей – контрольных объемов. Основанием для такого предположения служит быстрое уменьшение времени релаксации (времени установления равновесия) с уменьшением размеров объекта. Благодаря этому, для *локальных* значений термодинамических параметров становится возможным применение известных соотношений равновесной термодинамики. Например, для малой окрестности какой-либо точки может быть записано обобщенное выражение первого и второго начала термодинамики (уравнение Гиббса):

$$T \cdot ds = du + p \cdot d\left(\frac{1}{\rho}\right) - \sum_{i=1}^2 \mu_i c_i, \quad (4.1)$$

где  $s$ ,  $u$ ,  $\mu_i$  – локальные удельные энтропия, внутренняя энергия, химические потенциалы компонентов двухкомпонентной смеси,  $\rho$  – плотность вещества. Если последнюю можно принять постоянной величиной и считать среду однокомпонентной, как в нашем примере с теплопроводностью в твердом теле, то уравнение Гиббса запишется в следующей форме:

$$T \cdot ds = du. \quad (4.2)$$

Это соотношение позволяет вычислить изменение энтропии, если произошло некоторое изменение внутренней энергии при условии постоянства объема (постоянной плотности):

$$ds = \frac{du}{T}. \quad (4.3)$$

**Составление уравнений сохранения.**

Запишем уравнение сохранения внутренней энергии и, кроме того, привлечем для анализа *уравнение сохранения энтропии*. Следует ожидать, что в уравнении для энтропии появится источниковый член производства энтропии, поскольку последняя должна возрастать в необратимых процессах теплопроводности. Позднее мы увидим, какие важные выводы можно сделать из анализа выражения для производства энтропии.

Согласно закону сохранения энергии, для изохорного процесса ( $\rho = \text{const}$ ) изменение внутренней энергии равно количеству подведенной теплоты  $dQ$ , Дж:

$$du(\rho dV) = dQ. \quad (4.4)$$

С учетом (4.3) изменение энтропии составит при этом:

$$ds(\rho dV) = \frac{1}{T} dQ . \quad (4.5)$$

Величина  $dQ$  может быть выражена через дивергенцию плотности теплового потока ([Chapt 1 Transport Laws.pdf](#)):

$$dQ = -\text{div}(\mathbf{q}) dV d\tau . \quad (4.6)$$

Уравнения для внутренней энергии (4.4) и энтропии (4.5) необходимо теперь представить в форме обобщенного уравнения сохранения ([Chapt 2 ConservationLaws.pdf](#)):

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} = -\text{div}(\mathbf{\Phi}) + \gamma .$$

Снабдим мнемоническими индексами “ $u$ ” и “ $s$ ” соответственно величины в уравнении энергии и в уравнении для энтропии. Тогда  $\phi_u = \rho u$ ,  $\phi_s = \rho s$ . Напомним, что в качестве примера рассматривается задача теплопроводности в недеформируемом твердом теле, т.е. плотность  $\rho$  считается постоянной и конвективный перенос через границы контрольного объема принимается равным нулю. Поэтому в качестве  $\mathbf{\Phi}_u$  и  $\mathbf{\Phi}_s$  под знаком дивергенции фигурируют соответственно плотность кондуктивного потока энергии и плотность кондуктивного потока энтропии. Мощность внутреннего источника энергии  $\gamma_u$  принимается равной нулю при постановке задачи, а скорость производства энтропии  $\gamma_s$  должна быть определена при дальнейшем анализе.

Отнесем все изменения к единице объема и единице времени, т.е. поделим левые и правые части уравнений (4.4) и (4.5) на  $(dV d\tau)$ , и учтем выражение (4.6) для подвода тепла. Результат будет следующим:

$$\rho \frac{\partial u}{\partial \tau} = -\text{div}(\mathbf{q}) . \quad (4.7)$$

$$\rho \frac{\partial s}{\partial \tau} = \frac{1}{T} (-\text{div}(\mathbf{q})) . \quad (4.8)$$

### **Определение величины производства энтропии в неравновесных процессах**

Уравнение для энергии (4.7) уже записано в нужной дивергентной форме. Внутренние источники энергии отсутствуют,  $\gamma_u = 0$ , как и предполагалось при постановке задачи. Кондуктивный поток внутренней энергии – это плотность теплового потока,  $\mathbf{\Phi}_u = \mathbf{q}$ .

Уравнение для энтропии (4.8) нуждается в дополнительных преобразованиях, с тем чтобы в правой части выделить оператор

дивергенции от *плотности потока энтропии*. Воспользуемся для этого следующим соотношением, построенным по правилам дифференцирования произведения двух функций:

$$\operatorname{div}\left(\frac{\mathbf{q}}{T}\right) = \frac{1}{T} \operatorname{div}(\mathbf{q}) + \mathbf{q} \cdot \operatorname{grad}\left(\frac{1}{T}\right)$$

или

$$\frac{1}{T} \operatorname{div}(\mathbf{q}) = \operatorname{div}\left(\frac{\mathbf{q}}{T}\right) - \mathbf{q} \cdot \operatorname{grad}\left(\frac{1}{T}\right).$$

После подстановки последнего выражения в уравнение для энтропии (4.8) получим:

$$\rho \frac{\partial s}{\partial \tau} = -\operatorname{div}\left(\frac{\mathbf{q}}{T}\right) + \mathbf{q} \cdot \operatorname{grad}\left(\frac{1}{T}\right). \quad (4.9)$$

Сопоставляя правые части этого уравнения и обобщенной формы уравнения переноса для энтропии

$$\rho \frac{\partial s}{\partial \tau} = -\operatorname{div}(\Phi_s) + \gamma_s,$$

получают соотношения для плотности кондуктивного потока энтропии

$$\Phi_s = \frac{\mathbf{q}}{T}$$

и скорости производства энтропии в необратимом процессе теплопроводности

$$\gamma_s = \mathbf{q} \cdot \operatorname{grad}\left(\frac{1}{T}\right),$$

или

$$\gamma_s = \mathbf{q} \cdot \left(-\frac{1}{T^2} \operatorname{grad}(T)\right). \quad (4.10)$$

Это основной результат анализа. Величина  $\gamma_s$  всегда положительна, так как вычисляется скалярное произведение векторов, направленных в одну сторону. Наличие положительного источников члена в уравнении сохранения для энтропии является математическим выражением необратимости процесса теплопроводности.

**Представление производства энтропии как произведения обобщенных потоков и обобщенных термодинамических сил**

В неравновесной термодинамике соотношение (4.10) интерпретируют следующим образом: *производство энтропии равно произведению потока на термодинамическую движущую силу*. В нашем примере с теплопроводностью, производство энтропии пропорционально произведению плотности теплового потока на градиент температуры.

Подобные же соотношения получаются для процессов диффузии, где в качестве потока выступает плотность потока массы компонента смеси, а движущей силы – градиент концентрации, или для процессов вязкого трения, где поток есть плотность потока импульса, а движущая сила – скорость угловых деформаций в жидкости.

В *обобщенном виде* выражение для скорости производства энтропии записывают в виде:

$$\gamma_s = \sum J_i X_i, \quad (4.11)$$

где  $J$  – потоки, а  $X$  – термодинамические силы. В нашем примере:

$$J = [q_x, q_y, q_z]; \quad X = \left[ -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x}, -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial y}, -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial z} \right];$$

$$\gamma_s = q_x \left( -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + q_y \left( -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + q_z \left( -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial z} \right).$$

**Представление обобщенных потоков как функций от обобщенных термодинамических сил**

Обобщая имеющиеся экспериментальные факты, неравновесная термодинамика утверждает, что *потоки являются функциями от обобщенных термодинамических сил*. В задаче о теплопроводности в *изотропных* телах это означает:

$$q_x = f \left( -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} \right); \quad q_y = f \left( -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial y} \right); \quad q_z = f \left( -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial z} \right).$$

Вид функции  $f$  заранее неизвестен. Однако предполагается, что она будет применяться вблизи термодинамического равновесия, т.е. при небольших значениях аргумента – термодинамической силы. Поэтому возможно разложение  $f$  в ряд:

$$\begin{aligned}
 q_x &= \underbrace{f(0)}_{\text{Главный член ряда}} + \underbrace{\left. \frac{\partial f}{\partial X_x} \right|_{X_x=0}}_{\text{Линейный член ряда}} X_x + \underbrace{O(X_x^2)}_{\text{Порядок ошибки}} \cong \\
 &\cong - \underbrace{\left[ \left. \frac{\partial f}{\partial X_x} \right|_{X_x=0} \frac{1}{T^2} \right]}_{\text{Коефф. теплопроводности}} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \cong \underbrace{-\lambda}_{\text{Закон Фурье}} \frac{\partial T}{\partial x} .
 \end{aligned}
 \tag{4.12}$$

Главный член разложения  $f(0)$  принят равным нулю, поскольку тепловой поток обращается в ноль вместе с градиентом температуры. При разложении ограничиваются линейной частью, пренебрегая членами более высокого порядка малости.

Величину в прямых скобках называют коэффициентом теплопроводности и традиционно обозначают как  $\lambda$ . Фактически это коэффициент разложения для линейного члена ряда.

Аналогичные разложения получают для других осей координат. Объединяя записи вида (4.12) в проекциях на оси координат в векторное уравнение, получим окончательное выражение связи между потоком и термодинамической силой в случае изотропной теплопроводности:

$$\mathbf{q} = -\lambda \mathbf{grad}(T) .
 \tag{4.13}$$

Это уже знакомая нам формулировка закона теплопроводности Фурье.

Мы рассмотрели простейший пример линейной связи между потоками и силами. В неравновесной термодинамике используется более общая форма линейной зависимости:

$$J_i = \sum_{k=1}^N L_{ik} X_k .
 \tag{4.14}$$

где  $J$  – обобщенные потоки,  $X$  – обобщенные термодинамические силы,  $L$  – так называемые феноменологические коэффициенты, подобные коэффициенту теплопроводности или коэффициенту диффузии. Уравнение (4.14) предполагает, что некоторый поток  $J_i$  (например, поток массы компонента газовой смеси) вызывается не только соответствующей ему движущей силой  $X_i$  (градиентом концентрации), но и другими силами  $X_k$ ,  $k \neq i$ . Примером такого *перекрестного* эффекта является термодиффузия, когда поток массы возникает под действием градиента температуры.

Феноменологические коэффициенты (коэффициенты теплопроводности, диффузии, вязкости) являются, как это видно из (4.12), коэффициентами разложения потока в ряд по величине термодинамической силы. Такие коэффициенты *не зависят* от самих термодинамических сил. Например, в рамках линейной неравновесной термодинамики коэффициент теплопроводности не зависит от величины градиента температуры. С другой стороны, возможна и почти всегда имеет место зависимость

феноменологических коэффициентов от термодинамических параметров состояния, например, от температуры. На практике обычно используют полученные в экспериментах значения феноменологических коэффициентов.

### **Использование принципа взаимности Онзагера для феноменологических коэффициентов.**

Установлен ряд принципиальных ограничений на величины феноменологических коэффициентов. В соответствии с *принципом взаимности Онзагера*, матрица этих коэффициентов симметрична, т.е.  $L_{ik} = L_{ki}$ , что существенно упрощает ситуацию при расчете перекрестных эффектов, например, в случае теплопроводности в анизотропных телах.

Другим полезным принципом для *изотропных* систем является утверждение о том, что векторные потоки могут вызываться только векторными силами, а тензорные потоки (как например поток импульса) - только тензорными силами (тензором скоростей деформаций).

Благодаря этим принципам, число независимых феноменологических коэффициентов существенно уменьшается.

### **Составление дифференциальных уравнений переноса.**

В результате предыдущего анализа были получены уравнение сохранения внутренней энергии (4.7)

$$\rho \frac{\partial u}{\partial \tau} = -\operatorname{div}(\mathbf{q})$$

и формулировка закона переноса теплоты посредством теплопроводности

$$\mathbf{q} = -\lambda \operatorname{grad}(T) .$$

Объединение этих двух уравнений дает:

$$\rho \frac{\partial u}{\partial \tau} = -\operatorname{div}(-\lambda \operatorname{grad} T) . \quad (4.15)$$

Нашей целью является формулировка определяющего дифференциального уравнения для поля *температуры*, в то время как (4.15) содержит в качестве неизвестных и температуру, и внутреннюю энергию. Поэтому необходимо указать связь между этими величинами. Такая функциональная связь задается *калорическим уравнением состояния*. Для твердого тела с хорошей точностью можно принять, что внутренняя энергия *зависит только от температуры*:  $u = u(T)$ .

Учитывая, что  $T = T(x, \tau)$ ,  $u = u(T(x, \tau))$ , преобразуем левую часть (4.15) по правилу дифференцирования сложной функции:

$$\rho \frac{\partial u(T(\mathbf{x}, \tau))}{\partial \tau} = \rho \frac{du(T)}{dT} \frac{\partial T(\mathbf{x}, \tau)}{\partial \tau} = \rho c(T) \frac{\partial T}{\partial \tau},$$

где  $c(T)$  – теплоемкость тела, Дж/(кг К), вообще говоря, зависящая от температуры. После соответствующей подстановки получим окончательное выражение для уравнения теплопроводности в телах без внутренних источников тепловой энергии:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial \tau} = -\operatorname{div}(-\lambda \operatorname{grad} T). \quad (4.16)$$

#### 4.2 Задача о выравнивании температурного поля (классический термодинамический анализ).

Сопоставим классический термодинамический подход и методы неравновесной термодинамики при решении задачи о выравнивании температурного поля. Пусть в начальный момент времени два одинаковых кубика объемом  $V$  имели различные температуры  $T_1$  и  $T_2$ ,  $T_1 > T_2$ , а затем были приведены в соприкосновение. Возникает тепловой поток от горячего тела к холодному, и в конце концов температуры обоих кубиков выравниваются. Вся система адиабатически изолирована, так что никакого обмена энергией с окружающей средой не происходит.

На основе классического подхода определим прежде всего конечную, равновесную температуру  $T_{eq}$ . Считая удельную теплоемкость постоянной в интервале  $(T_1, T_2)$ , запишем изменения внутренней энергии обоих тел:

$$U_{eq-1} = \rho c V (T_{eq} - T_1); \quad U_{eq-2} = \rho c V (T_{eq} - T_2).$$

Поскольку система изолирована, то ее энергия остается постоянной. Поэтому суммарное изменение для обоих кубиков должно быть равно нулю:

$$U_{eq-1} + U_{eq-2} = 0 \Rightarrow (T_{eq} - T_1) + (T_{eq} - T_2) = 0,$$

откуда следует выражение для конечной температуры:

$$T_{eq} = (T_1 + T_2)/2. \quad (4.17)$$

Определим теперь изменение энтропии в процессе выравнивания температуры. Для твердых тел с постоянной плотностью и теплоемкостью изменения энтропии можно вычислить как

$$S_{eq-1} = \rho c V \ln \left( \frac{T_{eq}}{T_1} \right); \quad S_{eq-2} = \rho c V \ln \left( \frac{T_{eq}}{T_2} \right).$$

Суммарное изменение энтропии системы составит:

$$\Delta S = S_{eq-1} + S_{eq-2} = \rho c V \ln \left( \frac{T_{eq}^2}{T_1 T_2} \right).$$

После подстановки выражения для конечной температуры и простых преобразований получим:

$$\Delta S = \rho c V \ln \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{4} \frac{T_1}{T_2} + \frac{1}{4} \frac{T_2}{T_1} \right). \quad (4.18)$$

Поскольку выражение в скобках больше единицы, если начальные температуры неодинаковы, суммарное изменение энтропии оказывается положительным. Энтропия возрастает в необратимом процессе выравнивания температуры.

Итак, на основе классического термодинамического подхода мы получили два важных результата: отметили возрастание энтропии и вычислили конечную температуру системы.

Однако это все, что можно сделать в рамках классической термодинамики. Без ответа остаются следующие вопросы:

- За какое время установится равновесие?
- Как выглядит распределение температуры в телах в промежуточные моменты времени?
- Какое количество теплоты передается от одного тела к другому за некоторый промежуток времени?

Это действительно очень важные практические вопросы. Предположим, что речь идет о некотором технологическом процессе, в котором необходимо обеспечить выравнивание температуры. Примерами могут быть выращивание крупных кристаллов или оптическое производство. Если температура окажется неоднородной, то не удастся получить правильных кристаллов, а в оптических стеклах останутся термические напряжения, искажающие изображение. Сколько времени должен длиться процесс выравнивания: секунду, час, сутки? Какова будет производительность такой технологической линии? Ясно, что без ответа на эти вопросы невозможна разработка никакого теплотехнологического проекта.

### 4.3 Задача о выравнивании температурного поля (анализ методами неравновесной термодинамики).

Рассмотрим ту же задачу методами *неравновесной термодинамики*. Основное соотношение уже получено – это дифференциальное уравнение теплопроводности (4.16), записываемое для одномерной задачи с постоянным коэффициентом теплопроводности следующим образом:

$$\rho c \frac{\partial T(x, \tau)}{\partial \tau} = \lambda \frac{\partial^2 T(x, \tau)}{\partial x^2}.$$

Далее необходимо поставить краевые условия: задать начальное распределение температуры, записать условие адиабатичности на внешних границах. Мы не будем сейчас заниматься решением этого дифференциального уравнения, (решение может быть получено аналитически, методом разделения переменных), а просто выпишем окончательный результат:

$$\frac{T(x, \tau) - T_2}{T_1 - T_2} = \frac{1}{2} \left( 1 + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{4}{\pi(2n+1)} \exp\left(-\frac{\pi^2(2n+1)^2 a \tau}{4 \delta^2}\right) \cos\left(\frac{\pi(2n+1)x}{2 \delta}\right) \right) \quad (4.19)$$

и приведем графическое представление полученной зависимости температуры от времени и координаты (Рис. 4.1).

Ось координат на графике обозначена как  $X$ . Это – безразмерная координата,  $X = x/\delta$ , где  $\delta$  – размер грани кубика.

Кубик 1, имевший более высокую температуру, занимает область  $X = 0..1$ , кубик 2 – область  $X = 1..2$ . Время также представлено в безразмерном виде – как *число Фурье*:

$$Fo = \frac{a\tau}{\delta^2}; \quad a \equiv \frac{\lambda}{\rho c}, \quad (4.20)$$

где  $a$  – коэффициент температуропроводности, составленный из физических параметров: теплопроводности, плотности и теплоемкости.

Трехмерный график дает полное представление о пространственно-временном изменении температуры. Взяв некоторое вертикальное сечение  $Fo = const$ , можно увидеть, как распределена в данный момент времени температура по координате  $X$ . В начальный момент времени,  $Fo=0$ , распределение было ступенчатым, с разрывом на границе  $X=1$ , а при  $Fo=1$  выравнивание температуры уже практически закончилось (остаточная неравномерность составляет примерно 10% от первоначальной). Это характерное значение безразмерного времени, равное единице, позволяет оценить реальный масштаб времени  $\tau_1$  для процесса выравнивания температурного поля, установления теплового равновесия в рассматриваемой системе. Согласно (4.20)

$$1 = \frac{a\tau_1}{\delta^2}; \quad \tau_1 = \frac{\delta^2}{a}$$

Для медных ( $a \approx 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ ) кубиков с размером стороны  $\delta=0.01 \text{ м}$   $\tau_1=1\text{с}$ , т.е. в течение одной секунды процесс выравнивания температуры

практически завершится. Однако для таких же по размерам *стеклянных* ( $a \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ ) кубиков  $\tau_1=200\text{с}$ , т.е. потребуется уже более трех минут.

С увеличением размера объекта  $\delta$  время установления равновесия (время релаксации) резко возрастает:  $\tau_1 \sim \delta^2$ . Для стеклянных десятисантиметровых кубиков оно составит уже 20000 с, т.е. примерно 5 ½ часов.

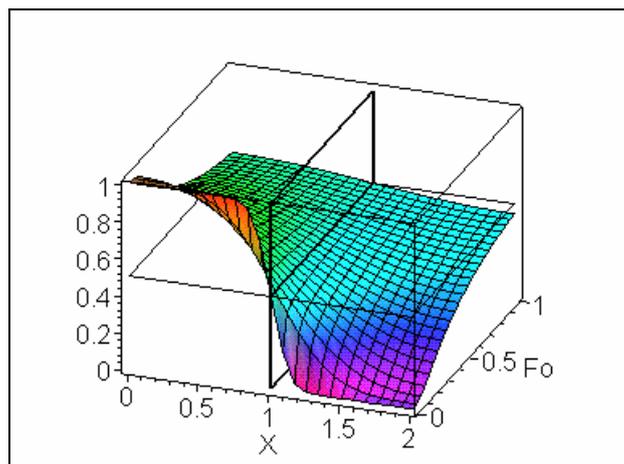


Рис. 4.1. Выравнивание температурного поля.

#### 4.4 Законы переноса в двухкомпонентной среде

Покажем теперь кратко, без воспроизведения всех выкладок, как методами неравновесной термодинамики можно получить выражения для кондуктивных потоков энергии и массы компонентов в случае совместно протекающих процессов тепло- и массообмена в двухкомпонентных средах.

Начнем вычисления, предполагая, что первые четыре этапа работы из раздела 4.1 уже выполнены и получено записанное ниже выражение (4.21) для производства энтропии, аналогичное формуле (4.10). Заметим только, что теперь для этого понадобилась бы полная формулировка уравнения Гиббса (4.1) и, дополнительно к балансовому соотношению для энергии, уравнение сохранения для массы компонента смеси.

Следствием двух необратимых процессов – теплопроводности и диффузии – будет производство энтропии

$$\gamma_s = \mathbf{q} \cdot \left( -\frac{1}{T^2} \text{grad } T \right) - \sum_{i=1}^2 \mathbf{j}_{i,\text{conduct}} \cdot \text{grad} \left( \frac{\mu_i}{T} \right), \quad (4.21)$$

где  $\mathbf{q}$  – кондуктивный поток внутренней энергии,  $\mu_i$  – удельные значения химического потенциала компонентов смеси. По сравнению с выражением (4.10) для чистой теплопроводности, добавились слагаемые, содержащие диффузионные потоки компонентов смеси.

Выберем в качестве независимых термодинамических параметров величины  $T, p, c_1$ . Заметим, что химические потенциалы, стоящие под знаком оператора градиента, зависят от координат в неявной форме:  $\mu_i = \mu_i(T(\mathbf{x}), p(\mathbf{x}), c_1(\mathbf{x}))$ . Применим при вычислении градиентов во второй скобке правило дифференцирования сложных функций:

$$\begin{aligned} \text{grad} \frac{\mu_i}{T} = & \left( \frac{\partial \frac{\mu_i}{T}}{\partial T} \right)_{p, c_1} \cdot \text{grad} T + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, c_1} \cdot \text{grad} p + \\ & + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial c_1} \right)_{T, p} \cdot \text{grad} c_1. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Согласно известным термодинамическим соотношениям:

$$\left( \frac{\partial \frac{\mu_i}{T}}{\partial T} \right)_{p, c_1} = -\frac{h_i}{T^2}. \quad (4.23)$$

Подставляя (4.23), (4.22) в (4.21), получим

$$\gamma_s = \mathbf{q} \cdot \left( -\frac{1}{T^2} \text{grad} T \right) + \left( \sum_{i=1}^2 \mathbf{j}_{i, \text{conduct}} \cdot \frac{h_i}{T^2} \right) \text{grad} T + \dots,$$

где выписаны только члены, содержащие градиент температуры. После приведения подобных, приходим к формулировке:

$$\gamma_s = \left( \mathbf{q} - \sum_1^2 \mathbf{j}_{i, \text{conduct}} h_i \right) \cdot \left( -\frac{1}{T^2} \text{grad} T \right) + \dots, \quad (4.24)$$

которая по своей структуре соответствует общему принципу неравновесной термодинамики (4.11): производство энтропии равно произведению *потока* на соответствующую *термодинамическую силу*. В (4.24) *поток* (первая скобка) есть кондуктивный поток внутренней энергии  $\mathbf{q}$ , уменьшенный на перенос энтальпии диффузионными (кондуктивными) потоками массы компонентов смеси, *термодинамическая сила* (вторая скобка) – величина, пропорциональная градиенту температуры.

Теперь мы используем соотношение (4.14) линейной неравновесной термодинамикой для связи потоков с термодинамическими силами, в его простейшей форме: поток пропорционален термодинамической силе:

$$\left( \mathbf{q} - \sum_1^2 \mathbf{j}_{i, \text{conduct}} h_i \right) = -\lambda \text{grad} T, \quad (4.25)$$

где коэффициент пропорциональности  $\lambda$  есть коэффициент теплопроводности. Из (4.25) следует выражение для кондуктивного потока внутренней энергии  $\mathbf{q}$ :

$$\mathbf{q} = -\lambda \text{grad } T + \sum_1^2 \mathbf{j}_{i,\text{conduct}} h_i .$$

Выполняя суммирование и учитывая, что для двухкомпонентной смеси

$$\mathbf{j}_{1,\text{conduct}} = -\mathbf{j}_{2,\text{conduct}} ,$$

получим:

$$\mathbf{q} = -\lambda \text{grad } T + \mathbf{j}_{1,\text{conduct}} (h_1 - h_2) . \quad (4.26)$$

Таким образом, в случае совместно протекающих процессов тепло- и массообмена кондуктивный поток энергии содержит теплопроводностную и диффузионную составляющую, как это обсуждалось ранее при составлении уравнения (1.38) в [Chapt 1 Transport Laws.pdf](#).

Рассмотрим эффект возрастания энтропии в результате необратимого процесса диффузии под действием неоднородности поля концентрации. Подстановка (4.22) в (4.21) приводит к появлению слагаемого, содержащего произведение диффузионных потоков и градиента концентрации:

$$\gamma_s = \dots - \sum_{i=1}^2 \mathbf{j}_{i,\text{conduct}} \cdot \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial c_1} \right)_{T,p} \cdot \text{grad } c_1 + \dots .$$

После суммирования получим:

$$\gamma_s = \dots + \mathbf{j}_{1,\text{conduct}} \cdot \left( -\frac{1}{T} \left( \frac{\partial (\mu_1 - \mu_2)}{\partial c_1} \right)_{T,p} \cdot \text{grad } c_1 \right) + \dots . \quad (4.27)$$

В соответствии с принципом (4.11) это выражение интерпретируется как произведение потока на соответствующую термодинамическую силу: *поток* – это диффузионный поток массы первого компонента двухкомпонентной смеси, *термодинамическая сила* (в скобке) – величина, пропорциональная градиенту концентрации.

Далее опять применяют соотношение (4.14) для связи потоков с термодинамическими силами в его простейшей форме: поток пропорционален термодинамической силе – и приходят к формулировке закона Фика для концентрационной диффузии:

$$\mathbf{j}_{1,\text{conduct}} = -\rho D \text{grad } c_1 .$$

Мы рассмотрели в конспективном изложении только основные положения линейной неравновесной термодинамики. Знакомство с основополагающей идеей о связи скорости производства энтропии с потоками и движущими силами поможет читателю глубже понять смысл

основных законов переноса – закона теплопроводности Фурье, закона диффузии Фика, закона вязкого трения Стокса. При исследовании сверхинтенсивных процессов переноса или сложных совместно протекающих процессов тепломассообмена в средах с необычными свойствами неравновесная термодинамика является основным инструментом анализа.