ИПМ им.М.В.Келдыша РАН • Электронная библиотека

Препринты ИПМ • Препринт № 24 за 2019 г.

ISSN 2071-2898 (Print)
ISSN 2071-2901 (Online)

Колесниченко А.В.

Учёт корректного определения внутренней энергии при конструировании моделей неидеальных жидких смесей методами неравновесной термодинамики

Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Колесниченко А.В. Учёт корректного определения внутренней энергии при конструировании моделей неидеальных жидких смесей методами неравновесной термодинамики // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2019. № 24. 36 с. doi:10.20948/prepr-2019-24
URL: http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2019-24

О р д е н а Л е н и н а
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ
имени М.В. Келдыша
Р о с с и й с к о й а к а д е м и и н а у к

А.В. Колесниченко

Учёт корректного определения внутренней энергии при конструировании моделей неидеальных жидких смесей методами неравновесной термодинамики

Москва — 2019

Колесниченко А.В.

Учёт корректного определения внутренней энергии при конструировании моделей неидеальных жидких смесей методами неравновесной термодинамики.

Аннотация. Методами термодинамики необратимых процессов с использованием принципа Онзагера построена модель многокомпонентной среды, внутренняя энергия которой свободна от кинетической энергии диффузии. Разработка модели проведена для неидеальных сплошных сред с химическими реакциями, находящихся в поле консервативных внешних сил. Термодинамически выведены обобщённые соотношения Стефана−Максвелла, являющиеся системой гидродинамических уравнений смеси с подлинными силами инерции. Предложенная феноменологическая методика позволила получить целый ряд алгебраических соотношений для коэффициентов переноса, связывающих, в частности, термодиффузионные отношения с коэффициентами термодиффузии и многокомпонентной диффузии, истинные и парциальные коэффициенты теплопроводности, многокомпонентные и бинарные коэффициенты диффузии, что свидетельствует об их универсальном характере. Полученные результаты предназначены для моделирования не только жидких неидеальных растворов, но и газопылевых смесей с мелкодисперсной пылевой составляющей.

Ключевые слова: неравновесная термодинамика, соотношение Стефана−Максвелла, неидеальные многокомпонентные смеси, кинетическая энергия диффузии.

Aleksandr Vladimirovich Kolesnichenko

Taking into account the correct determination of internal energy when construction models of non-ideal liquid mixtures by methods of non-equilibrium thermodynamics.

Annotation. Taking into account of the methods of thermodynamics of irreversible processes using the Onsager principle, a model of a multicomponent medium is constructed, the internal energy of which is free from the kinetic energy of diffusion. The model was developed for non-ideal continuous medium with chemical reactions in the field of conservative external forces. Thermodynamic generalized Stefan–Maxwell relations are derived, which are a system of hydrodynamic equations of a mixture with genuine inertia forces. The proposed phenomenological methodology allowed us to obtain a number of algebraic relations for the transfer coefficients, relating, in particular, thermal diffusion relations with thermal diffusion coefficients and multicomponent diffusion, true and partial heat transfer coefficients, multicomponent and binary diffusion coefficients, which testifies to their universal nature. The results obtained are intended to simulate not only liquid non-ideal solutions, but also gas-dust mixtures with a fine-dispersed component of dust.

Key words*:* nonequilibrium thermodynamics, Stefan – Maxwell relation, non-ideal multicomponent mixtures, kinetic energy of diffusion.

Введение

В настоящее время возникла необходимость в пересмотре устойчивой парадигмы, связанной с определением внутренней энергии сплошной среды при феноменологическом построении многокомпонентной гидродинамики. В целом ряде монографий по термодинамике неравновесных процессов авторы, по аналогии с кинетической теорией многокомпонентных газов (см., например, *Чепмен, Каулинг, 1960; Гиршфельдер и др., 1961*; *Ферцигер, Капер,1976*), вводят в рассмотрение внутреннюю энергию многокомпонентной среды, определяя её как разность между полной энергией и механической энергией, причём последняя определяется в приближении равного ускорения всех компонент смеси. Некорректность такого определения связана с тем, что при таком подходе внутренняя энергия содержит помимо вкладов от теплового движения молекул и короткодействующих молекулярных взаимодействий, что согласуется с обычным пониманием внутренней энергии, ещё и кинетическую энергию диффузии.

Так, в рамках конструирования феноменологической теории многокомпонентного гидродинамического континуума в классической литературе по основам неравновесной термодинамики (см., например, *De Groot, 1951;Meixner, Reik, 1959*; *De Groot, Mazur, 1962; Pitts,1962; Седов, 1962*; *Haase, 1963*; *Дьярмати, 1974;Франк-Каменецкий, 1987; Оран, Борис, 1990; Пригожин, Кондепуди, 2002;Колесниченко,Маров, 2009; Колесниченко, 2017*) авторы при определении уравнения баланса удельной внутренней энергии смеси обычно исходят из закона сохранения полной удельной энергии $u(\mathbf{x},t)$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u)+\nabla\cdot\mathbf{J}_u=0 \tag{1}$$

и предварительно выведенного уравнения баланса удельной механической энергии смеси, равной сумме локальной кинетической энергии центра масс и потенциальной энергии, $u_m^* \equiv \frac{1}{2}\mathbf{v}^2+\varphi$. Здесь $\mathbf{J}_u$ – локальный поток полной энергии; $\rho(\mathbf{x},t)$– полная плотность, $\varphi(\mathbf{x},t)$– удельная потенциальная энергия, $\mathbf{v}(\mathbf{x},t)$ – скорость центра масс элемента жидкости. Эти величины определены соотношениями

$$\rho=\sum_{k=1}^{N}\rho_k,\quad \mathbf{v}=\rho^{-1}\sum_{k=1}^{N}\rho_k\mathbf{v}_k,\quad \varphi=\rho^{-1}\sum_{k=1}^{N}\rho_k\varphi_k, \tag{2}$$

где $\rho_k(\mathbf{x},t)$, $\mathbf{v}_k(\mathbf{x},t)$ и $\varphi_k(\mathbf{x})$ – соответственно плотность, скорость и потенциальная энергия единицы массы компонента k. При этом удельная внутренняя энергия смеси $\varepsilon^*(\boldsymbol{x},t)$ определяется соотношением

$$\varepsilon^*\equiv u-u_m^*=u-\tfrac{1}{2}\mathbf{v}^2-\varphi. \tag{3}$$

Однако вводимое таким образом значение внутренней энергии смеси $\varepsilon^*(\boldsymbol{x},t)$, как было сказано выше, не является вполне корректным, поскольку удельная механическая энергия смеси u_m^* содержит лишь макроскопическую кинетическую энергию компонент в системе центра масс.

Вместе с тем, можно определить иную, более заслуживающую этого наименования, внутреннюю энергию $\varepsilon(\boldsymbol{x},t)$ на единицу массы смеси, не включающую в себя кинетическую энергию диффузии, вычитая для этого из полной энергии $u(\boldsymbol{x},t)$ удельную механическую энергию $u_m(\mathbf{x},t)$, равную сумме удельной потенциальной энергии φ и кинетической энергии $u_K(\mathbf{x},t)$ всех компонент: $u_m \equiv \varphi + u_K = \varphi + \frac{1}{2}\rho^{-1}\sum_{k=1}^{N}\rho_k \mathbf{v}_k^2$; в результате будем иметь

$$\varepsilon = u - u_m = u - \varphi - \tfrac{1}{2}\rho^{-1}\sum_{k=1}^{N}\rho_k \mathbf{v}_k^2 = u - \varphi - \tfrac{1}{2}\mathbf{v}^2 - \tfrac{1}{2}\rho^{-1}\sum_{k=1}^{N}\rho_k(\mathbf{v}_k - \mathbf{v})^2 =$$

$$= \varepsilon^* - \tfrac{1}{2}\rho^{-1}\sum_{k=1}^{N}\rho_k(\mathbf{v}_k - \mathbf{v})^2 = \varepsilon^* - \tfrac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}c_k \mathbf{w}_k^2. \qquad (4)$$

Здесь $\mathbf{w}_k(\mathbf{x},t) \equiv (\mathbf{v}_k - \mathbf{v})$, $v(\mathbf{x},t) \equiv 1/\rho$ и $c_k(\boldsymbol{x},t) \equiv \rho_k/\rho$ – соответственно скорость диффузии, удельный объём и концентрация вещества k. Из соотношения (4) видно, что используемая в литературе «внутренняя» энергия смеси $\varepsilon^*(\mathbf{x},t)$ не является вполне правильной, поскольку отличается от истинной внутренней энергии $\varepsilon(\mathbf{x},t)$ на величину $\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}c_k \mathbf{w}_k^2$, связанную с кинетической энергией диффузии (обусловленной диффузионными скоростями $\mathbf{w}_k(\mathbf{x},t)$ компонент смеси относительно локального центра масс). Нет никакого сомнения в том, что в большинстве случаев кинетической энергией диффузии можно пренебречь по сравнению с кинетической энергией центра масс (кинетическая теория многокомпонентных газовых смесей как раз и разработана в таком «диффузионном приближении»), однако в более общем случае различие между величинами $\varepsilon(\mathbf{x},t)$ и $\varepsilon^*(\mathbf{x},t)$ следует принимать во внимание (например, при феноменологическом конструировании моделей жидких многокомпонентных неидеальных растворов, моделей движения газопылевых смесей, когда объёмная концентрация дисперсной фазы мала и т.д.).

Это обстоятельство важно иметь в виду ещё и потому, что классическая многокомпонентная гидродинамика базируется на фундаментальном соотношении Гиббса для удельных величин

$$TdS = d\varepsilon^* + pdv + \sum_{k=1}^{N} \mu_k dc_k \ , \tag{5}$$

записанном для системы, находящейся в состоянии «локального» равновесия (см. *de Groot, 1951*). В соотношении (5) величины $T(\mathbf{x},t)$, $p(\mathbf{x},t)$ и $\mu_k(\mathbf{x},t)$ являются соответственно равновесными температурой, давлением смеси и удельным химическим потенциалом компонента k. Однако это квазиравновесное соотношение, являющееся, в сущности, соотношением между равновесной энтропией $S(\varepsilon, v, c_k)$ и локальными величинами $\varepsilon^*(\mathbf{x},t)$, $v(\mathbf{x},t)$ и $c_k(\mathbf{x},t)$, правильней было бы записать в несколько другом виде, а именно: $TdS = d\varepsilon + pdv + \sum_{k=1}^{N} \mu_k dc_k$, поскольку при равновесии диффузионные потоки $\mathbf{w}_k$ должны исчезнуть. По этой причине использование фундаментального уравнения Гиббса, играющего центральную роль в теории неравновесных процессов, в виде (5) в общем случае не вполне корректно (см., например, *де Гроот, Мазур, 1964,стр. 34-35; Дьярмати, 1974, стр. 119*).

В настоящей работе предпринята попытка конструирования методами неравновесной термодинамики моделей многокомпонентных сред, свободных от указанного выше недостатка. Разработка моделей проведена нами для неидеальных сплошных сред с химическими реакциями, находящихся в поле консервативных внешних сил. Для простоты изложения мы не учитывали здесь возможную для подобного типа сред антисимметрию тензора давления, связанную с наличием «внутреннего» момента количества движения (см. *Gyarmati, 1970*).

1. Законы сохранения

Заявленную цель работы можно достигнуть только применив термодинамический подход Онзагера для моделирования многокомпонентных и реагирующих гидротермодинамических систем с рассмотрением полной системы уравнений сохранения массы, импульса, энергии и энтропии как в локальной, так и в субстанциональной форме.

Запишем локальную форму уравнения баланса для произвольной интенсивной величины $\mathcal{A}$ в виде

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho a)+\nabla\cdot(\rho a\mathbf{v}+\mathbf{J}_a)=\sigma_a, \tag{6}$$

где $a(\mathbf{x},t)$, $\mathbf{J}_a(\mathbf{x},t)$, $\sigma_a(\mathbf{x},t)$ − соответственно удельное значение, плотность потока и плотность источника величины $\mathcal{A}$ (параметр $a(\mathbf{x},t)$ может быть скаляром, вектором, тензором второго ранга и т.д.). Обычно разделяют плотность источника $\sigma_a(\mathbf{x},t)$ на внутреннюю $\sigma_a^{(i)}(\mathbf{x},t)$ и внешнюю $\sigma_a^{(e)}(\mathbf{x},t)$ составляющие в соответствии с соотношением $\sigma_a=\sigma_a^{(i)}+\sigma_a^{(e)}$, причём величина $\sigma_a^{(i)}$ определяется неоднородностями, локально существующими внутри системы, связанными с градиентами скорости, температуры, плотности и т.п., а величина $\sigma_a^{(e)}$ возникает из-за дальнодействующего характера внешних сил, влияющих на внутреннюю часть рассматриваемой системы. Используя уравнение (6), запишем основные законы сохранения массы, импульса, энергии, энтропии и т.п. для многокомпонентной системы, отождествляя при этом величины $\mathcal{A}$ с соответствующими физическими параметрами, вводя для них плотности потока и источника.

Сохранение массы. Для написания уравнения баланса массы для отдельного компонента нужно в уравнении (6) положить $a\equiv\rho_k/\rho$, $\mathbf{J}_a\equiv\mathbf{J}_k$, $\sigma_a\equiv\Gamma_k$, где $\mathbf{J}_k(\mathbf{x},t)=\rho_k\mathbf{w}_k$ − диффузионный поток массы k-го компонента относительно центра масс, $\Gamma_k=\sum_{j=1}^{r}\nu_{kj}J_j$ − масса вещества k, появляющаяся благодаря химическим реакциям в единице объёма в единицу времени.

Тогда уравнение неразрывности для вещества k имеет вид:

$$\frac{\partial\rho_k}{\partial t}+\nabla\cdot(\rho_k\mathbf{v}+\mathbf{J}_k)=\Gamma_k\equiv\sum_{j=1}^{r}\nu_{kj}J_j,\quad (k=1,2,...,N). \tag{7}$$

Заметим, что величина $\nu_{kj}J_j$ является скоростью образования компонента k на единице объёма в j-й химической реакции. Величина ν_{kj}, делённая на молекулярную массу m_k компонента k, пропорциональна стехиометрическому коэффициенту, с которым вещество k входит в уравнение j-й химической реакции. Коэффициенты ν_{kj} считаются положительными, когда компоненты k входят в правую часть, и отрицательными, когда они входят в ле-

вую часть уравнения реакции. Скалярная величина $J_j(\mathbf{x},t)$ называется скоростью j-й химической реакции. Она имеет размерность массы на единицу объёма в единицу времени.

Суммируя (7) по всем k и принимая во внимание соотношения

$$\sum_{k=1}^{N}\mathbf{J}_k=0,\quad \sum_{k=1}^{N}\Gamma_k=0, \tag{8}$$

из которых последнее выражает закон сохранения массы в результате всех химических реакций, получим общее уравнение неразрывности для смеси в обычной для гидродинамики дивергентной форме

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot(\rho\mathbf{v})=0. \tag{9}$$

Далее мы будем широко использовать операторное соотношение

$$\rho\frac{da}{dt}=\frac{\partial}{\partial t}(\rho a)+\nabla\cdot(\rho a\mathbf{v}),\quad \frac{d}{dt}(..)\equiv\frac{\partial}{\partial t}(..)+\mathbf{v}\cdot\nabla(..), \tag{10}$$

дающее связь между субстанциональным и локальным изменениями характеристики $a(\mathbf{x},t)$ и позволяющее записать дифференциальное уравнение баланса (6) в следующей субстанциональной форме

$$\rho\frac{da}{dt}=-\nabla\cdot\mathbf{J}_a+\sigma_a. \tag{6*}$$

Заметим, что соотношение (10) является следствием уравнения непрерывности (9) и определения полной производной по времени $da/dt\equiv\partial a/\partial t+\mathbf{v}\cdot\nabla a$ от величины $a(\mathbf{x},t)$ в сопутствующей системе координат, связанной с элементом среды, движущимся со скоростью $\mathbf{v}$.

Применяя это соотношение к уравнению (7), получим уравнение субстанционального баланса массы k-го компонента

$$\rho\frac{dc_k}{dt}=-\nabla\cdot\mathbf{J}_k+\Gamma_k,\quad (k=1,2,...,N-1);\quad \sum_{k=1}^{N}c_k=1. \tag{11}$$

Уравнение движения. Полагая в уравнении (6) $a \equiv \mathbf{v}$, $\mathbf{J}_a \equiv \mathbf{T}$, $\sigma_a \equiv \rho\mathbf{f}$, получим закон сохранения удельного импульса $\mathbf{v}$ для любого жидкостного континуума

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\mathbf{v}) + \nabla\cdot(\rho\mathbf{v}\mathbf{v} + \mathbf{T}) = \rho\mathbf{f}, \tag{12}$$

где $\mathbf{T}(\mathbf{x},t)$ − симметричный тензор давлений (или напряжений) среды, обусловленный короткодействующими взаимодействиями между частицами системы; $\mathbf{f}(\mathbf{x},t)$ − внешняя сила, действующая на единицу массы среды; $\mathbf{v}\mathbf{v}$ − диадное произведение.

Используя операторное соотношение (10), мы можем записать уравнение движения (12) в виде

$$\rho\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla\cdot\mathbf{T} + \rho\mathbf{f}. \tag{12*}$$

Уравнение (12) справедливо для любого континуума, однако выражения для тензора давления и плотности внешних сил для разных континуумов неодинаковы. Будем далее рассматривать уравнение (12) как уравнение баланса для континуума, полученного суперпозицией N непрерывных сплошных сред, уравнения движения для которых (аналогичные по структуре уравнению (12)) имеют вид:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_k\mathbf{v}_k) + \nabla\cdot(\rho_k\mathbf{v}_k\mathbf{v}_k + \mathbf{T}_k) = \rho_k\mathbf{f}_k + \sum_{k\neq j=1}^{N}\mathbf{r}_{kj}, \quad (k = 1,2,...,N). \tag{13}$$

Здесь $\mathbf{T}_k(\mathbf{x},t)$− симметричный тензор давления k-го компонента, ($\mathbf{T}_k = \mathbf{T}_k^T$; это соотношение является математическим выражением второго закона Коши для многокомпонентной смеси); $\mathbf{f}_k(\mathbf{x})$− внешняя сила, действующая на единицу массы вещества k; $\mathbf{r}_{kj}(\mathbf{x},t)$− вектор (межкомпонентная сила), определяющий интенсивность межкомпонентного обмена импульсом за счёт столкновений и межкомпонентных переходов импульса в результате химических реакций, $\mathbf{r}_{kj} = -\mathbf{r}_{jk}$. Далее будет найдено явное выражение вектора $\mathbf{r}_{kj}$.

Суммируя уравнение (13) по k и используя соотношение

$$\sum_{k=1}^{N}\rho_k\mathbf{v}_k\mathbf{v}_k = \rho\mathbf{v}\mathbf{v} + \sum_{k=1}^{N}\rho_k^{-1}\mathbf{J}_k\mathbf{J}_k, \tag{14}$$

получим следующее уравнение баланса импульса смеси (выведенное впервые Трусделлом (*Truesdell, 1969*)):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\mathbf{v})+\nabla\cdot\left(\rho\mathbf{v}\mathbf{v}+\sum_{k=1}^{N}\rho_k^{-1}\mathbf{J}_k\mathbf{J}_k+\sum_{k=1}^{N}\mathbf{T}_k\right)=\sum_{k=1}^{N}\rho_k\mathbf{f}_k\,, \qquad (15)$$

где $\sum_{k=1}^{N}\rho_k^{-1}\mathbf{J}_k\mathbf{J}_k$ – напряжение, происходящее от относительного движения компонент разного сорта. При написании уравнения (15) учитывалось равенство $\sum_{k=1}^{N}\sum_{k\neq j=1}^{N}\mathbf{r}_{kj}=0$, являющееся следствием того обстоятельства, что изменение удельного импульса $\mathbf{v}(\mathbf{x},t)$ для многокомпонентного континуума, происходящее как в результате столкновений между частицами её отдельных континуумов (третий постулат Ньютона), так и в результате химических реакций, равно нулю. Действительно, обозначая через Γ_{kj} массу компонента k, которая образуется в результате химических реакций из компонента j, получим следующее выражение для соответствующего изменения плотности удельного импульса $\mathbf{v}$ суммарного континуума: $\sum_{k=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}(\Gamma_{kj}\mathbf{v}_j-\Gamma_{jk}\mathbf{v}_k)=0$.

Сохранение полной энергии смеси. Полная удельная энергия $u(\mathbf{x},t)$ для континуума, моделирующего смесь в целом, удовлетворяет уравнению локального баланса (1) без источника. Получим теперь это уравнение путём сложения N уравнений переноса полной удельной энергии для каждого компонента системы

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_k u_k)+\nabla\cdot\mathbf{J}_{u_k}=\sigma_{u_k}^{(i)},\quad (k=1,2,...,N). \qquad (16)$$

Здесь $u_k(\mathbf{x},t)$ – полная удельная (на единицу массы) энергия k-компонента; $\mathbf{J}_{u_k}(\mathbf{x},t)$ – локальный поток полной энергии, переносимый веществом k; $\sigma_{u_k}^{(i)}(\mathbf{x},t)$ – плотность внутреннего источника полной энергии частиц сорта k, равная, с одной стороны, теплу, выделенному в газе частиц данного сорта вследствие столкновений с частицами других сортов, а с другой стороны, изменению полной энергии компонента k в результате химических реакций,

задаваемому выражением $\sum_{k=1}^{N}(\Gamma_{kj}u_j - \Gamma_{jk}u_k)$. Для величин $u_k(\mathbf{x},t)$ и $\mathbf{J}_{u_k}(\mathbf{x},t)$ справедливы соотношения

$$u_k = \varepsilon_k + \tfrac{1}{2}\mathbf{v}_k^2 + \varphi_k, \tag{17}$$

$$\mathbf{J}_{u_k} = \rho_k u_k \mathbf{v}_k + \mathbf{T}_k \cdot \mathbf{v}_k + \mathbf{q}_k, \tag{18}$$

где $\varepsilon_k(\mathbf{x},t)$ и $\varphi(\mathbf{x})$ − соответственно внутренняя и потенциальная энергия единицы массы вещества k; $\mathbf{q}_k(\mathbf{x},t)$− поток тепла, переносимый частицами k-го компонента, определяемый как раз соотношением (18).

Напомним, что в нашем обсуждении мы для простоты ограничились рассмотрением только консервативных внешних полей, которые можно охарактеризовать скалярным потенциалом $\varphi_k(\mathbf{x})$ на единицу массы компонента k, т.е. предполагается справедливость уравнений

$$\mathbf{f}_k = -\nabla\varphi_k, \quad \partial\varphi_k / \partial t = 0. \tag{19}$$

Однако в общем случае силы $\mathbf{f}_k$ могут иметь различную природу, в частности связанную с неконсервативными электромагнитными внешними полями.

Суммируя теперь (16) по всем k и используя естественное равенство $\sum_{k=1}^{N}\sigma_{u_k}^{(i)} = 0$, а также формулы

$$\tfrac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\rho_k \mathbf{v}_k^2 = \tfrac{1}{2}\rho\mathbf{v}^2 + \tfrac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\rho_k^{-1}\mathbf{J}_k^2, \tag{20}$$

$$\tfrac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\rho_k \left|\mathbf{v}_k\right|^2 \mathbf{v}_k = \tfrac{1}{2}\rho\left|\mathbf{v}\right|^2 \mathbf{v} + \tfrac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\rho_k^{-1}\left|\mathbf{J}_k\right|^2 \mathbf{v} + \tfrac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\left|\mathbf{v}_k\right|^2 \mathbf{J}_k, \tag{21}$$

$$\sum_{k=1}^{N}\mathbf{T}_k \cdot \mathbf{v}_k = p\mathbf{v} + \sum_{k=1}^{N}\rho_k^{-1}p_k\mathbf{J}_k - \sum_{k=1}^{N}\boldsymbol{\tau}_k \cdot \mathbf{v}_k, \tag{22}$$

$$\varepsilon = \sum_{k=1}^{N}c_k\varepsilon_k, \quad \varphi = \sum_{k=1}^{N}c_k\varphi_k, \quad \mathbf{q} = \sum_{k=1}^{N}\mathbf{q}_k, \tag{23}$$

$$u = \varepsilon + \tfrac{1}{2}\mathbf{v}^2 + \varphi + \tfrac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\frac{\left|\mathbf{J}_k\right|^2}{\rho\rho_k}, \quad \mathbf{J}_q = \mathbf{q} + \sum_{k=1}^{N} h_k \mathbf{J}_k \tag{24}$$

$$\mathbf{T}_k = p_k \mathbf{I} - \boldsymbol{\tau}_k, \quad p = \sum_{k=1}^{N} p_k, \quad h_k = \varepsilon_k + p_k \rho_k^{-1}, \tag{25}$$

получим закон сохранения полной энергии для суммарного континуума

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \nabla \cdot \left\{ \rho u \mathbf{v} + p\mathbf{v} + \mathbf{J}_q + \sum_{k=1}^{N}\left(\varphi_k + \tfrac{1}{2}\left|\mathbf{v}_k\right|^2\right)\mathbf{J}_k - \sum_{k=1}^{N}\boldsymbol{\tau}_k \cdot \mathbf{v}_k \right\} = 0. \tag{26}$$

Здесь $p_k(\mathbf{x},t) = \mathrm{k}Tn_k$, $n_k(\mathbf{x},t) = \rho_k / m_k$, m_k, $h_k(\mathbf{x},t)$ и $\boldsymbol{\tau}_k(\mathbf{x},t)$ – соответственно гидростатическое давление, числовая плотность, молекулярная масса, тензор вязких напряжений вещества k; $T(\mathbf{x},t)$, $\mathbf{J}_q(\mathbf{x},t)$, $\mathbf{q}(\mathbf{x},t)$ – соответственно температура, плотность полного потока тепла и приведённый поток тепла в суммарном континууме; $p = \sum_{k=1}^{N} p_k$ – гидростатическое давление смеси при данной температуре (закон Дальтона); k – постоянная Больцмана. При использовании операторного соотношения (10) уравнению (26) можно придать вид:

$$\rho\frac{du}{dt} = -\nabla \cdot \left\{ \mathbf{J}_q + p\mathbf{v} + \sum_{k=1}^{N}\mathbf{J}_k\left(\varphi_k + \tfrac{1}{2}\left|\mathbf{v}_k\right|^2\right) - \sum_{k=1}^{N}\boldsymbol{\tau}_k \cdot \mathbf{v}_k \right\}. \tag{26*}$$

Уравнение баланса потенциальной энергии. Умножая уравнение неразрывности (7) для вещества k на φ_k, суммируя по k и используя (19) и (23), получим уравнение локального баланса потенциальной энергии смеси φ в виде

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\varphi) + \nabla \cdot \left\{ \rho\varphi\mathbf{v} + \sum_{k=1}^{N}\varphi_k \mathbf{J}_k \right\} = -\sum_{k=1}^{N}\rho_k \mathbf{f}_k \cdot \mathbf{v}_k + \sum_{k=1}^{N}\varphi_k \Gamma_k. \tag{27}$$

Если обратиться к уравнению (6), то такое сравнение позволяет сделать вывод, что первое слагаемое в правой части (27) следует рассматривать как член, соответствующий «внешним» источникам, а второе слагаемое считать членом, соответствующим «внутреннему» источнику потенциальной энер-

гии. Заметим, что плотность внутреннего источника $\sigma_{\varphi}^{(\mathrm{i})} = \sum_{k=1}^{N} \varphi_k \Gamma_k$ обращается в нуль во всех тех случаях, когда за счёт химических реакций выполняется равенство

$$\sum_{k=1}^{N} \varphi_k \nu_{kj} = 0, \quad (j = 1, 2, ..., r). \tag{28}$$

Выполнение этого равенства для гравитационного поля обеспечивается сохранением массы. С учётом условия $\sigma_{\varphi}^{(\mathrm{i})} = 0$ субстанциональная форма уравнения баланса потенциальной энергии смеси принимает вид:

$$\rho \frac{d\varphi}{dt} = -\nabla \cdot \left\{ \sum_{k=1}^{N} \varphi_k \mathbf{J}_k \right\} - \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{f} - \sum_{k=1}^{N} \mathbf{f}_k \cdot \mathbf{J}_k \,. \tag{27*}$$

Уравнение баланса кинетической энергии смеси. Вывод уравнения баланса кинетической энергии проведём следующим образом. Перепишем предварительно уравнение движения многокомпонентной среды (15) в виде

$$\sum_{k=1}^{N} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_k \mathbf{v}_k) + \nabla \cdot (\rho_k \mathbf{v}_k \mathbf{v}_k - \boldsymbol{\tau}_k) \right\} = -\nabla p + \sum_{k=1}^{N} \rho_k \mathbf{f}_k \,, \tag{29}$$

или в субстанциональной форме

$$\sum_{k=1}^{N} \left\{ \rho_k \frac{d^{(k)} \mathbf{v}_k}{dt} \right\} = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \rho \mathbf{f} - \sum_{k=1}^{N} \Gamma_k \mathbf{v}_k \,. \tag{30}$$

Здесь $d^{(k)}/dt$ − полная производная по времени (субстанциональный дифференциальный оператор) для компонента k, которая определяется соотношением

$$\rho_k \frac{d^{(k)}(..)}{dt} = \rho_k \left\{ \frac{\partial(..)}{\partial t} + \mathbf{v}_k \cdot \nabla(..) \right\} = \rho_k \frac{d(..)}{dt} + \mathbf{J}_k \cdot \nabla(..) \,. \tag{31}$$

Заметим, что при выводе (30) нами было использовано тождество

$$\nabla \cdot (\rho_k \mathbf{v}_k \mathbf{v}_k) = \rho_k (\mathbf{v}_k \cdot \nabla \mathbf{v}_k) + \mathbf{v}_k \nabla \cdot (\rho_k \mathbf{v}_k) =$$

$$= \rho_k (\mathbf{v}_k \cdot \nabla \mathbf{v}_k) + \mathbf{v}_k \left(\partial \rho_k / \partial t - \Gamma_k \right). \tag{32}$$

Умножая теперь уравнение (30) скалярно на $\mathbf{v} = \mathbf{v}_k - \rho_k^{-1}\mathbf{J}_k$ и учитывая определение (31), в результате получим

$$\sum_{k=1}^{N}\left\{\rho_k \frac{d\left|\mathbf{v}_k\right|^2/2}{dt}\right\} = \sum_{k=1}^{N}\mathbf{J}_k \cdot \left\{\frac{d^{(k)}\mathbf{v}_k}{dt} - \tfrac{1}{2}\nabla\left|\mathbf{v}_k\right|^2\right\} +$$

$$+\mathbf{v}\cdot\left(-\nabla p + \nabla\cdot\boldsymbol{\tau} + \rho\mathbf{f} - \sum_{k=1}^{N}\Gamma_k\mathbf{v}_k\right). \qquad (33)$$

Наконец, для окончательного вывода уравнения баланса удельной кинетической энергии вычислим субстанциональную производную по времени du_K/dt, используя для этого уравнения (11) и (33); в результате будем иметь:

$$\rho\frac{du_K}{dt} = \sum_{k=1}^{N}\rho_k\frac{d}{dt}\left(\frac{\left|\mathbf{v}_k\right|^2}{2}\right) + \sum_{k=1}^{N}\frac{\left|\mathbf{v}_k\right|^2}{2}\left(\Gamma_k - \nabla\cdot\mathbf{J}_k\right) =$$

$$= -\nabla\cdot\left(\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\mathbf{J}_k\left|\mathbf{v}_k\right|^2\right) + \sum_{k=1}^{N}\mathbf{J}_k\cdot\left\{\frac{d^{(k)}\mathbf{v}_k}{dt} + \frac{\Gamma_k}{2\rho_k^2}\mathbf{J}_k\right\} + \mathbf{v}\cdot\left(-\nabla p + \nabla\cdot\boldsymbol{\tau} + \rho\mathbf{f}\right). \qquad (34)$$

Уравнение баланса механической энергии. Определим полную механическую энергию единицы массы смеси как сумму кинетической энергии $u_K(\mathbf{x},t)$ и потенциальной энергии $\varphi(\mathbf{x},t)$. Складывая (27*) и (34), получим следующее уравнение субстанционального баланса величины $u_m(\mathbf{x},t)$

$$\rho\frac{du_m}{dt} = -\nabla\cdot\left\{\sum_{k=1}^{N}\mathbf{J}_k\left(\tfrac{1}{2}\left|\mathbf{v}_k\right|^2 + \varphi_k\right)\right\} +$$

$$+\sum_{k=1}^{N}\mathbf{J}_k\cdot\left\{\frac{d^{(k)}\mathbf{v}_k}{dt} - \mathbf{f}_k + \tfrac{1}{2}\rho_k^{-1}\sum_{j=1}^{N}(\Gamma_{kj} - \Gamma_{jk})(\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_j)\right\} - \mathbf{v}\cdot\nabla p + \mathbf{v}\cdot(\nabla\cdot\boldsymbol{\tau}). \qquad (35)$$

При написании этого уравнения было использовано преобразование

$$\tfrac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\rho_k^{-2}\Gamma_k\left|\mathbf{J}_k\right|^2=\tfrac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\mathbf{J}_k\cdot\left\{\sum_{j=1}^{N}\rho_k^{-2}\mathbf{J}_k(\Gamma_{kj}-\Gamma_{jk})\right\}=$$

$$=\tfrac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\mathbf{J}_k\cdot\left\{\sum_{j=1}^{N}\rho_k^{-1}(\Gamma_{kj}-\Gamma_{jk})\left(\frac{\mathbf{J}_k}{\rho_k}-\frac{\mathbf{J}_j}{\rho_j}\right)+\sum_{j=1}^{N}\mathbf{J}_j\rho_k^{-1}\rho_j^{-1}(\Gamma_{kj}-\Gamma_{jk})\right\}=$$

$$=\tfrac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\mathbf{J}_k\cdot\left\{\rho_k^{-1}\sum_{j=1}^{N}(\Gamma_{kj}-\Gamma_{jk})(\mathbf{v}_k-\mathbf{v}_j)\right\}. \qquad (36)$$

Уравнение баланса внутренней энергии. Вычитая из уравнения (26*) уравнение (35), найдём уравнение баланса внутренней энергии $\varepsilon(\mathbf{x},t)$ в следующем виде:

$$\rho\frac{d\varepsilon}{dt}=-\nabla\cdot\mathbf{J}_q-\sum_{k=1}^{N}\mathbf{J}_k\cdot\left\{\frac{d^{(k)}\mathbf{v}_k}{dt}-\mathbf{f}_k-\rho_k^{-1}\nabla\cdot\boldsymbol{\tau}_k+\rho_k^{-1}\sum_{j=1}^{N}\frac{\Gamma_{kj}-\Gamma_{jk}}{2}(\mathbf{v}_k-\mathbf{v}_j)\right\}-$$

$$-p\nabla\cdot\mathbf{v}-\sum_{k=1}^{N}\boldsymbol{\tau}_k:\nabla\mathbf{v}_k\,. \qquad (37)$$

Кстати заметим, что приведённый феноменологический вывод уравнения баланса для удельной внутренней энергии смеси (при учёте в $u_m(\mathbf{x},t)$ кинетической энергии диффузии) ранее не был известен (см. замечание на стр. 119 в цитируемой монографии И. Дьярмати).

2. Производство энтропии и линейные конститутивные уравнения

Если положить в общем балансовом уравнении (6) $a\equiv S$, $\mathbf{J}_a\equiv\mathbf{J}_s$ и $\sigma_a\equiv\sigma_S$, то получим локальное уравнение баланса энтропии смеси, субстанциональная форма которого будет иметь вид:

$$\rho\frac{dS}{dt}+\nabla\cdot\mathbf{J}_S=\sigma_S\geq 0, \qquad (38)$$

где $\sigma_S(\mathbf{x},t)$ и $\mathbf{J}_S(\mathbf{x},t)-$ соответственно интенсивность «источника» и поток энтропии. Чтобы найти явную форму для этих двух величин, подставим в фундаментальное уравнение Гиббса (5), предварительно записанное вдоль

траектории движения центра масс физического элементарного объёма и приобретающее вид

$$T\frac{dS}{dt}=\frac{d\varepsilon}{dt}+p\frac{dv}{dt}-\sum_{k=1}^{N}\mu_k\frac{dc_k}{dt}, \tag{39}$$

производные $d\varepsilon/dt$, dv/dt dc_k/dt, взятые соответственно из уравнений (37), (10) и (11). В результате получим

$$\rho\frac{dS}{dt}+\nabla\cdot\left\{\left(\mathbf{J}_q-\sum_{k=1}^{N}\mu_k\mathbf{J}_k\right)/T\right\}=$$

$$=\frac{1}{T}\left\{\sum_{k=1}^{N}\mathbf{J}_k\cdot\left(\mathbf{\Lambda}_k-T\nabla\frac{\mu_k}{T}\right)-\mathbf{J}_q\cdot\frac{\nabla T}{T}+\sum_{k=1}^{N}\boldsymbol{\tau}_k:\nabla\mathbf{v}_k-\sum_{j=1}^{r}J_jA_j\right\}\equiv\sigma_S. \tag{40}$$

Здесь введены так называемые химические сродства реакций j $(j=1,...,r)$, определяемые следующим образом:

$$A_j(\mathbf{x},t)=\sum_{k=1}^{N}\nu_k\mu_k,\quad (j=1,...,r), \tag{41}$$

и термодинамические силы

$$\mathbf{\Lambda}_k(\mathbf{x},t)\equiv\mathbf{f}_k-\frac{d^{(k)}\mathbf{v}_k}{dt}+\rho_k^{-1}\nabla\cdot\boldsymbol{\tau}_k-\tfrac{1}{2}\rho_k^{-1}\sum_{j=1}^{N}(\Gamma_{kj}-\Gamma_{jk})(\mathbf{v}_k-\mathbf{v}_j). \tag{42}$$

Следует заметить, что в общем случае рассеяние энергии $T\sigma_S(\mathbf{x},t)\geq 0$, являющееся билинейной положительно определённой величиной, определяется набором обобщённых термодинамических потоков $\boldsymbol{\mathcal{Y}}(\mathbf{x},t)$ и соответствующих им обобщённых термодинамических сил $\boldsymbol{\mathcal{X}}(\mathbf{x},t)$

$$T\sigma_S(\boldsymbol{\mathcal{Y}},\boldsymbol{\mathcal{X}})=\sum_{j=1}^{f}\mathcal{Y}_j\mathcal{X}_j, \tag{42}$$

где f − количество независимых скалярных потоков $\mathcal{Y}_j(\mathbf{x},t)$ и сил $\mathcal{X}_j(\mathbf{x},t)$ (*де Гроот, Мазур, 1964*). При этом термодинамические потоки и силы могут быть определены, вообще говоря, различным образом. Необходимо только, чтобы они были сопряжены между собой соотношением (42). Выбор же их

вида в каждом конкретном случае зависит от удобства рассмотрения проблемы. Следствием отсутствия интерференции потоков и термодинамических сил различной тензорной размерности в изотропной системе (принцип Кюри) является тот факт, что можно рассматривать векторные явления диффузии и теплопроводности независимо от явлений скалярных или тензорных. В данной работе мы остановимся на выводе определяющих соотношений только для векторных явлений.

Для рассеяния энергии за счёт диффузии и теплопроводности имеем следующее выражение

$$T\sigma_S(\mathbf{x},t) = -\mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q + \sum_{k=1}^{N} \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{X}_k^*, \tag{43}$$

где

$$\mathbf{X}_q(\mathbf{x},t) \equiv -\frac{1}{T}\nabla T, \quad \mathbf{X}_k^*(\mathbf{x},t) \equiv \mathbf{\Lambda}_k - T\nabla\frac{\mu_k}{T}, \quad (k = 1,2,...,N). \tag{44}$$

Для возможности сравнения (выведенных далее методами неравновесной термодинамики) определяющих соотношений для термодинамических потоков диффузии $\mathbf{J}_k(\mathbf{x},t)$ и тепла $\mathbf{J}_q(\mathbf{x},t)$ и аналогичных соотношений, полученных газокинетическими методами (см., например, *Гиршфельдер и др., 1961; Ферцигер, Капер, 1976*), выразим градиенты химических потенциалов $\mu_k(\mathbf{x},t)$ частиц сорта k через градиенты термогидродинамических параметров. Считая далее рассматриваемую многокомпонентную среду неидеальной системой, запишем химический потенциал $\mu_k(\mathbf{x},t)$ на единицу массы компонента k в виде (см. *Prigogine, Defay, 1950*)

$$\mu_k(T,p,x_k) = \mu_k^{\varnothing}(T,p) + \frac{\mathrm{k}T}{m_k} ln a_k, \quad (k = 1,2,...,N), \tag{45}$$

где $\mu_k^{\varnothing}(T,p)$ − химический потенциал чистого компонента k при данных температуре T и давлении p; $a_k = x_k\gamma_k$, $\gamma_k(T,p,x_k)$, n_k, $x_k = n_k / n$ − соответственно активность, коэффициент активности, числовая плотность и молярная концентрация k-го компонента; $n = \sum_{k=1}^{N} n_k$ − полная числовая плотность системы. Для неидеальных смесей активность $a_k = a_k(p,T,x_k)$ определяется из теории или эксперимента так же, как и функция $\mu_k^{\varnothing}(T,p)$.

Если теперь воспользоваться известными термодинамическими соотно-

шениями (см., *Prigogine, Defay, 1950*)

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\mu_k}{T}\right)_p = -\frac{h_k}{T^2}, \quad \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial p}\right)_T = \frac{v_k^*}{m_k}, \quad (k = 1, 2, ..., N), \tag{46}$$

то получим

$$T\nabla\left(\frac{\mu_k}{T}\right) = \frac{\mathrm{k}T}{m_k}\frac{(\nabla a_k)_{p,T}}{a_k} + \frac{v_k^*}{m_k}\nabla p - \frac{h_k}{T}\nabla T, \quad (k = 1, 2, ..., N). \tag{47}$$

Здесь $v_k^*(\mathbf{x}, t)$, h_k – соответственно парциальный удельный объём и удельная энтальпия k-го компонента. Подставляя (47) в (44) и (43), найдём

$$T\sigma_S(\mathbf{x}, t) = \mathbf{q} \cdot \mathbf{X}_q - \sum_{k=1}^{N} \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{X}_k, \tag{48}$$

где

$$\mathbf{X}_k(\mathbf{x}, t) \equiv \frac{h_k}{T}\nabla T - \mathbf{X}_k^*(\mathbf{x}, t) = \frac{\mathrm{k}T}{m_k}(\nabla ln a_k)_{p,T} + \frac{v_k^*}{m_k}\nabla p - \mathbf{\Lambda}_k \tag{49}$$

$$(k = 1, 2, ..., N).$$

Феноменологические соотношения для потоков через силы для многокомпонентной среды. В состояниях, близких к состоянию равновесия, потоки можно представить в виде линейных функций от сил (основной постулат термодинамики необратимых процессов):

$$q^\alpha(\mathbf{x}, t) = \mathcal{L}_{00}^{\alpha\beta} \mathrm{X}_{q\beta} - \sum_{j=1}^{N} \mathcal{L}_{oj}^{\alpha\beta} \mathrm{X}_{j\beta}, \tag{50}$$

$$\mathrm{J}_k^\alpha(\mathbf{x}, t) = \mathcal{L}_{k0}^{\alpha\beta} \mathrm{X}_{q\beta} - \sum_{j=1}^{N} \mathcal{L}_{kj}^{\alpha\beta} \mathrm{X}_{j\beta}, \quad (k = 1, 2, ..., N). \tag{51}$$

Здесь индексы $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ относятся к прямоугольной системе координат. Кинетические коэффициенты $\mathcal{L}_{kj}^{\alpha\beta}$ $(k, j = 1, 2, ..., N)$ представляют собой тензоры, зависящие от определяющих параметров, характеризующих геометрическую симметрию среды. Далее будем рассматривать изотропные среды относительно полной группы ортогональных преобразований координат. Со-

гласно общей теории тензоров (см. *Седов, 1971*) свойства симметрии изотропных сред вполне характеризуются метрическим тензором $g^{\alpha\beta}$; все тензоры будут тензорными функциями только метрического тензора:

$$\mathcal{L}_{kj}^{\alpha\beta} = \alpha_{kj}\, g^{\alpha\beta}, \quad (k, j = 0,1,2,...,N).$$

Для изотопной среды в прямоугольной системе координат

$$g^{\alpha\beta} = \delta^{\alpha\beta} = \begin{cases} 1, & \alpha = \beta; \\ 0, & \alpha \neq \beta \end{cases}$$

и феноменологические уравнения, связывающие термодинамические потоки и силы, примут вид

$$\mathbf{q}(\mathbf{x},t) = \alpha_{00}\mathbf{X}_q - \sum_{j=1}^{N} \alpha_{0j}\mathbf{X}_j, \tag{52}$$

$$\mathbf{J}_k(\mathbf{x},t) = \alpha_{k0}\mathbf{X}_q - \sum_{j=1}^{N} \alpha_{kj}\mathbf{X}_j, \quad (k = 1,2,...,N). \tag{53}$$

Как только постулированы линейные соотношения (52) и (53), теорема Онзагера даёт

$$\alpha_{kj} = \alpha_{jk}, \quad (k, j = 0,1,2,...,N). \tag{54}$$

Из факта независимости сил следует ещё ряд дополнительных соотношений (*де Гроот, Мазур, 1964*)

$$\sum_{j=1}^{N} \alpha_{kj} = 0, \quad (k = 0,1,2,...,N). \tag{55}$$

Таким образом, из $(N+1)^2$ коэффициентов остаётся $\frac{1}{2}N(N-1)$ независимых феноменологических коэффициентов α_{ij} $(i, j = 0,1,2,...,N)$.

Диффузионные термодинамические силы. Для дальнейших целей удобно материальные соотношения (52) и (53) для термодинамических потоков $\mathbf{q}(\mathbf{x},t)$ и $\mathbf{J}_k(\mathbf{x},t)$ записать с помощью некоторых других линейно зависимых векторов $\mathbf{d}_k^{(a)}(\mathbf{x},t)$, тесно связанных с $\mathbf{X}_k(\mathbf{x},t)$. Это можно сделать,

например, следующим образом: положим $\mathbf{d}_k^{(a)}(\mathbf{x},t) \equiv \rho_k \mathbf{X}_k / p - \rho_k \mathbf{K} / p$ и определим общий для всех компонент k вектор $\mathbf{K}$ из условия

$$\sum_{k=1}^{N} \mathbf{d}_k^{(a)}(\mathbf{x},t) = 0; \tag{56}$$

тогда, с учетом (49), получим

$$\mathbf{K} = \sum_{k=1}^{N} c_k \mathbf{X}_k = \sum_{k=1}^{N} c_k \left(\frac{\mathrm{k}T}{m_k} (\nabla ln a_k)_{p,T} + \frac{v_k^*}{m_k} \nabla p - \mathbf{\Lambda}_k \right) = \frac{1}{\rho} \nabla p - \sum_{k=1}^{N} c_k \mathbf{\Lambda}_k . \tag{57}$$

При написании (57) учтено соотношение Гиббса–Дюгема для случая постоянного давления и температуры

$$0 = \sum_{k=1}^{N} \rho_k (\nabla \mu_k)_{p,T} = \mathrm{k}T \sum_{k=1}^{N} \rho_k \frac{(\nabla ln a_k)_{p,T}}{m_k} = p \sum_{k=1}^{N} x_j (\nabla ln a_k)_{p,T}$$

и свойство $\sum_{k=1}^{N} n_k v_k^* = 1$ для парциальных удельных объёмов v_k^* (см. *де Гроот, Мазур, 1964; стр. 225*).

Используя (49) и (57), векторам $\mathbf{d}_j^{(a)}(\mathbf{x},t)$ можно придать вид:

$$\mathbf{d}_j^{(a)}(\mathbf{x},t) = x_j (\nabla ln a_j)_{p,T} + n_j v_j^* \nabla ln p - \frac{c_j}{p} \rho \mathbf{\Lambda}_j - \frac{c_j}{p} \sum_{k=1}^{N} \rho_k \mathbf{X}_k .$$

Если теперь исключить из этой формулы векторы $\mathbf{X}_k(\mathbf{x},t)$ с помощью выражения (49), то в результате будем иметь

$$\mathbf{d}_j^{(a)}(\mathbf{x},t) = x_j (\nabla ln a_j)_{p,T} + \frac{n_j v_j^* - c_j}{p} \nabla p - \frac{c_j}{p} \left(\rho \mathbf{\Lambda}_j - \sum_{k=1}^{N} \rho_k \mathbf{\Lambda}_k \right), \tag{58}$$

$$(j = 1, 2, ..., N).$$

Эти векторы обычно называют диффузионными термодинамическими силами компонента j (см., например, *Ферцигер, Капер, 1976; Колесниченко, 2017*).

Наконец, записанные с учётом выражений (42) векторы $\mathbf{d}_k^{(a)}(\mathbf{x},t)$ принимают следующую окончательную форму

$$\mathbf{d}_k^{(a)}(\mathbf{x},t) \equiv \frac{1}{p}\left\{\rho_k \frac{d^{(k)}\mathbf{v}_k}{dt} - \nabla\cdot\boldsymbol{\tau}_k - \rho_k\mathbf{f}_k + \sum_{j=1}^{N}\frac{(\Gamma_{kj}-\Gamma_{jk})}{2}(\mathbf{v}_k-\mathbf{v}_j) + \right.$$

$$\left. + px_k \frac{(\nabla a_k)_{p,T}}{a_k} + n_k v_k^* \nabla p\right\}. \qquad (59)$$

При написании этого выражения использовано, вытекающее из (30) и (42), преобразование

$$\sum_{k=1}^{N}\rho_k\boldsymbol{\Lambda}_k = \sum_{k=1}^{N}\left\{\rho_k\mathbf{f}_k - \rho_k\frac{d^{(k)}\mathbf{v}_k}{dt} + \nabla\cdot\boldsymbol{\tau}_k - \sum_{j=1}^{N}\frac{(\Gamma_{kj}-\Gamma_{jk})}{2}(\mathbf{v}_k-\mathbf{v}_j)\right\} = \nabla p +$$

$$+\sum_{k=1}^{N}\mathbf{v}_k\Gamma_k - \sum_{k=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{(\Gamma_{kj}-\Gamma_{jk})}{2}(\mathbf{v}_k-\mathbf{v}_j) = \nabla p + \sum_{k=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{(\Gamma_{kj}-\Gamma_{jk})}{2}(\mathbf{v}_k+\mathbf{v}_j) = \nabla p.$$

По поводу выражения (58) для векторов $\mathbf{d}_k^{(a)}$ важно отметить следующее. В случае, когда не учитывается вклад кинетической энергии диффузии в механическую энергию смеси u_m (при этом $\boldsymbol{\Lambda}_k \equiv \mathbf{f}_k$), а многокомпонентная среда является смесью идеальных газов (для которой $a_k = x_k$, $p = \mathrm{k}Tn$ и парциальный молярный объём $v_k^* = 1/n$), это выражение сводится к виду

$$\mathbf{d}_k = \nabla x_k + \frac{x_k - c_k}{p}\nabla p - \frac{c_k}{p}\left(\rho\mathbf{f}_k - \sum_{j=1}^{N}\rho_j\mathbf{f}_j\right),$$

широко используемому в кинетической теории многокомпонентных газов (см. *Гиршфельдер и др., 1961; Ферцигер, 76*).

Далее для краткости в выражении (59) далее будем использовать обозначение

$$\nabla_a p_k \equiv p_k \frac{(\nabla a_k)_{p,T}}{a_k} + n_k v_k^* \nabla p. \qquad (60)$$

Подставляя теперь в уравнения (52) и (53) векторы $\mathbf{X}_k = p\mathbf{d}_k^{(a)}/\rho_k + \mathbf{K}$ и

учитывая соотношения (55), получим уравнения переноса в виде:

$$\mathbf{q}(\mathbf{x},t) = \alpha_{00}\mathbf{X}_q - p\sum_{k=1}^{N}\frac{\alpha_{0k}}{\rho_k}\mathbf{d}_k^{(a)}, \tag{61}$$

$$\mathbf{J}_j(\mathbf{x},t) = \alpha_{j0}\mathbf{X}_q - p\sum_{k=1}^{N}\frac{\alpha_{jk}}{\rho_k}\mathbf{d}_k^{(a)}, \quad (j = 1,2,...,N). \tag{62}$$

Используем теперь свойство (56) для векторов $\mathbf{d}_k^{(a)}$ и соотношения (54) и (55), введём (по аналогии с кинетической теорией газов) обобщённые коэффициенты диффузии D_{ik}, обобщённые коэффициенты термодиффузии D_i^T и коэффициент λ', через который далее будет выражен коэффициент теплопроводности λ. Тогда

$$\mathbf{q}(\mathbf{x},t) = -\lambda'\nabla T - p\sum_{k=1}^{N}D_{Tk}\mathbf{d}_k^{(a)}, \tag{63}$$

$$\mathbf{J}_i(\mathbf{x},t) = -\rho_i D_{Ti}\nabla lnT - \rho_i\sum_{k=1}^{N}D_{ik}\mathbf{d}_k^{(a)}, \quad (j = 1,2,...,N), \tag{64}$$

где по определению положено

$$\lambda' \equiv \alpha_{00}/T, \quad D_{Tk} \equiv \alpha_{0k}/\rho_k = \alpha_{k0}/\rho_k, \quad (k = 1,2,...,N), \tag{65}$$

$$D_{ik} = D_{ki} \equiv p\alpha_{ik}/\rho_i\rho_k, \quad (i,k = 1,2,...,N). \tag{66}$$

Согласно соотношениям (55), связывающим кинетические коэффициенты α_{0k} и α_{ik}, введённые нами обобщённые коэффициенты диффузии и термодиффузии являются линейно зависимыми:

$$\sum_{k=1}^{N}\rho_k D_{Tk} = 0, \quad {}^{(1)} \qquad \sum_{k=1}^{N}\rho_k D_{ki} = 0, \quad {}^{(2)} \quad (k = 1,2,...,N). \tag{67}$$

Таким образом, имеем $\frac{1}{2}N(N-1)$ независимых многокомпонентных коэффициентов диффузии D_{ij}, которые вместе с $N-1$ независимыми коэффициентами термодиффузии и коэффициентом λ' дадут $\frac{1}{2}N(N+1)$ независимых коэффициентов переноса в согласии с общей теорией Онзагера (см.(52)-(55)).

Выражения (63) и (64) в частном случае идеальных смесей тождественно совпадают с аналогичными соотношениями, полученными феноменологически, например, в монографии (*Колесниченко, Маров 2009*).

Термодиффузионные отношения. Известно, что термодиффузия является эффектом второго порядка малости, важным лишь в тех случаях, когда существует большая разница в массах, участвующих в процессе переноса компонентов. Для дальнейших целей удобно ввести новые коэффициенты переноса для описания эффектов термодиффузии – так называемые термодиффузионные отношения $\mathrm{k}_{\mathrm{T}\alpha}(\mathbf{x},t)$:

$$\sum_{k=1}^{N} D_{ki}\,\mathrm{k}_{Tk} = D_{Ti}\,, \quad (j=1,2,...,N)\,, \tag{68}$$

$$\sum_{\alpha=1}^{N} k_{T\alpha}(\mathbf{x},t) = 0\,. \tag{69}$$

Термодиффузионное отношение $\mathrm{k}_{T\alpha}(\mathbf{x},t)$ характеризует меру относительной значимости термодиффузии по отношению к обычной диффузии. В силу соотношений ($67^{(2)}$) детерминант коэффициентов системы уравнений (68) обращается в нуль. Единственным решением системы однородных уравнений, соответствующих уравнениям (68), является N-компонентный вектор массовых концентраций $c_\alpha \equiv \rho_\alpha/\rho$, но, согласно ($67^{(1)}$), этот вектор ортогонален N-компонентному вектору коэффициентов термодиффузии. Таким образом, уравнения (68) имеют решение в форме некоторого вектора $\mathbf{k}_T$ с компонентами $\mathrm{k}_{Tj}(\mathbf{x},t)$ $(j=1,2,...,N)$, определёнными с точностью до некоторой произвольной постоянной, умноженной на ρ_α; условие (69) обеспечивает единственность вектора $\mathbf{k}_T$.

При использовании коэффициентов k_{Tj} выражение (64) для потока диффузии $\mathbf{J}_i(\mathbf{x},t)$ может быть записано в виде следующего обобщённого *закона Фика*:

$$\mathbf{J}_i(\mathbf{x},t) = -\rho_i \sum_{k=1}^{N} D_{ik}\left(\mathbf{d}_k + \mathrm{k}_{Tk}\,\nabla lnT\right), \quad (i=1,2,...,N)\,. \tag{70}$$

Относительно соотношения (63) для потока тепла $\mathbf{q}(\mathbf{x},t)$ сделаем теперь следующее важное замечание. Коэффициент λ' не может быть определён в

результате прямого экспериментального измерения, так как градиент температуры в газовой смеси вызывает термодиффузию и, следовательно, приводит к градиентам концентрации. Поэтому даже в стационарных процессах векторы $\mathbf{d}_k^{(a)}$ не равны нулю, а значит, и тепловой поток, обусловленный градиентом температуры, всегда сопровождается тепловым потоком, обусловленным и градиентами концентрации. С помощью соотношений (64), (66) и (70) можно выразить векторы $\mathbf{d}_k^{(a)}$ через потоки диффузии и градиент температуры:

$$\sum_{k=1}^{N} D_{Tk}\,\mathbf{d}_k^{(a)} = \sum_{k=1}^{\mathrm{N}}\sum_{j=1}^{\mathrm{N}} D_{kj} k_{Tj} \mathbf{d}_k^{(a)} = -\sum_{j=1}^{N} k_{Tj}\left(\frac{1}{\rho_j}\mathbf{J}_j + D_{Tj}\nabla lnT\right). \qquad (71)$$

Подставляя это выражение в (63), получим определяющее соотношение для вектора приведённого теплового потока в виде

$$\mathbf{q}(\mathbf{x},t) = -\lambda\nabla T + p\sum_{k=1}^{N}\frac{\mathrm{k}_{Tk}}{\rho_k}\mathbf{J}_k, \qquad (72)$$

где $\lambda(\mathbf{x},t)$– истинный (молекулярный) коэффициент теплопроводности многокомпонентной смеси,

$$\lambda(\mathbf{x},t) \equiv \lambda' - \mathrm{k}\,n\sum_{j=1`}^{N}\mathrm{k}_{Tj}\,D_{Tj}\,. \qquad (73)$$

Именно этот коэффициент можно непосредственно измерить экспериментально в стационарной системе, поскольку в стационарном случае все потоки диффузии $\mathbf{J}_j$ равны нулю, когда газ в целом покоится. Наконец, из (70) и (72) следует, что вклад эффектов теплопроводности и диффузии в выражение (43) для скорости возникновения энтропии равен

$$\overset{(вект)}{\sigma_{(S)}} = \lambda\left|\nabla\ln T\right|^2 + p\sum_{k=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} D_{kj}\left(\mathbf{d}_k^{(a)} + \mathrm{k}_{Tk}\nabla\ln T\right)\cdot\left(\mathbf{d}_j^{(a)} + k_{Tj}\nabla\ln T\right) \geq 0. \qquad (74)$$

Из условия того, что одно из слагаемых может быть равно нулю, тогда как другие не равны нулю, следует, что коэффициент теплопроводности $\lambda > 0$, а для коэффициентов многокомпонентной диффузии справедливо неравенство

$$\sum_{k=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} D_{kj}\mathbf{y}_k\mathbf{y}_j \geq 0 \tag{75}$$

при любых векторах $\mathbf{y}_j$, удовлетворяющих условию $\sum_j \mathbf{y}_j = 0$. Из свойств неотрицательно определённой матрицы коэффициентов D_{kj} можно указать следующие *условия Сильвестра*: $D_{kk} \geq 0$ – неотрицательность всех элементов матрицы D_{kj} на главной диагонали; $D_{kj}D_{jk} \leq D_{kk}D_{jj}$ (каждый минор неотрицательно определённой матрицы D_{kj}, содержащий элементы её главной диагонали как свою собственную главную диагональ, также должен быть неотрицательным) и т.п. В пределах указанных ограничений коэффициенты диффузии D_{kj} изменяются в очень широком диапазоне значений в соответствии со степенью связи между процессами тепло- и массопереноса.

3. Соотношения Стефана–Максвелла и поток тепла для многокомпонентной неидеальной среды

Использование определяющих соотношений (64) для потоков диффузии $\mathbf{J}_k(\mathbf{x},t)$ в общем многокомпонентном случае крайне затруднительно, поскольку в литературе за редким исключением отсутствуют какие-либо практические сведения по обобщённым коэффициентам многокомпонентной диффузии $D_{kj}(\mathbf{x},t)$, а существующие экспериментальные данные относятся в основном к коэффициентам диффузии в бинарных газовых смесях $\mathcal{D}_{kj}(\mathbf{x},t)$. Одновременно газокинетическая теория смесей даёт чрезвычайно громоздкие формулы, связывающие коэффициенты диффузии $D_{kj}(\mathbf{x},t)$ с бинарными коэффициентами $\mathcal{D}_{kj}(\mathbf{x},t)$ для различных пар компонентов смеси. Эти формулы обычно трудно использовать при решении конкретных задач. К тому же система диффузионных уравнений, получающаяся после подстановки $\mathbf{J}_k(\mathbf{x},t)$ из (64) в балансовые уравнения (11), оказывается не разрешённой относительно старших производных. Как известно, численная реализация подобных систем сопряжена с определёнными трудностями. Поэтому при анализе процессов диффузии в многокомпонентных газовых смесях часто выгодна иная формулировка задачи, когда определяющие соотношения (64) для потоков диффузии $\mathbf{J}_k(\mathbf{x},t)$ используются в виде, разрешённом относительно

диффузионных термодинамических сил $\mathbf{d}_k(\mathbf{x},t)$ через потоки $\mathbf{J}_j(\mathbf{x},t)$. Подобное обратное преобразование может быть записано в виде так называемых обобщённых соотношений Стефана–Максвелла, в которые, вместо обобщённых коэффициентов многокомпонентной диффузии $D_{kj}(\mathbf{x},t)$, входят молекулярные коэффициенты диффузии в бинарных газовых смесях $\mathcal{D}_{kj}(\mathbf{x},t)$

.

Обобщённые соотношения Стефана–Максвелла. Для феноменологического вывода соотношений Стефана–Максвелла разрешим уравнения (61) и (62) относительно обобщённых термодинамических сил (*Колесниченко, Тирский, 1976*)

$$\mathcal{X}_0 \equiv \mathbf{X}_q = -\frac{\nabla T}{T}, \quad \mathcal{X}_i = \mathbf{X}_i \equiv -p\frac{\mathbf{d}_i^{(a)}}{\rho_i}, \quad (i = 1,2,...,N) \tag{76}$$

через потоки $\mathbf{q}$ и $\mathbf{J}_k(1,2,...,N)$. В соотношениях (61) и (62) только N независимых уравнений, так как

$$\sum_{k=1}^{N} \mathbf{J}_k = 0, \tag{77}$$

$$\sum_{k=1}^{N} \alpha_{k0} = 0, \quad \sum_{k=1}^{N} \alpha_{kj} = 0, \quad (k = 1,2,...,N). \tag{78}$$

Поэтому опустим последнее уравнение из системы (62) и запишем соотношения (61) и (62) в виде

$$\mathbf{q} - \alpha_{00}\mathcal{X}_q = \sum_{k=1}^{N-1} \alpha_{0k}(\mathcal{X}_k - \mathcal{X}_N), \tag{79}$$

$$\mathbf{J}_j - \alpha_{j0}\mathcal{X}_q = \sum_{k=1}^{N-1} \alpha_{jk}(\mathcal{X}_k - \mathcal{X}_N), \quad (j = 1,2,...,N-1). \tag{80}$$

Разрешая систему (80) относительно $(\mathcal{X}_k - \mathcal{X}_N)$ $(j = 1,2,...,N-1)$, найдём

$$\mathcal{X}_j - \mathcal{X}_N = \sum_{k=1}^{N-1} \beta_{jk}(\mathbf{J}_k - \alpha_{k0}\mathcal{X}_0), \quad (j = 1,2,...,N-1), \tag{81}$$

где элементы обратной матрицы β_{jk} удовлетворяюте соотношениям

$$\sum_{k=1}^{N-1}\beta_{ik}\alpha_{kj}=\delta^{ij}=\begin{cases}1, & i=j,\\ 0, & i\neq j.\end{cases} \tag{82}$$

Из симметрии феноменологических коэффициентов α_{ij} следует симметрия и коэффициентов β_{ij}:

$$\beta_{ij}=\beta_{ji}, \quad (i,j=1,2,...,N-1). \tag{83}$$

Из соотношения (79), с использованием (81), находим

$$\mathbf{q}=\left[\alpha_{00}-\sum_{k=1}^{N-1}\sum_{j=1}^{N-1}\alpha_{0k}\beta_{kj}\alpha_{j0}\right]\boldsymbol{\mathcal{X}}_0+\sum_{j=1}^{N-1}\left[\sum_{k=1}^{N-1}\alpha_{0k}\beta_{kj}\right]\mathbf{J}_j. \tag{84}$$

Умножая каждое из уравнений (81) на $c_i(\mathbf{x},t)$ и суммируя их от 1 до $(N-1)$, найдём

$$\boldsymbol{\mathcal{X}}_N=\boldsymbol{\mathcal{X}}_0\sum_{k=1}^{N-1}\sum_{j=1}^{N-1}c_j\beta_{jk}\alpha_{k0}-\sum_{k=1}^{N-1}\mathbf{J}_k\left(\sum_{j=1}^{N-1}c_j\beta_{jk}\right), \tag{85}$$

$$\boldsymbol{\mathcal{X}}_i=\boldsymbol{\mathcal{X}}_0\sum_{k=1}^{N-1}\left(\sum_{j=1}^{N-1}c_j\beta_{jk}-\beta_{ik}\right)\alpha_{k0}-\sum_{k=1}^{N-1}\left(\sum_{j=1}^{N-1}c_j\beta_{jk}-\beta_{ik}\right)\mathbf{J}_k, \tag{86}$$

$$(i=1,2,...,N).$$

Сила $\boldsymbol{\mathcal{X}}_0$ может быть найдена из выражения (84). Уравнения (85) и (86) представляют собой искомое обращение соотношений (62).

Для того чтобы записать эти уравнения в виде обобщённых соотношений Стефана−Максвелла с симметричными коэффициентами, прибавим к уравнениям (84), (85) и (86) уравнение (77), соответственно умноженное на константы a_0, a_N и a_i $(i=1,2,...,N-1)$, и определим свободные параметры a_0 и a_i из условия симметрии коэффициентов $\mathcal{A}_{ik}=\mathcal{A}_{ki}$. Для этого необходимо положить

$$a_0=-\sum_{k=1}^{N-1}\sum_{j=1}^{N-1}c_j\beta_{jk}\alpha_{k0}, \tag{87}$$

$$a_i = a_N - \sum_{k=1}^{N-1} c_k \beta_{ki}, \quad (i = 1, 2, ..., N-1). \tag{88}$$

Тогда получим

$$\mathbf{q} = \mathcal{A}_{00} \boldsymbol{\mathcal{X}}_0 + \sum_{k=1}^{N} \mathcal{A}_{0k} \mathbf{J}_k, \tag{89}$$

$$-\boldsymbol{\mathcal{X}}_i = \mathcal{A}_{i0} \boldsymbol{\mathcal{X}}_0 + \sum_{k=1}^{N} \mathcal{A}_{ik} \mathbf{J}_k, \quad (i = 1, 2, ..., N), \tag{90}$$

где коэффициенты $\mathcal{A}_{ik}$ равны

$$\mathcal{A}_{00} = \alpha_{00} - \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{j=1}^{N-1} \alpha_{0k} \beta_{kj} \alpha_{j0}, \tag{91}$$

$$\mathcal{A}_{0N} = \mathcal{A}_{N0} = a_0 = -\sum_{k=1}^{N-1} \sum_{j=1}^{N-1} c_j \beta_{jk} \alpha_{k0}, \tag{92}$$

$$\mathcal{A}_{0i} = \mathcal{A}_{i0} = a_0 + \sum_{k=1}^{N-1} \alpha_{0k} \beta_{ki} = \sum_{k=1}^{N-1} \alpha_{0k} \left(\beta_{ki} - \sum_{j=1}^{N-1} c_j \beta_{jk} \right), \tag{93}$$

$$(i = 1, 2, ..., N-1),$$

$$\mathcal{A}_{ik} = \mathcal{A}_{ki} = a_N + \sum_{j=1}^{N-1} c_j \left(\beta_{ji} + \beta_{jk} \right) - \beta_{ik}, \quad (i = 1, 2, ..., N-1), \tag{94}$$

$$\mathcal{A}_{Ni} = \mathcal{A}_{iN} = a_N + \sum_{k=1}^{N-1} c_k \beta_{ki}, \tag{95}$$

$$\mathcal{A}_{NN} = -a_N, \tag{96}$$

причём имеет место тождество

$$\sum_{\alpha=1}^{N} c_k \mathcal{A}_{k0} = 0. \tag{97}$$

Таким образом, коэффициенты $\mathcal{A}_{ik}$ $(i, k = 0, 1, ..., N)$ определены с точностью до константы a_N, которую, вообще говоря, можно выбрать произ-

вольно. Здесь определим её, считая потоки $\mathbf{J}_i$ $(i=1,2,...,N)$ произвольными.

Перепишем соотношения (89), (90) в виде

$$\boldsymbol{\mathcal{X}}_0 = \frac{1}{\mathcal{A}_{00}}\mathbf{q} - \sum_{k=1}^{N}\frac{\mathcal{A}_{0k}}{\mathcal{A}_{00}}\mathbf{J}_k, \tag{98}$$

$$\boldsymbol{\mathcal{X}}_i = -\frac{\mathcal{A}_{i0}}{\mathcal{A}_{00}}\mathbf{q} + \sum_{k=1}^{N}\left(\frac{\mathcal{A}_{i0}\mathcal{A}_{0k}}{\mathcal{A}_{00}} - \mathcal{A}_{ik}\right)\mathbf{J}_k, \quad (i=1,2,...,N). \tag{99}$$

Используя тождество (56), обозначения (76) и произвольность векторов $\mathbf{J}_k$, с учётом (97) (99), получим

$$\sum_{k=1}^{N} c_k \mathcal{A}_{ki} = 0, \quad (i=1,2,...,N). \tag{100}$$

Подставляя в эти соотношения коэффициенты (94) и (95), находим a_N:

$$a_N = -\sum_{k=1}^{N-1}\sum_{j=1}^{N-1} c_k c_j \beta_{kj}. \tag{101}$$

Таким образом, константы в (94)-(96) определены полностью через элементы симметричной матрицы феноменологических коэффициентов α_{ij} и элементы обратной к ней симметричной матрицы β_{ij} (см. (83)).

Приведём теперь выражения (90) к виду так называемых обобщённых соотношений Стефана−Максвелла для многокомпонентной диффузии. Вычтем для этого из (90) соответствующее равенство (100), умноженное на $\mathbf{J}_i/c_i$, тогда найдём

$$-\boldsymbol{\mathcal{X}}_i = \mathcal{A}_{i0}\boldsymbol{\mathcal{X}}_0 + \sum_{k=1}^{N}\rho_k \mathcal{A}_{ik}\left(\mathbf{w}_k - \mathbf{w}_i\right), \quad (i=1,2,...,N), \tag{102}$$

или в более привычных обозначениях

$$\mathbf{d}_i^{(a)} = \sum_{k=1}^{N}\frac{\rho_i\rho_k}{p}\mathcal{A}_{ik}\left(\mathbf{w}_k - \mathbf{w}_i\right) - \frac{\rho_i\mathcal{A}_{i0}}{p}\frac{\nabla T}{T}, \quad (i=1,2,...,N). \tag{103}$$

Осталось ещё показать, что

$$\mathcal{A}_{i0} = -\sum_{k=1}^{N} \rho_k \mathcal{A}_{ik} \left(\frac{\alpha_{0k}}{\rho_k} - \frac{\alpha_{0i}}{\rho_i} \right), \quad (i = 1, 2, ..., N). \tag{104}$$

Используя для этого (92)-(97) и тождества (101), найдём

$$\sum_{k=1}^{N} \rho_k \mathcal{A}_{ik} \left(\frac{\alpha_{0k}}{\rho_k} - \frac{\alpha_{0i}}{\rho_i} \right) = \sum_{k=1}^{N-1} \rho_k \left(\frac{\alpha_{0k}}{\rho_k} - \frac{\alpha_{0i}}{\rho_i} \right) \left[\alpha_N + \sum_{j=1}^{N-1} c_j (\beta_{ji} + \beta_{jk}) - \beta_{ik} \right] +$$

$$+ \rho_N \left(\frac{\alpha_{0N}}{\rho_N} - \frac{\alpha_{0i}}{\rho_i} \right) \left(a_N + \sum_{k=1}^{N-1} c_k \beta_{ki} \right) = \sum_{k=1}^{N-1} \alpha_{0k} \left(\sum_{j=1}^{N-1} c_j \beta_{jk} - \beta_{ik} \right) -$$

$$\frac{\alpha_{0i}}{c_i} \left(a_N + \sum_{k=1}^{N-1} c_k \beta_{ki} \right) - \sum_{k=1}^{N-1} \frac{c_k}{c_i} \alpha_{0i} \left(\sum_{j=1}^{N-1} c_j \beta_{jk} - \beta_{ik} \right) =$$

$$= \sum_{k=1}^{N-1} \alpha_{0k} \left(\sum_{j=1}^{N-1} c_j \beta_{jk} - \beta_{ik} \right) = -\mathcal{A}_{i0}. \tag{105}$$

Подставляя (104) в (103) и используя для коэффициентов термодиффузии обозначения (65), окончательно найдём

$$\mathbf{d}_i^{(a)} = \sum_{k=1}^{N} \frac{\rho_k \rho_i \mathcal{A}_{ik}}{p} \left(\mathbf{w}_k - \mathbf{w}_j \right) + \frac{\nabla T}{T} \sum_{k=1}^{N} \frac{\rho_k \rho_i \mathcal{A}_{ik}}{p} \left(D_{Tk} - D_{Ti} \right), \tag{106}$$
$$(i = 1, 2, ..., N),$$

что полностью совпадает для случая идеальных смесей с классическими соотношениями Стефана–Максвелла (*см., например, Колесниченко, 2017*)

$$\mathbf{d}_i = \sum_{k=1}^{N} \frac{n_k n_i}{n^2 \mathcal{D}_{ik}} \left(\mathbf{w}_k - \mathbf{w}_j \right) + \nabla lnT \sum_{k=1}^{N} \frac{n_k n_i}{n^2 \mathcal{D}_{ik}} \left(D_{Tk} - D_{Ti} \right), \tag{107}$$

если отождествить бинарные коэффициенты диффузии $\mathcal{D}_{ik}$ кинетической теории с выражением

$$\mathcal{D}_{ik} = \mathrm{k} T / m_i m_k n \mathcal{A}_{ik}. \tag{108}$$

Заметим, что эти коэффициенты считаются независящими от концентраций x_k и нет необходимости вычислять их из свойств молекул. Можно пользо-

ваться экспериментальными значениями, измеренными на бинарных смесях (см. *Франк-Каменецкий, 1987*).

Как было отмечено выше, очень удобными параметрами термодиффузионных процессов являются термодиффузионные отношения k_{Tk}, которые определим здесь через феноменологические коэффициенты $\mathcal{A}_{k0}$ по формуле

$$\mathrm{k}_{Tk} = \rho_k \mathcal{A}_{k0} / p. \tag{109}$$

Тогда, в силу (97), справедливо равенство (69). Кроме того, используя преобразование (105), а также определения (108) и (109), легко получить следующую систему уравнений

$$\sum_{k=1}^{N} \frac{n_i n_k}{\mathcal{D}_{ik} n^2} \left(D_{Ti} - D_{Tk} \right) = \mathrm{k}_{Ti}(\mathbf{x}, t), \quad (i = 1, 2, ..., N-1), \tag{110}$$

для нахождения термодиффузионных отношений k_{Ti} через бинарные коэффициенты диффузии $\mathcal{D}_{ki}$ и коэффициенты термодиффузии D_{Ti}. Таким образом, введённые ранее формулами (68) и (69) термодиффузионные отношения k_{Tk} полностью совпадают с коэффициентами (109).

Наконец, используя формулы (108) и (110), перепишем обобщённые соотношения Стефана–Максвелла (103) для неидеальных смесей в следующем окончательном виде:

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{n_i n_k}{n^2 \mathcal{D}_{ik}} \left(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_k \right) - \mathrm{k}_{Tk} \nabla ln T = \mathbf{d}_k^{(a)}, \ (k = 1, 2, ..., N), \tag{111}$$

где

$$\mathbf{d}_k^{(a)} \equiv \frac{1}{p} \left\{ \rho_k \frac{d^{(k)} \mathbf{v}_k}{dt} - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_k - \rho_k \mathbf{f}_k - \tfrac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} (\Gamma_{ki} - \Gamma_{ik})(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_k) + \nabla_a p_k \right\}. \tag{112}$$

Эта форма соотношений Стефана–Максвелла, предназначенная для нахождения скоростей относительной диффузии, наиболее удобна при решении гидродинамических задач, поскольку коэффициенты переноса $\mathcal{D}_{ki}(\mathbf{x}, t)$ и $\mathrm{k}_{Tk}(\mathbf{x}, t)$ имеют существенно более простые выражения для практического вычисления, чем многокомпонентные коэффициенты диффузии $D_{ik}(\mathbf{x}, t)$ и коэффициенты термодиффузии $D_{Tk}(\mathbf{x}, t)$.

Существует интересная трактовка соотношения Стефана–Максвелла (111) как уравнения движения отдельного компонента неидеальной смеси (см., например, «Примечание И» в монографии Чепмена и Каулинга (1960)). При этом столкновения между молекулами k-го и i-го компонент приводят к силе, действующей на каждое вещество и стремящейся ликвидировать относительную скорость $(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_k)$. При подстановке (112) в (111) получим

$$\rho_k \frac{d^{(k)}\mathbf{v}_k}{dt} = -\nabla_a p_k + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_k + \rho_k \mathbf{f}_k + \sum_{i=1}^{N} \theta_{ik} n_i n_k \left(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_k\right) +$$

$$+ \tfrac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} (\Gamma_{ki} - \Gamma_{ik})(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_k) + \mathrm{k}\, n\, \mathrm{k}_{Ti} \nabla T, \qquad (113)$$

где $\theta_{ki} = \mathrm{k}T / n\mathcal{D}_{ki}$, причём параметр $\theta_{ki}(\mathbf{x}, t)$ (по крайней мере, грубо) не зависит от пропорций смеси (*Чепмен, Каулинг, 1960*); предпоследнее слагаемое описывает изменение импульса компонента k при химических реакциях.

Следует отметить, что в отличие от аналогичного уравнения движения, полученного в приближении равного ускорения (когда $d^{(k)}\mathbf{v}_k / dt \equiv d\mathbf{v} / dt$) методами кинетической теории в цитируемой выше монографии, система (113) есть система гидродинамических уравнений неидеальной смеси с подлинными силами инерции.

Полный поток тепла в идеальных многокомпонентных средах. Из соотношения (89), с учётом (109), следует выражение для приведённого потока тепла $\mathbf{q}$

$$\mathbf{q} = \mathcal{A}_{00} \boldsymbol{\mathcal{X}}_0 + \sum_{k=1}^{N} \mathcal{A}_{0k} \mathbf{J}_k = -\lambda \nabla T + p \sum_{k=1}^{N} \mathrm{k}_{Tk} \mathbf{w}_k, \qquad (114)$$

где формулой

$$\lambda = \mathcal{A}_{00} / T \qquad (115)$$

определён так называемый истинный коэффициент теплопроводности, который связан с ранее введённым коэффициентом λ' соотношением

$$\lambda = \lambda' - \mathrm{k}T \sum_{k=1}^{N} \mathrm{k}_{Tk} D_{Tk} = \lambda' - \mathrm{k}T \sum_{k=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \mathrm{k}_{Tk} D_{kj} \mathrm{k}_{Tj}. \qquad (116)$$

Действительно, в силу (82), (91) и легко выводимого с использованием фор-

мул (92) и (93) преобразования $\sum_{k=1}^{N}\alpha_{jk}\mathcal{A}_{k0}=\alpha_{0k}$, будем иметь

$$\mathcal{A}_{00}\equiv\alpha_{00}-\sum_{j=1}^{N-1}\sum_{k=1}^{N-1}\alpha_{0k}\beta_{kj}\alpha_{0j}=\alpha_{00}-\sum_{j=1}^{N-1}\sum_{k=1}^{N-1}\alpha_{0k}\beta_{kj}\Big[\alpha_{0N}\mathcal{A}_{N0}+$$

$$+\sum_{i=1}^{N-1}\alpha_{ji}\mathcal{A}_{i0}\Big]=\alpha_{00}-\sum_{k=1}^{N-1}\alpha_{0k}\mathcal{A}_{k0}-\mathcal{A}_{N0}\alpha_{0N}=\alpha_{00}-\sum_{k=1}^{N}\alpha_{0k}\mathcal{A}_{k0}. \quad (117)$$

Отсюда, при использовании определений (65), (109) и (115), следует выражение (116).

Таким образом, полный поток тепла в многокомпонентных средах может быть записан в виде

$$\mathbf{J}_q=-\lambda\nabla T+p\sum_{k=1}^{N}\mathrm{k}_{Tk}\rho_k^{-1}\mathbf{J}_k+\sum_{k=1}^{N}h_k\mathbf{J}_k \quad (119)$$

в полном согласии с кинетической теорией газов (см. *Ферцигер, Капер, 1976*).

Определение многокомпонентных коэффициентов диффузии через бинарные коэффициенты диффузии. Получим теперь алгебраические уравнения, позволяющие вычислять многокомпонентные коэффициенты диффузии D_{kj} через бинарные диффузионные коэффициенты $\mathcal{D}_{kj}$. Легко проверить, что справедливо соотношение

$$\sum_{\substack{k=1\\k\neq j}}^{N}\mathcal{A}_{kj}(\rho_k\alpha_{ij}-\rho_\alpha\alpha_{ik})=\rho_i\left(\delta^{ji}-c_j\right),\ \ (j,i=1,2,...,N). \quad (120)$$

Действительно, в силу (65), (66), (94) и (97) имеем

$$\sum_{\substack{k=1\\k\neq j}}^{N}\mathcal{A}_{kj}\left(\rho_k\alpha_{ij}-\rho_j\alpha_{ik}\right)=\sum_{k=1}^{N}\mathcal{A}_{kj}\left(\rho_k\alpha_{ij}-\rho_j\alpha_{ik}\right)=-\rho_j\sum_{k=1}^{N}\mathcal{A}_{kj}\alpha_{ik}=$$

$$=-\rho_j\left(\sum_{k=1}^{N-1}\mathcal{A}_{kj}\alpha_{ik}+\mathcal{A}_{kN}\alpha_{\gamma N}\right)=-\rho_j\left[\sum_{l=1}^{N-1}c_l\left(\sum_{k=1}^{N-1}\beta_{lk}\alpha_{ki}\right)-\sum_{k=1}^{N-1}\beta_{kj}\alpha_{ik}\right]=$$

$$= -\rho_j \left(\sum_{k=1}^{N-1} c_k \delta^{ki} - \delta^{ji} \right) = \rho_i (\delta^{ji} - c_j). \qquad (121)$$

При использовании обозначений (66) и (108) для величин $\alpha_{ik} = \rho_i \rho_k D_{ki} / p$ и $\mathcal{A}_{ik} = p / m_i m_k n^2 \mathcal{D}_{ik}$, соотношения (121) могут быть переписаны в виде следующих уравнений

$$\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{N} \frac{n_k n_i}{n^2 \mathcal{D}_{ik}} \left(D_{ji} - D_{ki} \right) = \delta^{ji} - c_i, \ (i, j = 1, 2, ..., N), \qquad (122)$$

пригодных для определения многокомпонентных коэффициентов диффузии смеси D_{ij} $(i, j = 1, 2, ..., N)$ через бинарные диффузионные коэффициенты $\mathcal{D}_{ik}$ $(i, k = 1, 2, ..., N)$. Уравнения (122) линейно зависимы (т.к. их суммирование по i приводит к тождеству), поэтому к ним следует добавить ещё одно уравнение, а именно ($67^{(2)}$).

Тогда уравнениям (122) и ($67^{(2)}$) можно придать следующий вид:

$$\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{N} \left(\frac{n_i n_k}{\mathcal{D}_{ik}} + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^{N} \frac{n_i n_l}{\mathcal{D}_{il}} \right) D_{jk} = n^2 (c_i - \delta^{ji}) \ \ (i, j = 1, 2, ..., N), \qquad (123)$$

который является весьма удобным для практических расчётов многокомпонентных коэффициентов диффузии $D_{jk}(\mathbf{x}, t)$. В частном случае смеси, состоящей из трёх компонент, уравнения (123) позволяют найти следующие выражения для коэффициентов многокомпонентной диффузии

$$D_{11} = \frac{n^2}{\rho^2 n_1^2} \left(\frac{n_1 n_3 m_3^2 \mathcal{D}_{23} \mathcal{D}_{31} + n_1 n_2 m_2^2 \mathcal{D}_{12} \mathcal{D}_{23} + \left(\rho_2 + \rho_3 \right)^2 \mathcal{D}_{12} \mathcal{D}_{31}}{n_1 \mathcal{D}_{23} + n_2 \mathcal{D}_{31} + n_3 \mathcal{D}_{12}} \right), \qquad (124)$$

$$D_{12} = \frac{n^2}{\rho^2} \left(\frac{n_3 m_3^2 \mathcal{D}_{23} \mathcal{D}_{31} - m_2 (\rho_1 + \rho_2) \mathcal{D}_{12} \mathcal{D}_{23} - m_1 (\rho_2 + \rho_3) \mathcal{D}_{31} \mathcal{D}_{11}}{n_1 \mathcal{D}_{32} + n_2 \mathcal{D}_{31} + n_3 \mathcal{D}_{12}} \right). \qquad (125)$$

Выражения для остальных коэффициентов D_{ik} могут быть получены из (124) и (125) с помощью соответствующей перестановки индексов.

Следует заметить, что соотношения типа (111), (119) и (122) были впервые получены в кинетической теории газов одноатомных газов в первом приближении метода Чепмена−Энскога в известной работе (*Куртис, 1968*). Здесь же приведён их феноменологический вывод и тем самым установлен универсальный характер подобного рода соотношений.

Заключение

Мы уже отмечали то, что в литературе при определении уравнения баланса внутренней энергии обычно исходят из закона сохранения полной энергии смеси. Это связано, по-видимому, с тем, что уравнения баланса механической энергии обычно выводится раньше; и, таким образом, существует возможность вывести уравнение баланса внутренней энергии, пользуясь только ими. Иначе говоря, до последнего времени в литературе ограничивались механическими уравнениями баланса для энергетических величин, содержащих только кинетическую энергию центра масс $\frac{1}{2}\rho\mathbf{v}^2$ и не включающих в себя кинетическую энергию диффузии.

Вместе с тем уравнения баланса для полной удельной кинетической энергии системы $\frac{1}{2}\sum_k \rho_k \left|\mathbf{v}_k\right|^2$ можно записать непосредственно лишь тогда, когда его можно вывести из уравнений баланса полного импульса системы. Однако такой непосредственный вывод до последнего времени был неизвестен. В данной работе удалось преодолеть эту трудность и получить в результате правильное уравнение баланса для корректного значения локальной внутренней энергии для многокомпонентных систем. С учётом этого уравнения были термодинамически выведены обобщённые соотношения Стефана−Максвелла, являющиеся, на самом деле, системой гидродинамических уравнений смеси с подлинными силами инерции. Кроме этого, удалось получить термодинамическим путём целый ряд алгебраических соотношений для коэффициентов переноса, связывающих, в частности, термодиффузионные отношения с коэффициентами термодиффузии и многокомпонентной диффузии, истинные и парциальные коэффициенты теплопроводности, многокомпонентные и бинарные коэффициенты диффузии, что свидетельствует об их универсальном характере. Полученные результаты предназначены для моделирования жидких многокомпонентных неидеальных сред, а также газопылевых смесей с мелкодисперсной пылевой составляющей.

Работа выполнена при частичной поддержке Программы Президиума РАН № 28 и гранта РФФИ № 18-01-00064.

Список литературы

Гиршфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ. 1961. 930 с.

Мюнстер А. Химическая термодинамика. М.: Едиториал УРСС. 2002. 296 с.

Колесниченко А.В., Маров М.Я. Турбулентность и самоорганизация. Проблемы моделирования космических и природных сред. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2009. 632 с.

Колесниченко А.В. Континуальные модели природных и космических сред. Проблемы термодинамического конструирования. М.: ЛЕНАНД. 2017. 400 с.

Оран Э., Борис Дж. Численное моделирование реагирующих газов М.: Мир, 1990. 661 с.

Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. Москва: Мир, 2002, 461 с.

Седов Л.И. Введение в механику непрерывных сред. М.: Физматгиз. 1962.

Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука. 1987. 491 с.

Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир. 1976. 554 с.

Chapman S., Cowling T. G. The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases. Cambridge. 1939. (Имеется перевод 2-го издания: Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М.: ИЛ, I960.)

De Groot S. R. Thermodynamics of Irreversible Processes, Amsterdam, 1951. (Имеется перевод: де Гроот С. Термодинамика необратимых процессов, М. 1956.)

De Groot S. R., Mazur P. Non-equilibrium Thermodynamics. Amsterdam, 1962. (Имеется перевод: де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М: Изд-во «Мир». 1964.)

Gyarmati I. Non-Equilibrium Thermodynamics. Field Theory and Variational Principles. Springer−Verlag −Berlin−Heidelberg−New York. 1970. (Имеется перевод: Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. М.: Изд. Мир. 1974. 304 с.).

Haase R. Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, Darmstadt, 1963. (Имеется перевод: Р. Хаазе. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967.)

Meixner J., Reik H. G. Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. Handbuch der Physik, Bd. 3, TI. 2, Berlin −Gottingen − Heidelberg, 1959, p. 413.

Prigogine I., Defay R. Thermodynamique Chimique. Liege. 1950. (Имеется перевод: Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск. 1966.)

Pitts D. D. Nonequilibrium Thermodynamics. New York−Toronto−London. 1962.

Truesdell C. Rational Thermodynamics. McGrow-Hill. New York. 1969; 2nd enlarged edition. Springer. New York. 1984.

Оглавление

Введение 3
1. Законы сохранения 5
2. Производство энтропии и линейные конститутивные уравнения 14
3. Соотношения Стефана−Максвелла и поток тепла
для многокомпонентной неидеальной среды 24
Заключение 34
Список литературы 35