

УДК 621.1:523.48.52

Долинский А.А.¹, Драганов Б.Х.²

¹ *Институт технической теплофизики НАН Украины*

² *Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины*

АНАЛИЗ МЕТОДАМИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ И ТЕПЛООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СРЕДАХ

Проведено аналіз методами нерівноважної термодинаміки гідродинамічних і теплообмінних процесів в багатоконпонентних середовищах.

Проведен анализ методами неравновесной термодинамики гидродинамических и теплообменных процессов в многокомпонентных средах.

The analysis of methods non-equilibrium thermodynamics of hydrodynamic and heat-exchange processes is conducted in multicomponent environments.

B – магнитная индукция;
 D – коэффициент диффузии;
 F – внешняя сила;
 h – энтальпия;
 I – поток;
 K^T – турбулентное термодиффузионное отношение;
 L – феноменологические коэффициенты;
 M – молекулярная масса;
 N – число независимых физических процессов;
 P – давление;
 q – удельный тепловой поток;
 S – энтропия;
 T – температура;
 u – внутренняя энергия;
 V – удельный объем;

Z – удельная численная плотность;
 μ – химический потенциал;
 ξ – скорость протекания химических реакций;
 ρ – плотность;
 Ω – угловая скорость вращения системы.

Индексы верхние:

Σ – сумма;
 T – турбулентный.

Индексы нижние:

k, l – количество процессов;
 α, β – компонент смеси.

Любая техническая система имеет определенную технологическую структуру, т.е. состоит из ряда взаимосвязанных элементов. Каждая структура на определенном j -м уровне может характеризоваться некоторым набором переменных [1]. При этом существует определенная коррекция между структурами и характерными особенностями процессов, их образующих.

Эволюционные изменения, происходящие в элементах системы, как и эволюции системы в целом, составляют предмет исследований многих разделов науки. В технических устройствах эволюционные явления рассматриваются, как правило, с позиций двух аспектов: термодинамического и кинетического.

Существенный интерес заслуживают вопросы, посвященные анализу гидродинамики многоком-

понентных сред, когда один из компонентов может изменить свое фазовое состояние [2-8].

При формировании многофазного движения в рамках многоскоростного континуума задаются условия совместного движения фаз и величины, описывающие внутрифазовые силовые, энергетические и межфазные (массовое, силовое, энергетическое) взаимодействия.

В тех случаях, когда инерционные эффекты относительно движения фаз незначительны, для описания движения многофазных сред обращаются к диффузному, т.е. одножидкостному, приближению.

При анализе технической системы необходимо учитывать проблему взаимодействия целого и его частей. При этом результаты, получаемые в различных направлениях исследований, могут оказаться неоднозначными. Теорема Белла показывает,

что корреляции, возникающие между пространственными разделенными, но взаимосвязанными системами, нельзя учесть в рамках ни одной из теорий, описывающих определенные состояния индивидуальных систем [9]. Однако, с другой стороны, Онзагер показал, что в двумерной модели происходят фазовые переходы, т.е. в бесконечной системе может существовать порядок структуры [10]. Изучение взаимосвязей различных физических явлений не отменяет феноменологических законов, существующих в рамках каждого явления, но позволяет нам эвристически оценить возможности уточнения и обобщения этих законов, а также глубже понять их значение.

Наиболее полное обоснование феноменологических определяющих соотношений для неидеальных многокомпонентных сплошных сред приведено в работе [3], которое согласуется с соотношениями взаимности Онзагера-Казимира в неравновесной термодинамике [11, 12]. Это эмпирически установленный принцип «взаимности» носит фундаментальный характер и может быть назван четвертым законом термодинамики [2] (напомним, что третий закон термодинамики сформулирован теоремой Нернста). Следует подчеркнуть, что принцип взаимности Онзагера-Казимира приобретает особое значение при моделировании реальных многоатомных газовых смесей, в которых между компонентами осуществляются переходы между состояниями с различными внутренними степенями свободы.

Более полный феноменологический подход определения определяющих соотношений (включая соотношения Стефана-Максвелла для многокомпонентной диффузии) для неидеальных многокомпонентных сплошных сред предпринят в работе [13].

Прежде чем применять принципы неравновесной термодинамики сплошных сред к описанию процессов тепломассопереноса в потоке многокомпонентной смеси, рассмотрим сущность постулатов, которые могут применяться при анализе любого необратимого процесса, в том числе протекающего в турбулизированном континиуме.

В качестве определяющих (реологических) соотношений, которые дополняют систему уравнений, описывающих гидродинамику процессов тепломассобмена, применяют феноменологические

соотношения необратимых процессов (соотношения Онзагера) [10]:

$$I_k = \sum_{l=1}^N L_{kl} X_l, \quad k=1,2,\dots,N, \quad (1)$$

где N – число независимых физических процессов, L_{kl} – матрица феноменологических (кинетических) коэффициентов, связывающих между собой потоки I_k и термодинамические силы X_l .

Потоки и термодинамические силы в [10] являются, в общем случае, тензорными величинами любого ранга. Физический смысл кинетических коэффициентов может быть выяснен в рамках молекулярно-кинетической теории [14]. Число отличных от нуля кинетических коэффициентов в (1) ограничивается принципом Кюри (10), согласно которому, компоненты (имеются в виду составляющие векторов вдоль осей координат) потоков будут зависеть не от всех компонентов термодинамических сил. Так, к примеру, в случае изолированной системы, процессы разной тензорной размерности не взаимодействуют друг с другом. Кроме того, в рамках соотношений Онзагера принимаются в качестве независимого постулата соотношения симметрии Онзагера-Казимира, так называемый принцип взаимности [2]:

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

Здесь B – магнитная индукция, Ω – угловая скорость вращения системы, а $\varepsilon_{kl}=1$ для четных (энергия, концентрация) и $\varepsilon_{kl}=-1$ для нечетных (плотность импульса) микроскопических параметров (четных или нечетных функций скоростей частиц). Для изотропной не вращающейся системы в отсутствии внешнего магнитного поля соотношение симметрии (2) приобретает более простой вид

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

где L_{kl} – скалярные величины.

Соотношения симметрии (2) и (3) могут считаться эмпирически надежной аксиомой, что подтверждается в рамках статической механики [15] и экспериментальными данными [16].

Существенным показателем необратимости процесса является степень генерации энтропии. Конкретное представление скорости производства энтропии $\sigma_{(S)}$ внутри системы может быть выражено следующим образом

$$T\sigma_{(S)} = \sum_{k=1}^N I_k X_k \geq 0. \quad (4)$$

Следует принять во внимание, что после определения потоков I_k сопряженные их силы X_k находятся однозначным образом, как коэффициенты перед соответствующими потоками в этом выражении.

Явный вид уравнения эволюции энтропии может быть получен из следующего тождества Гиббса, записанного вдоль траектории движения центра масс физического элементарного объема:

$$Tds/dt = du/dt + pdv/dt - \sum_{\alpha=1}^N \mu_{\alpha} Z_{\alpha} / dt. \quad (5)$$

Здесь μ_{α} – химический потенциал компонента α , рассчитываемый на одну составляющую (компонента) вещества [12]

$$\mu_{\alpha} = h_{\alpha} - TS_{\alpha} = u_{\alpha} + pv_{\alpha} - TS_{\alpha}, \quad (6)$$

где $h_{\alpha}, u_{\alpha}, v_{\alpha}, S_{\alpha}$ – соответственно парциальная энтальпия, парциальная внутренняя энергия, парциальный объем и парциальная энтропия компонента α .

Заметим, что из (6) вытекает выражение для удельной энергии Гиббса (удельного термодинамического потенциала)

$$G = \sum_{\alpha=1}^N Z_{\alpha} \mu_{\alpha} = u + pv - Ts = h - Ts, \quad (7)$$

где

$$u = \sum_{\alpha=1}^N Z_{\alpha} u_{\alpha}; \quad v = \sum_{\alpha=1}^N Z_{\alpha} v_{\alpha}; \quad S = \sum_{\alpha=1}^N Z_{\alpha} S_{\alpha}, \quad (8)$$

Z_{α} – удельная (на единицу массы суммарного континиума) числовая плотность α -компоненты.

Принимая предположение о локальном равновесии среды, из (5) может быть получено соотношение Гиббса-Дюгема, имеющее фундаментальное значение для термодинамики многокомпонентных систем:

$$\rho \sum_{\alpha=1}^N Z_{\alpha} d\mu_{\alpha} = -\rho SdT + dp. \quad (9)$$

Уравнение генерации энтропии многокомпонентной газовой смеси имеет вид

$$\begin{aligned} \rho \frac{ds}{dt} = & -\frac{dq}{dt} \cdot \frac{1}{T} + \\ & + \frac{1}{T} \left(\pi_{ij} \frac{dv_{ij}}{dt} + \sum_{\alpha=1}^N I_{\alpha j} F_{\alpha j} - \sum_{\alpha=1}^N \mu_{\alpha} \sigma_{\alpha} \right) + \\ & + \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^N \mu_{\alpha} \frac{dj_{\alpha j}}{dt}, \end{aligned} \quad (10)$$

где индексы $i, j (i, j = 1, 2, 3)$ указывают на декартовы координаты точки r ; $q(r, t)$ – молекулярный поток тепла; $\pi_{i,j}(r, t)$ – тензор j вязких напряжений, связанный с процессами молекулярного переноса количества движения всех компонентов смеси; v_{ij} – составляющая вектора гидродинамической скорости смеси; $j_{\alpha j}(r, t)$ – диффузионный (молекулярный) поток вещества σ в системе; $F_{\alpha j}(r, t)$ – суммарная внешняя сила, действующая на одну частицу α – компоненты; $\mu_{\alpha}(r, t)$ – локальные химические потенциалы; σ_{α} – параметр, характеризующий изменение (увеличение, уменьшение) общего числа частиц компоненты α в единицу объема в единицу времени за счет химических реакций. При отсутствии химических реакций, естественно, член $\mu_{\alpha}(r, t)$ равняется нулю.

В соответствии с основным постулатом термодинамики необратимых процессов, в состояниях, близких к состоянию термодинамического равновесия термодинамические потоки можно представить в виде линейных функций от термодинамических сил:

$$I_{qj} = L_{00}^{jk} X_{0k} - \sum_{\beta=1}^N L_{0\beta}^{jk} X_{\beta k} \quad (11)$$

$$I_{\alpha j} = L_{\alpha 0}^{jk} X_{0k} - \sum_{\beta=1}^N L_{\alpha\beta}^{jk} X_{\beta k}.$$

Кинетические коэффициенты $L_{\alpha\beta}^{jk}(\alpha, \beta = 0, 1, \dots, N)$ представляют собой тензоры, зависящие от переменных состояния и параметров, характеризующих геометрическую симметрию среды.

Согласно общей теории тензорных функций [17] свойства симметрии изотропных сред вполне характеризуются метрическим тензором q^{jk} ; все тензоры будут тензорными функциями только метрического тензора

$$L_{\alpha\beta}^{jk} = L_{\alpha\beta} q^{jk}, \quad (12)$$

где q^{jk} – скалярные величины.

В прямоугольной системе координат определяющие соотношения примут вид:

$$I_{qj} = L_{00} X_{0j} - \sum_{\beta=1}^N L_{0\beta} X_{\beta j}, \quad (13)$$

$$I_{\alpha j} = L_{\alpha 0} X_{0j} - \sum_{\beta=1}^N L_{\alpha\beta} X_{\beta j}.$$

Из условия симметрии Онзагера-Казимира следует

$$L_{\alpha\beta} = L_{\beta\alpha}(\alpha, \beta = 0, 1, 2, \dots, N), \quad (14)$$

что уменьшает число фенологических коэффициентов $L_{\alpha\beta}$.

Приведем соотношения для молекулярных потоков диффузии и тепла. Коэффициенты диффузии ($D_{\alpha\beta} = D_{\beta\alpha}$) и коэффициенты термодиффузии для многокомпонентной среды не являются линейно независимыми

$$\sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha} Z_{\alpha} D_{T\alpha}(\xi) = 0, \quad \sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha} I_{\alpha} D_{\alpha\beta} = 0, \quad (\beta = 1, 2, \dots, N), \quad (15)$$

где M_{α} – молекулярная масса частицы компонента α ; $\xi(r, t)$ – скорость протекания соответствующей химической реакции.

Для турбулентных потоков диффузии $I_{\alpha,j}^T$ ($\alpha = 1, 2, \dots, N$) и тепла I_{qj}^T , а также для потока энтропии турбулизации $I_{(S_F)_j}$, существуют следующие кинетические конститутивные соотношения:

$$I_{qj}^T = L_{00}^T X_{0j}^T - \sum_{\beta=1}^N L_{0\beta}^T X_{\beta j}^T, \quad (16)$$

$$I_{\alpha j}^T = L_{\alpha 0}^T X_{0j}^T - \sum_{\beta=1}^N L_{\alpha\beta}^T X_{\beta j}^T,$$

$$I_{(S_F)_j} = -L_{FF} T_{Fj}, \quad (17)$$

где скалярные диффузии феноменологические коэффициенты L^T , зависящие от осредненных параметров состояния $\bar{\rho}, \bar{T}, \bar{Z}_{\alpha}(\alpha = 1, 2, \dots, N)$ и параметра турбулизационной энергии \bar{e} , характеризующего физическую природу турбулентной среды, удовлетворяют условиям симметрии Онзагера-Казимира ($L_{\alpha\beta}^T = L_{\beta\alpha}^T$) и условиям (15).

Определяющие соотношения для турбулентных потоков диффузии и тепла удобно привести к виду обобщенных соотношений Стефана-Максвелла, включающих бинарные коэффициенты турбулентной диффузии.

Для турбулентных многокомпонентных смесей запишем соотношения термодинамических сил через потоки I_{qj}^T и $I_{\alpha,j}^T$ ($\alpha = 1, 2, \dots, N$):

$$I_{qj}^T - L_{00}^T X_{0j}^T = \sum_{\beta=1}^{N-1} L_{0\beta}^T \left[X_{\beta j}^T - \frac{M_{\beta}}{M_N} X_{Nj}^T \right], \quad (18)$$

$$I_{\alpha j}^T - L_{\alpha 0}^T X_{0j}^T = \sum_{\beta=1}^{N-1} L_{\alpha\beta}^T \left[X_{\beta j}^T - \frac{M_{\beta}}{M_N} X_{Nj}^T \right], \quad (19)$$

($\alpha = 1, 2, \dots, N-1$).

Здесь $X_{\beta j}^T$ ($\beta = 1, 2, \dots, N$) – термодинамические силы, определяемые выражениями

$$X_{\beta j}^T = -(\bar{P} / \bar{n}_\beta) d_{\beta j}^T \text{ и } \sum_{\beta=1}^N \bar{Z}_\beta X_{\beta j}^T = 0, \quad (20)$$

где $\bar{n}_\beta(r, t)$ – среднее значение плотности (за единицу объема) молекул компонента β ; $d_{\beta j}^T$ – линейно зависимые векторы процесса ($\sum_{\beta=1}^N d_{\beta j}^T = 0$).

После ряда преобразований [13] получим выражение для турбулентных потоков диффузии $I_{\alpha j}^T$:

$$I_{\alpha j}^T = -\bar{n}_\alpha \sum_{\beta=1}^N D_{\alpha\beta} \left[d_{\beta j}^T + K_{\beta\alpha}^T \frac{T_j}{T} \right], \quad (21)$$

($\alpha = 1, 2, \dots, N$).

Здесь $K_{\beta\alpha}^T$ – турбулентное термодиффузионное отношение [13].

В заключение заметим, что для локально-стационарного состояния турбулентного поля, когда в структуре турбулентности существует некоторое внутреннее равновесие, наиболее полное описание тепломассообмена в многокомпонентной среде можно получить соотношениями Стефана-Максвелла для многокомпонентной диффузии и соответствующим выражением для потока тепла в турбулизированном континууме.

Следует подчеркнуть, что при анализе гидродинамических и тепломассовых процессов феноменологический подход (основанный на положениях неравновесной термодинамики) позволяет получить определяющее соотношение для термодинамических потоков диффузии и тепла, а также удобные для расчета алгебраические формулы, связывающие между собой коэффициенты молекулярного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. – М.: Наука, 1988. – 733с.
2. Колесниченко А.В., Маров М.Я. Турбулентность многокомпонентных сред. – М.: МАИК Наука, 1998. – 366с.
3. Телешов С.Г. Вопросы гидродинамики двухфазных сред // Вестн. Моск. ун-та. Серия мат., мех., астр., физ., хим., 1958. – Вып.2. – с.127-132.

4. Франкль Ф.И. Избранные труды по газовой динамике. – М.: Наука, 1973. – 711с.
5. Нигматулин Р.И., Динамика многофазных сред: В Ч, – М.: Наука, 1987. – Ч.1. – 464с.
6. Селезнев Л.И. Распределение двухфазных флуктуаций в двухкомпонентной стабильной системе // Изв. АН СССР. Сер. Энергетика и транспорт. – 1978. – №6. – с.136-140.
7. Уоллис Г. Одномерные двухфазные течения. – М.: Мир, 1972. – 440с.
8. Дейч М.Е., Филиппов Г.А. Газодинамика двухфазных сред. – 2-е изд. – М.: Энергоиздат, 1981. – 472с.
9. Пенроуз Р., Шимони А., Картрайт Н., Хокинг С. Большое, малое и человеческий разум / [пер. с англ. А.Хочаяна под ред. Ю.Данилова]. – СПб.: Амфора, 2008. – 191с.
10. Де Грот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. – М.: Мир, 1964. – 456с.
11. Дъярмати И. Неравновесная термодинамика. – М.: Мир, 1974. – 304с.
12. Пригожин И., Фей Р. Химическая термодинамика. – Новосибирск: Наука, 1966. – 509с.
13. Колесниченко А.В., Турский Г.А. Соотношения Стефана-Максвелла и поток тепла для неидеальных многокомпонентных сплошных сред // Числ. метод. мех. сплошн. среды. – 1976. – Т.7. – №4. – с.106-121.
14. Ферцигер Дж., Канер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. – М.: ИЛ, 1976. – 554с.
15. Miller D.G. The Onsager relations. Experimental evidence // In Foundations of continuum thermodynamics. – London and Basingstoke Mac-Millan. – 1974.
16. Mason E.A. The Onsager reciprocal relations. Experimental evidence // In Foundations of continuum thermodynamics. – London and Basingstoke Mac-Millan. – 1974.
17. Седов Л.И. Механика сплошной среды. Т. 1. – М.: Наука, 1976. – 536 с.

Получено 29.09.2009 г.