

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
БІЛІМ және ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

ӘЛ-ФАРАБИ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

М.С.Молдабекова

ҚАЙТЫМСЫЗ ПРОЦЕСТЕР ТЕРМОДИНАМИКАСЫ

*Жоғары оқу орындарының студенттеріне арналған
оқу құралы*

Алматы
«Қазақ университеті»
2009

Баспаға әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті физика факультетінің
Ғылыми кеңесі және Редакциялық баспа кеңесі ұсынған

Пікір жазғандар:

М.М.Абдильдин - ҚР ҰҒА академигі,
физика-математика ғылымдарының докторы, профессор;
А. Бегалинов - техника ғылымдарының докторы, профессор

Молдабекова М.С.

Қайтымсыз процестер термодинамикасы: Оқу құралы.- Алматы: Қазақ университеті, 2009. – 115.

Оқу құралы Мемлекеттік стандарттарына және жұмыс оқу бағдарламаларының «Физика» мамандығының квалификациялық сипаттамаларының талаптарына сәйкес құрастырылған.

Оқу құралының мақсаты – ықшамды түрде қайтымсыз процестер термодинамикасының феноменологиялық теориясының негізгі принциптерімен студенттерді таныстыру және баянды теориялық білім беру. Құралда сызықтық тепе-теңдіксіз термодинамиканың негізгі қағидалары және теорияның жылуфизикалық құбылыстар саласында кейбір қолдануы қарастырылады. Оқу құралында қажетті математикалық талдаулар берілген және оларды қолдануға ерекше көңіл аударылған.

Оқу құралы физика мамандықтары бойынша білім алушы бакалаврларға арналған, сонымен қатар техникалық жоғары оқу орындарының мамандықтары мен магистранттарға да пайдалануға болады.

АЛҒЫ СӨЗ

Қайтымсыз процестер термодинамикасы тез дамып келе жатқан макроскоптық физика саласы, өзінің практикалық қолданысына байланысты тек жылуфизикалық емес, айталық, химия, геотехнология, биология, социология және т.б. ғылым саласындағы зерттеулерде зор маңызды орын алады.

Оқу құралында классикалық термодинамика мен қайтымсыз процестердің феноменологиялық теориясы арасындағы байланыс көрсетілген. Бұл бірінші тарауда берілген тепе-теңдік термодинамикасының негізгі заңдарының қысқаша мазмұндамасын талап етті. Содан кейін қайтымсыз процестер термодинамикасының негізгі жалпы ұғымдары мен көзқарастарын түсінуге қажетті мәліметтерді кіргізуге тырыстық. Қайтымсыз процестердің қарапайым мәселелерінің шешу тәсілдері оқу құралында оқырманға ұсынылған. Күрделі жағдайларда қорытынды нәтижелері қарастырылып, талқыланады.

Оқу құралында қарастырылған жүйелер бірфазалық немесе үзіліссіз тұтас орталар болады, сондықтан ондағы қысым, тығыздық, концентрация, температура және т.б. шамалар көлемнің әр нүктесінде үздіксіз өзгереді. Сондықтан аталған параметрлердің градиенттері болуы массаның, импульстың және энергияның тасымалдауына әкеледі. Солай болғандықтан, тепе-теңдіксіз жүйелер тек термодинамикалық параметрлермен емес, олардың кеңістік және уақыт бойынша өзгеру жылдамдығымен қоса сипатталады, өйткені бұндай жүйелерде ағындар мен термодинамикалық күштер байқалады.

Бұндай жағдайда тепе-теңдіксіз күйлердің термодинамикалық бейнелеуінің мағынасы жойылады, өйткені жүйенің тепе-теңдік күйі бұзылады. Егер жүйеде шамалы өзгерістер байқалса, олардың өту жылдамдықтары баяу болса, онда мұндай өзгерістерді квазитепе-теңдік күйлер тізбегі ретінде суреттеуге болады. Локалды термодинамикалық тепе-теңдік туралы пікірді алғашқы ұсынған И.Пригожин. Шынында, бұл гипотезаның (болжамның) дұрыстығын тек эксперименттік нәтижелердің теориямен сәйкес келуі ғана дәлелдейді.

Осы гипотеза термодинамиканың екінші заңын Гиббс қатысы түрінде тепе-теңдіксіз күйлерді сипаттау үшін қолдануға мүмкіндік тудырады. Сондықтан, тепе-теңдіксіз жүйеде локалды тепе-теңдік орнау үшін сыртқы әсерлердің баяу өзгеруімен басқа, $t \gg \tau$ талабы орындалуы қажет, мұндағы τ - элементар релаксация процесінің сипатты уақыты, демек тепе-теңдікке өту уақыты. Бұл мәселелер екінші және үшінші тарауларда қарастырылады.

Айта кету керек, ағындар мен термодинамикалық күштер арасындағы сызықты байланыс гипотеза. Қайтымсыз процестер термодинамикасы шеңберінде Онзагердің өзара ара қатыстарының қолдану нақты шекарасын табу мүмкін емес. Осыған орай, ағындар мен күштердің сызықты қатыстары бойынша негізделген сызықты тепе-теңдіксіз термодинамикасы мен сызықты емес тепе-теңдіксіз термодинамикасы туралы айтуға болады. Біздің оқу

құралымызда сызықты тепе-теңдіксіз термодинамикасына көңіл бөлінген. Оның негізгі қағидалары төртінші және бесінші тарауларда талқыланады.

Тепе-теңдіксіз термодинамикасы реттілік себебі тепе-теңдіксіздік болатынын түсінуге мүмкіншілік тудырды. Бұл құралда сызықты емес тепе-теңдіксіз термодинамикасының мәселелері қарастырылмайды.

Бұл оқу құралы университеттің физика мамандықтары бойынша дайындалатын бакалаврларға арналған. Бірақ оқу құралы басқа техникалық, жаратылыстану мамандықтарына да және магистранттарға да пайдалы болады деген ойдамыз, өйткені нақты жүйелерде өтетін процестер қайтымсыз және оның макроскоптық қасиеттерін зерттеу қазіргі ғылымда басты орын алады.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің физика факультетінің студенттеріне автордың «Қайтымсыз процестер термодинамикасы» арнайы пәні бойынша көп жылдар оқыған лекциялары оқу құралының негізін құрайды.

Осы оқу құралын баспаға әзірлеу кезінде көмек көрсеткен әріптесім Ш. Биболовқа өзімнің ризашылығымды білдіремін.

Автор оқу құралы бойынша оқырмандардың ұсыныстары мен ескертулеріне алдын-ала алғысын білдіреді және келесі басылымдарында оларды ескереді.

М.С.Молдабекова

КІРІСПЕ

Қайтымсыз процестер термодинамикасы – бұл тепе-теңдіксіз процестерді макроскоптық бейнелеуінің физикалық теориясы. Макроскоптық физиканың бір тармағы болып, ол әр қилы физика-химиялық және технологиялық процестерді зерттеуде кең қолданыс табады.

Көптеген нақты процестер тепе-теңдіксіз күйде болады, өйткені олар әр түрлі ағындар қоздыратын тепе-теңдіксіз күштердің әрекетінен туындайды. Сондықтан, тепе-теңдіксіз күйлер жүйе мен сыртқы орта арасындағы жойылмайтын ағындармен байланысты. Тепе-теңдіксіз жүйеде күштер және ағындар болғандықтан, бұл жүйе біртекті болмайды, әрі жалпы жағдайда оның құрамы және барлық тиісті айнымалылары кеңістік координаттары және уақыт бойынша өзгеріп отырады. Олай болса, қайтымсыз процестер өтетін тепе-теңдіксіз жүйелерге тепе-теңдік термодинамика әдістерін қолдану мүмкіндіктері туралы сұрақтар туады.

Тепе-теңдік күйлерді суреттегенде уақытты пайдаланбайды, ол нақты түрде термодинамикалық қатынастарға енбейді, сол себептен тепе-теңдік термодинамика әдістерін қолдану шектеулі. Сонымен қайтымсыз процестер термодинамикасының негізгі мәселелері және мазмұны – тепе-теңдіксіз процестер мен күйлердің термодинамикалық талдауының жалпы әдістерін жете зерттеу болады. Сондықтан, күй параметрлері кеңістік координаттары мен уақыттың үзіліссіз функциялары болатын континуалдық (лат. continuum – үзіліссіз) теория түрінде қайтымсыз процестер термодинамикасы құрастырылады.

Қайтымсыз процестердің термодинамикалық қарастыруын 1854 жылы алғашқы жүргізген лорд Кельвин (W. Thomson). XX ғасырдың басында P.Dugem, G.Jaumann, E.Lohr, кейінірек C.Eckart термодинамиканың екінші заңын, масса, импульс, энергияның макроскоптық сақталу заңдарымен қоса пайдаланып, қайтымсыздықты локалды (лат.- localis – жергілікті, осы жердің өзіне тән) энтропия өзгерісінің жылдамдығы ретінде жүйенің біртектілігімен байланыстыруға тырысқан. Дәл сол кезде Th. De Donder энтропия өзгерісін әр түрлі химиялық реакциялары ынтықтығымен байланыстыратын өрнекті тапқан.

Тепе-теңдіксіз термодинамика дамуында батыл қадамды жасаған 1931 ж. L.Onsager (1968 ж. химиядан Нобель сыйлығының иегері). Онзагер қайтымсыз процестер бағынатын, феноменологиялық заңдарды өрнектейтін сызықты теңдеулер коэффициенттері арасындағы атақты «өзара ара қатыстарын» тағайындады.

Дегенмен, қайтымсыз процестер термодинамикасының қарқынды дамуы екінші дүниежүзілік соғысы аяқталғаннан кейін басталды, оған себепкер И.Пригожин (1977 ж. химиядан Нобель сыйлығының иегері) бастаған әйгілі Брюсселдік зерттеушілер мектебінің еңбектері болды..

Айта кетейік, осы оқу құралында ұстанатын жоспарда процестер қайтымсыздығы локалды энтропия өзгерісі жылдамдығымен өрнектеліп, сол жүйедегі процестер дамуын бейнелейтін макроскоптық өлшенетін шамалармен

байланыстырыдады. Бұл қарастырылуда энтропия балансының теңдеуі негізгі роль атқарады.

Теорияның негізгі мәселесі – жүйедегі энтропия көздері қарқындылығы мен ондағы өтетін әр түрлі қайтымсыз процестер арасындағы тәуелділікті табу болады. Ол үшін масса, импульс, энергияның макроскоптық сақталу заңдарының локалды, дифференциалды түрін білу керек.

Сақталу заңдар жүйесі энтропия балансымен бірге және күй теңдеулері энтропия көздері қарқындылығы өрнектеріне енетін қайтымсыз ағындар мен термодинамикалық күштер арасындағы феноменологиялық байланыс теңдеулерімен толықтырылуы қажет. Жылуөткізгіштіктің Фурье заңы, диффузияның Фик заңы және электрөткізгіштің Ом заңы сызықты феноменологиялық заңдардың мысалдары болады. Сақталу заңдарын аталған феноменологиялық теңдеулерімен қоса қарастырғанда, толық теңдеулер жүйесін аламыз, сонда жүйенің күйінің айнымалылары үшін үйлесімді дифференциалдық теңдеулер жүйесі табылады, ал оларды тиісті бастапқы және шекаралық шарттарда шешуге болады.

Алдымен, классикалық тепе-теңдік термодинамиканың қағидаларын келтіреміз, одан кейін қайтымсыз процестер термодинамикасының негізгі ұғымдарын қарастырамыз.

Тағы да айта кетейік – пәннің негізгі мақсаты ықшамды түрде қайтымсыз процестер термодинамикасының феноменологиялық теориясының негізгі принциптерімен таныстыру және олардың физикалық мағынасын түсіндіру.

1 Негізгі ұғымдар және анықтамалар

1.1 Физикалық құбылыстарды суреттеудің статистикалық және термодинамикалық әдістері

Молекулалардың жылулық (хаосты, бейберекет) қозғалысын суреттеу үшін физикада екі әдіс қолданылады: статистикалық және термодинамикалық. Жүйені статистикалық әдіспен суреттегенде қарастырылатын дене құрылысының қандай-да бір әлдебір моделі пайдаланылады. Термодинамикалық әдістің статистикалық әдістен айырмашылығы, ол құбылысты ең жалпы түрде бейнелейді, бұл әдісте заттың құрылысы мен құбылыстың молекула-кинетикалық механизмі туралы моделдік көзқарастар қолданбайды.

Сонымен бірге заттың ішкі құрылымы туралы терең білушілікті қажет етпей-ақ, әр түрлі заттардың тікелей бақыланатын сипаттамаларының арасындағы байланысты термодинамика тағайындайды. Бар жоғы бірнеше заңдарды және айнымалы шамаларды қолданып, ол орасан сан молекулалардан құралатын күрделі макроскоптық жүйелер туралы зор мәліметтер алуға мүмкіндік береді. «Бөлшектердің санының өте көптігінің» өлшемі ретінде, мысалы Авогадро санын

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

пайдаланады.

Құрамында өте көп бөлшектер болуынан макроскоптық жүйеде туындайтын заңдылықтарды статистикалық деп атайды. Бөлшектер саны соншалықты көп болмаған жүйелерде анықтама бойынша статистикалық заңдылықтардың күші жойылады.

Термодинамикалық әдістің тағы да бір артықшылығы – жан-жақтылығы, себебі оның тұжырымдамалары қарастырылатын жүйенің сипаттамаларынан тәуелсіз. Зат табиғатының ерекшеліктері бұл теорияда тек қана бірнеше параметр арқылы беріледі, мысалы мольдік шамалар және жылусыйымдылық сияқты. Екі әр түрлі күйлерде болатын жүйелердің әрекеттесуі туралы мәліметтерді термодинамикалық есептеулер арқылы алуға болады. Жылулық процестердің эксперименттік зерттеулерінің жалпы қорытындысы болатын осындай нәтижелердің жиынтығы термодинамиканың мазмұны болады.

Термодинамиканың негізгі ұғымдары мен заңдарының физикалық мағынасы статистикалық теория негізінде ашылады.

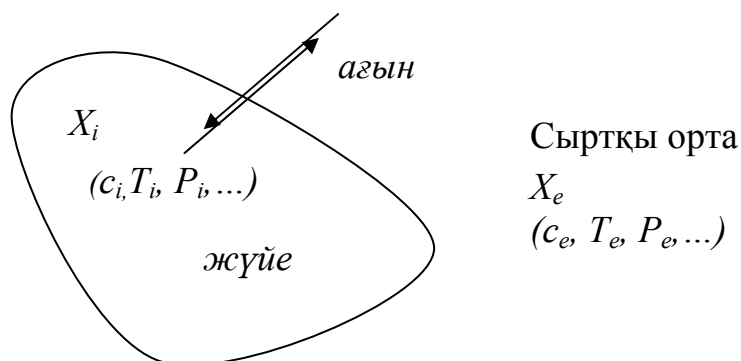
1.2 Термодинамикалық тепе-теңдік. Тепе-теңсіздік шектеулер

Жүйені құрайтын барлық материялық нүктелердің жылдамдықтары және үдеулері нөлге тең күйі механикадағы тепе-теңдік күйді анықтайды. Сонда кез келген уақыт мезетінде әр нүктеге әрекет ететін тең әсерлі күш анықтама бойынша нөлге тең. Бұл шарттың бұзылуы механикалық тепе-теңдіктің бұзылуына әкеледі. Мұндай бұзылу мысалы ретінде, жүктеме астындағы металл үлгілерінің бүлінуін алуға болады.

Термодинамикалық тепе-теңдік ұғымының механикалық тепе-теңдікпен өзгешелігі мүлде басқа сипатқа ие болады. Термодинамикалық жүйенің молекулалары (температура асқын төмен болмаса) теңдеспеген күштер әрекетінде болып жан-жақты мүмкін бағыттарда қозғалады. Термодинамикалық жүйе деп басқа денелермен және өзара энергия және (немесе) зат алмаса алатын бір немесе бірнеше денелер жиынтығын атайды. Мұнда тепе-теңдік ұғымды жүйені тұтас алғанда кейбір бірлескен (лат. *collectivus* – жинақтау, бірге, бірлескен, коллективтік) сипаттамаларына жатқызады, айталық, температура, қысым немесе компонент концентрациясы сияқты. Бұл сипаттамалар жүйе әрекеттерін макроскопты түрде бенелейді және күй параметрлері деп аталады. Белгілі сыртқы ортада орналасқан жүйені қарастырайық (1.1 сурет).

Егер алмасуға жауапты X_i және сыртқы ортаның X_e сипаттамаларының мәндері жүйе мен сыртқы ортада бірдей болса, онда жүйе термодинамикалық тепе-теңдік күйде болады. Айталық X_i – температураға сәйкес, жүйенің қабырғалары жылу өткізеді, сондықтан жүйе мен сыртқы орта энергиямен алмассын делік. Егер жүйенің кез келген нүктесінде және кез келген уақыт мезетінде $T=T_e$, яғни температура теңдігі байқалады, онда жүйе мен сыртқы орта арасында термодинамикалық тепе-теңдік орнайды. Осыған ұқсас жағдай,

егер жүйе сыртқы ортамен механикалық энергиямен алмаса алатын болса, онда механикалық тепе-теңдікте қысымдардың теңдігі орын алады, демек $P=P_e$.



1.1 сурет. Ашық жүйе

Егер жүйеге сыртқы күштер әсер етсе, онда термодинамикалық тепе-теңдікті сипаттайтын қосымша айнымалылар қажет болады.

Жоғарыда айтылғандар негізінде келесі қорытынды жасауға болады: егер оқшауланған жүйе термодинамикалық тепе-теңдікте болса, онда жүйенің барлық бөліктерінде қысым мен температура бірдей. Осы себептен тепе-теңдікте жүйенің әр түрлі бөліктерінің арасы термодинамикалық көмескі. Сыртқы ортамен энергия және зат алмаспайтын жүйені оқшауланған жүйе деп атайды.

Тепе-теңдік термодинамикасы екі іргелі заңға негізделген: термодинамиканың бірінші заңына немесе энергия сақталу заңына және екінші заңына немесе энтропия (гректің *en+trope* – бұрылу, айналдыру) заңына. Тепе-теңдіксіз процестердің феноменологиялық теориясында осы екі заңға негізделеді. Бірақ бұл жағдайда ол заңдар біраз басқа түрде тұжырымдалады.

Тепе-теңдік термодинамикасы жүйенің бұрынғы жайтын және оның бастапқы күйден соңғы күйге өту жолын ескермейді, бұны көрнекі түрде «осында және қазір» деп айтуға болады. Тепе-теңдік термодинамикасына қарағанда тепе-теңдіксіз процестер термодинамикасы материя дамуының динамикалық жайын қарастырады, солай болғандықтан ол тыныштық күй орнықпаған жүйені зерттейді. Тепе-теңдіксіз термодинамикасын тепе-теңдік термодинамиканың негізгі қағидаларын білмей түсінуге болмайды.

Кез келген термодинамикалық жүйелерге тән қасиет ретінде температура ұғымы термодинамикада нөлдік заң арқылы енгізіледі. Термодинамиканың нөлдік заңының тұжырымдамасы: егер екі *A* және *B* денелер бір-бірінен тәуелсіз және жеке-жеке үшінші *C* денемен жылулық тепе-теңдікте болса, онда олар бір-бірімен дәл сондай жылулық тепе-теңдікте болады; басқаша айтқанда жылулық тепе-теңдік жүйенің барлық нүктелерінде (бөліктерінде) температурасы тең болатынын анықтайды.

Термодинамиканың үшінші заңы да бар, оны Нернст заңы немесе жылулық теорема деп атайды. Бұл заңға сәйкес абсолют нөл температурада кез келген жүйенің энтропиясы нөлге тең болады.

1.3 Термодинамиканың екінші бастамасы

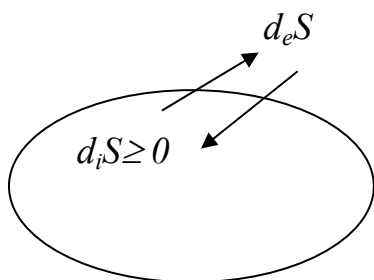
Қайтымсыз процестердің ең өзіне тән ерекшеліктерін ғажайып дәл қамтыған 1865 ж. Рудольф Клаузиус тұжырымдаған түріндегі *термодинамиканың екінші бастамасы*. Клаузиус сыртқы ортамен не энергия, не масса алмаспайтын оқшауланған жүйелерді қарастырған. Мұндай жүйелер үшін Клаузиус бойынша, термодинамиканың екінші бастамасынан әлдебір S (энтропия) функциясы болатыны және ол өзінің максималды мәніне жеткенше термодинамикалық тепе-теңдік күйде монотонды өсіп отыратыны байқалады:

$$\frac{dS}{dt} \geq 0 \quad (1.1)$$

S - экстенсивтік қасиетке жатады, демек, егер жүйе бірнеше бөліктерден құралса, онда жүйенің толық энтропиясы әр бөліктің энтропиясының қосындысына тең болады. Олай болса, энтропия – аддитивтік шама.

Клаузиус тұжырымдамасын сыртқы ортамен энергия және затпен алмасатын ашық жүйелерге де жинақтап қорытындылауға болады.

Мысалы, бұл айтылғандарды 1.1 және 1.2 суреттерде көрсетілген ашық жүйелергегі процестегі энтропия өсімшесінің қатысын талдау арқылы түсіндіруге болады..



1.2 сурет. Ашық жүйе, мұндағы $d_i S$ – энтропия өндірісі, $d_e S$ – жүйенің сыртқы ортамен арасындағы энтропияның алмасуы

1.2 суретте көрсеткендей, энтропия dS өсімшесінің екі құраушысын ажырату қажет: біріншісі $d_e S$ жүйе шекарасынан энтропия тасымалдауын (сыртқы ортамен әсерлесуден туындайтын энтропия ағынын) суреттейді; екіншісі $d_i S$ жүйеде өндірілген (жүйедегі ішкі өзгерістермен байланысты энтропия бөлігі) энтропияны белгілейді, сондықтан dS мына қосындыға тең болады:

$$dS = d_e S + d_i S \quad (1.2)$$

Ашық жүйенің окшауланған жүйелерден айырмашылығы энтропияның dS өзгерісінде сыртқы ортамен алмасумен байланысты $d_e S$ мүшенің болуы. $d_i S$ мүше ешқашан теріс мәнді болмайды, ал $d_e S$ мүшенің таңбасы сыртқы ортамен әрекеттесу түріне байланысты оң да, теріс те, нөл де болуы мүмкін.

Екінші бастамаға сәйкес қайтымсыз процестермен байланысты туындайтын жүйенің ішіндегі энтропия өндірісі оң мәнді, ешқашан теріс мәнді болмайды, яғни:

$$d_i S \geq 0 \quad (1.3)$$

Мұндағы теңдік белгісі тепе-теңдік күйге сәйкес болады.

(1.2.) және (1.3.) өрнектер тұжырымдамасында қайтымсыз және қайтымды процестер айырмашылығын көрсететіні өте маңызды, яғни:

$$d_i S = 0 \text{ (қайтымды процестер)} \quad (1.4)$$

$$d_i S > 0 \text{ (қайтымсыз процестер)} \quad (1.5)$$

Егер $d_e S = 0$ болса, онда (1.2) және (1.3) салдарынан $dS \geq 0$, бұл *термодинамиканың екінші бастамасының* жазылу түрі.

Қоршаған ортамен тек қана жылулық энергиямен алмаса алатын жабық жүйелер үшін, Карно-Клаузиус теоремасына сәйкес

$$d_e S = dQ / T, \quad (1.6)$$

мұндағы dQ - сырттан жүйеге келетін жылу мөлшері, ал T – осы жылуды қабылдайтын жүйенің температурасы.

Жабық жүйелер үшін (1.2.) және (1.3.) өрнектерден:

$$dS \geq \frac{dQ}{T}, \quad (1.7)$$

бұл термодинамиканың екінші бастамасының белгілі жазылу түрі.

Ашық жүйелер үшін (1.2), (1.3) теңдеулерді және $d_e S = dQ / T$ өрнекті қолдануға болмайды. Бірақ та (1.2), (1.3) өрнектердегі жалпы тұжырымдамалар дұрыстығы сақталады.

Энтропия өндірісіне тек қана қайтымсыз процестер үлес қосады. Бұндай процестерге химиялық реакциялар, диффузия, жылуөткізгіштік, тұтқырлық тағы да басқа процестерді жатқызуға болады.

Термодинамиканың екінші бастамасынан тағы да уақыттың бір бағыттылығы шығады; уақыттың оң бағытын екінші бастама энтропия өсуімен байланыстырады.

Ескерту. Оқшауланған жүйеде энтропия ағыны $d_e S$ нөлге тең, сондықтан:

$$dS = d_i S \geq 0, \quad d_e S = 0. \quad (1.8)$$

Бұл (1.8) өрнек энтропия ешқашан кемімейді деген термодинамиканың екінші бастамасының классикалық тұжырымдамасына сай және оның бұл қасиеті қайтымсыз процестер байқалуын анықтайтын критерийін береді.

Қайтымсыздықтың жалпы бірегей критерийі – ол (1.4), (1.5) өрнектерге сәйкес энтропияның өсуі.

1.4 Кеңістік пен уақытты ірітүйірлі тегістеу

Оқшауланған жалпы жүйе I және II жүйелерден құралған болсын және де I-ші жүйе көлемі үлкендеу II жүйе ішінде орналассын, яғни I және II-ні жүйенің макроскоптық көлемшелері (жалпы жүйе көлемінің бөлшектерінің көлемдері) деуге болады.

Термодинамикалық тепе-теңдікте күй теңдеуі ортаның P қысымы, V көлемі, ρ тығыздығы сияқты негізгі параметрлерін: байланыстырады. Бұл макроскоптық параметрлерді бірімәнді түрде жүйенің микроскоптық сипаттамаларымен байланыстыруға болады, өйткені барлық макропараметрлер жүйенің тиісті микропараметрлерінің орташасы болып келеді. Мысалы, молекулалардың жылулық қозғалысының орташа энергиясымен температура байланысты, демек $T \sim m \langle v^2 \rangle / 2$, (мұндағы m – молекула массасы, $\langle v^2 \rangle$ – молекуланың орташа квадраттық жылдамдығы), ал тығыздығы $\rho = nm$, бөлшектердің $n = N/V$ (мұндағы N – жүйедегі молекулалар саны, V – жүйенің көлемі) концентрациясымен анықталады.

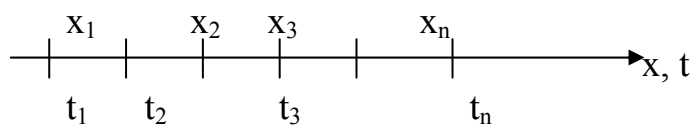
Сірә, олай болса көлемшенің температурасы, тығыздығы, массалар центрі (ортасы) жылдамдығы және тағы да басқа шамалар туралы айтуға болады, және де бұл шамалар қарастырылатын көлемше бойынша орташалау арқылы табылады. Көлемше оқшауланған жүйе болмағандықтан, көлемше бойынша орташаларының жалпы жүйе бойынша орташадан айырмашылығы болуы мүмкін, яғни флуктуациялар байқалады, және де көлемшенің өлшемі неғұрлым кішірек болса, ауытқулар соғұрлым көбірек болады. Дегенмен жеткілікті ұзақ уақыт интервалында орташалағанда, бұл орташалар бүкіл жүйенің орташасымен бірдей болады. Сөйтіп, бір көлемшеден келесіге өткенде қандай болса да бір қасиеттің кеңістіктік біртектілігі байқалады, демек осы қасиет координаттар мен уақыттың функциясы болады, мысалы, $\rho = \rho(x, y, z, t)$, $T = T(x, y, z, t)$.

Егер заттың әйтеуір бір қасиетінің (P , T , ρ және т.б. макропараметрлерінің градиенті) кеңістіктік біртектілігі туындаса, онда қайтымсыздық пайда болады. Толық тепе-теңдік орнығу үшін, кез келген қайтымсыз процесс өз қасиетін тегістеуге тырысады. Айта кететін жағдай,

мұндай қарастырғанда x, y, z – координаттық остің нүктелері емес, бұлар жалпы жүйенің көлеміндегі N бөлшектер санынан әлдеғайда кіші, N_i бөлшегі бар, көлемшенің сипаттамалары болады. Сөйтіп, мұндай координаттар гидродинамикалық масштабты координаттар деп аталады.

Заттың қасиетінің кеңістіктік біртектілігінде өмір сүру немесе тарауы уақыты бойынша ажыратылатын ұсақ және ірі масштабты флуктуациялар байқалады. Егер ұзақ уақыт аралығында орташаласақ, онда флуктуациялар өзара бір-бірін жояды, сонда біз флуктуация сезілмейтін орташа ерекше уақытты анықтаймыз, яғни уақыт шкаласы интервалдарға бөлінеді.

Осылай біз кейбір көлемше мен уақыт шкаласындағы белгілі уақыт интервалына қатысты локалды макросипаттамалар ұғымына келеміз (1.3 сурет):



1.3 сурет

Сонымен қандай да бір макропроцесс қарастырылғанда, уақыттың ерекше (сипаттамалық) интервалы (масштабы) туралы ұғым енгізіледі. Қарастырылатын процесте жүйенің өзгеретін қасиеті байқалатын уақыт интервалын *сипаттамалық уақыт масштабы* деп атайды..

Қарастырылатын процестің сипаттамалық уақыт масштабынан өмір сүру уақыты анағұрлым кіші болатын флуктуацияларды ұсақ масштабты флуктуациялар дейді. Сонымен, локалды кеңістік аймақтары және уақыт интервалын бейнелеуші гидродинамикалық кеңістіктік координаттық жүйесі $\vec{r}(x, y, z)$ және гидродинамикалық уақыт масштабы t локалды кеңістік аймақтары және уақыт интервалы әр ρ, T, ρ және т.б. макропараметрлердің бір жалпы мәнімен сипатталады. Басқаша айтқанда, болжау бойынша орташалағанда ұсақ масштабты флуктуациялар жойылған кеңістік және уақыт интервалдарын \vec{r} және t бейнелейді. \vec{r} бейнелейтін локалды аймақ *элементар физикалық көлем (ЭФК)* деп аталады. Осындай кеңістік координаттар және уақыт жүйесін енгізуді *кеңістік пен уақытты ірітүйірлі тегістеу* деп атайды.

Егер әр түрлі ЭФК-де жүйенің бір немесе бірнеше параметрлері (P, T, ρ және т.б.) әр түрлі мәнді болса, онда жүйе тепе-теңдіксіз күйде болады.

Егер ЭФК-дегі макропараметрлердің мәндері барлық тұтас оқшауланған жүйе бойынша орташасының мәндерінен айырылатын болса, онда ірімасштабты флуктуациялар байқалады.

Біз үзіліссіз жүйелерді қарастырамыз, оларда бір ЭФК--нен келесісіне өткенде заттың қасиеттерінің өзгерісі қатты емес, сондықтан гидродинамикалық масштабтағы кеңістік координаттары мен уақытты үзіліссіз шамалар деп есептеуге болады. Бұл жағдайда жүйенің макроқасиеттерін (P, T, ρ және т.б.) гидродинамикалық масштабтағы кеңістіктік координаттары және уақыттың үзіліссіз функциялары деп қарастыруға болады.

1.5 Ағындар және қайнар көздері туралы ұғым

Тасымалдау процестерін суреттегенде ағын (масса, импульс, энергия, зарядтың және т.б.) ұғымы қолданылады.

Берілген бет арқылы бірлік уақытта массаның тасымалдауын J масса ағыны деп атайды. Көпкомпоненттік жүйе үшін жеке J_i компоненттің ағын шамаларын білу керек. Масса ағыны белгіленген бет арқылы заттың тасымалдауын сипаттайды, ал бет елес, жалған (фиктивті) да түрінде болуы мүмкін.

Егер $J=0$ болса, онда жүйе тыныштықта бола ма? Тыныштықтағы жүйе үшін

$$\sum_{i=1}^n J_i = J = 0$$

яғни толық ағын нөлге тең. Кері пікір дұрыс емес, J – интегралдық ағын, демек интегралдық шама және жүйенің жеке бөліктерінде тиісті ағын болса да, нөлге тең болуы мүмкін («бір құбырдан шығады, екіншіге кіреді»).

Меншікті ағын (ағынның беттік тығыздығы) \vec{j} бірлік беттен өтетін ағын, бұл жағдайда

$$\vec{J} = \int_{\Omega} \vec{j} d\vec{\Omega} \quad (1.9)$$

мұндағы Ω -бет элементі, \vec{j} - координаттар және уақытқа тәуелді және ерекше көңіл аударатын жайт, ол қарастыратын ауданның бағытына байланысты, яғни

$$\vec{j} = j\vec{n}, \quad d\vec{\Omega} = \vec{n}d\Omega,$$

мұндағы \vec{n} – сыртқы бірлік нормаль.

Айтылғанның бәрі жылу, яғни энергия ағынына да қатысты. Термодинамикалық тепе-теңдік маңайында (локалды квазитепе-теңдік) жүйелердің алмасатын энергиясы жылу ұғымымен, ал меншікті заряд ағыны-электр тогының тығыздығымен (заряд ағыны, демек электр ағыны, ол ток күші) теңдестіріледі. Импульс векторлық шама болғандықтан, берілген бет арқылы импульстің Π_x, Π_y, Π_z үш бағытта ағыны болады, осылардың әрбірі берілген бет арқылы бірлік уақытта өтетін импульс проекциясының шамасын көрсетеді. Онда импульстың 3 меншікті ағыны π_x, π_y, π_z бар, оның әрбіреуі элементар dS ауданның бағытталуына тәуелді. Егер dS аудан x, y, z осьтеріне перпендикуляр бағытталған болса, онда әрбір π_i -де үш $\pi_{ix}, \pi_{iy}, \pi_{iz}$ компоненттерге ие болады. Сөйтіп, импульс ағыны 9 компонентті (9 бағытты) шама, демек осы жиынтығы импульстың меншікті ағын тензорын құрастырады:

$$\Pi = \begin{pmatrix} \pi_{xx} & \pi_{xy} & \pi_{xz} \\ \pi_{yx} & \pi_{yy} & \pi_{yz} \\ \pi_{zx} & \pi_{zy} & \pi_{zz} \end{pmatrix}$$

Импульстың сақталу заңы бойынша, Ньютонның екінші заңына сәйкес, дененің көлемінің ішіндегі бірлік уақыттағы импульстің өзгерісі денеге сұйық жағынан әрекет ететін тең әсерлі күшке тең болуы керек. Жеңілдету үшін i – компонентін қарастырайық. Дененің бетінде бұл күш нөлге тең болмайды, сондықтан

$$\int_{\Omega} \vec{\Pi}_i d\bar{\Omega} = \int_{\Omega} \vec{f}_i d\bar{\Omega}$$

мұндағы $\Pi_{ik} = f_{ik}$, f_{ik} – беттік күш, сондықтан импульс ағыны беттік күшпен баламалы шама. Гидродинамикада f_{ik} – кернеу ретінде түсіндіріледі. Осыдан $\Pi_{ik} = -P_{ik}$, мұндағы P_{ik} – кернеу тензоры деп аталады.

Ескерту. Ағындарды макроскопты және микроскопты деңгейде суреттеуге болады. Макроскоптық моделде газ континуум (латынша continuum - үзіліссіз) ретінде қарастырылады және тиісті суреттеуі макроскоптық жылдамдық, тығыздық, қысым және температураның координаттар мен уақыттан тәуелділігі арқылы беріледі. Микроскоптық немесе молекулалық модель газдың құрылымын сансыз дискретті молекулалар жиынтығы ретінде қарап, кез келген уақыт мезетінде барлық молекулалардың орны және жылдамдығы туралы мәліметтерді қамтамасыз етеді. Бірақ мұндай атомдық-молекулалық суреттеменің практикалық қажеттілігі шамалы. Сондықтан ағындар, мысалы газдың, макроскоптық шамалар арқылы суреттеледі. Кіріспеде айтылғандай, ағынның кез келген нүктесіндегі макроскоптық шамалар тиісті молекулалық шамалардың орташаларымен теңдестіріледі. Ал континуалдық суреттеме дұрыс болу үшін физикалық элементар көлемде (ЭФК) орташаларды анықтауға жеткілікті молекулалар саны болуы керек. Сондықтан, бұл екі моделдің айырмашылығы жүйені феноменологиялық және статистикалық бейнелеуінде, жүйенің табиғатына байланысы жоқ. Осы оқу құралында макроскоптық лөзқарас пайдаланады.

Тасымалдау құбылыстар теориясында жалпы мағынада қарастырылатын шаманың (масса, импульс, жылу,...) қайнар көзі деп, осы шама ағындары болмағанда, жүйеде өтетін ішкі процестер есебінен болатын, шама өзгерісінің себебін атайды.

Жүйедегі қайсыбір компоненттің массасының қайнар көзі ретінде химиялық және ядролық реакциялар, диссоция және ионизация процестері және т.б. болуы мүмкін. Жылудың қайнар көзі ретінде джоуль жылуы, реакция жылуы және т.б. жылулары алынуы мүмкін.

Бірлік көлемде бірлік уақытта туындайтын i -компоненттің массасының шамасын қайнар көзінің қуаты деп айтады. Қуаттың таңбасы теріс болса, демек

i -компоненттің массасы жүйеге ағып келетін (кіретін) болса, оны ағу көзі (орыстың сток – ағу) деп атайды.

ЭФК-де қайсыбір қасиеттің өзгерісінің екі себебі болуы мүмкін:

- 1) бет арқылы қасиеттің ағыны пайда болуы;
- 2) көлемдік қайнар көздерінің әрекеті.

Тепе-теңдіктегі жүйенің тарихы болмайды және уақытта ескерусіз қалады, демек ол «жансыз жүйе» болады.

2 Үзіліссіз жүйелер үшін сақталу заңдары және баланс теңдеулері

2.1 Сақталу заңдарының жалпы түрі

Қайсыбір қасиетінің кеңістіктік біртексіздігі болатын жүйелер үшін сақталу заңдарын баланс теңдеулері деп атайды.

Массаның, зарядтың, толық энергияның, импульстың және т.б. сақталу заңдары болады. Көлемнің \vec{r} нүктесінің төңірегінде $d\vec{r}$ ЭФК-де t уақыт мезетінде қандай да бір $Q(t, \vec{r})$ экстенсивтік қасиеттерінің кез келгенін қарастырайық. Осы $Q(t, \vec{r})$ қасиеттің тығыздығын $G(t, \vec{r})$ деп белгілейік, ол мынадай қатынас бойынша анықталады:

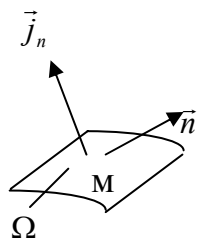
$$G(t, r) = \frac{Q(t, r)}{V}, \quad (2.1)$$

Мұндағы $Q(t, \vec{r})$ жүйенің V еркінше (қалай болса солай) алынған толық көлемінің бөлігіндегі қасиет мөлшері. Онда V көлемдегі қасиеттің мөлшері мынаған тең болады:

$$Q = \int_V G(t, \vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.2)$$

мұндағы $d\vec{r} = dx dy dz$ - элементар физикалық көлемі (ЭФК).

ЭФК нің Ω беті арқылы қасиеттің «ағып келуі» немесе «ағып кетуі» есебінен $Q(t, \vec{r})$ өзгеруі мүмкін, бұл жағдай $Q(t, \vec{r})$ қасиет мөлшерінің dQ/dt ағынын тудырады. (2.1 сурет).



$G(t, \vec{r})$ қасиеттің ағыны тығыздығын J_G деп белгілейік.

Ағынның анықтамасы векторлық алгебрадан белгілі. Егер қасиеттің ағып кетуінің бағыты \vec{n} сыртқы нормаль бағытына сәйкес болса, онда ЭФК-де $G(t, \vec{r})$ кемиді, сондықтан

2.1 сурет

таңбасы «минус» ал керісінше өсетін болса, онда «плюс» таңбамен алынады (2.1 сурет). Сондықтан былай белгілеуге болады: $\vec{J} \uparrow, \vec{n} \uparrow, -\vec{J}_G$; $\vec{J} \downarrow, \vec{n} \uparrow, +\vec{J}_G$. Осыған орай $Q(t, \vec{r})$ қасиеттің өзгеру жылдамдығы былай жазылады:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = - \int_{\Omega} \vec{J}_G \vec{n} d\Omega \quad (2.3)$$

(2.3) өрнек $Q(t, \vec{r})$ қасиеттің сақталу заңының интегралдық түрі болады, мұндағы \vec{n} - Ω бетке түсірілген сыртқы нормаль (2.1 сурет).

Остроградский-Гаусс теоремасы бойынша (көлемдік интегралды беттікке түрлендіру)

$$\int_{\Omega} \vec{J}_G d\vec{\Omega}$$

шама M нүктесін қоршаған және V көлемімен бірге Ω аймақты қапсыратын тұйық Ω беті арқылы өтетін векторлық өрістің скаляр ағыны (2.1 сурет) болады. Остроградский-Гаусс теоремасын қолданып, (2.3) беттік интегралын көлемдікке түрлендірсек, онда (2.3) теңдеуін төмендегіше жазуға болады:

$$\int_V \text{div} \vec{J}_G d\vec{r} = \int_{\Omega} \vec{J}_G d\vec{\Omega} \quad (2.4)$$

(2.2) және (2.4) өрнектерін ескеріп, (2.3) өрнекті былай жазуға болады:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V G d\vec{r} = \frac{\partial Q}{\partial t} = - \int_V \text{div} \vec{J}_G d\vec{r} \quad (2.5)$$

Көлемнің V шамасын еркімен алуға болатындықтан, $\frac{\partial}{\partial t}$ -дифференциалдау және \int -интегралдау таңбаларының орынын ауыстыруға болатынын ескеріп, Мынаны аламыз:

$$\int_V \frac{\partial G}{\partial t} d\vec{r} = - \int_V \text{div} \vec{J}_G d\vec{r} \quad (2.6)$$

Осыдан V көлемде қайнар көздері мен ағу көздері жоқта, $G(t, \vec{r})$ қасиет тығыздығының сақталу заңының дифференциалдық түрі былай жазылады:

$$\frac{\partial G}{\partial t} = -div \vec{J}_G \quad (2.7)$$

Осы өрнектен $G(t, \vec{r})$ қасиеттің ағыны тығыздығының өлшем бірлігі былай анықталады:

$$[J_G] = \frac{[Q][G]}{[\Omega][t]} = \left[\frac{M^3}{M^2 c} \right] [G] = [G] \left[\frac{M}{c} \right] = [G][u] \quad (2.8)$$

(2.8) өрнекте $\vec{J}_G - G(t, \vec{r})$ қасиеттің ағын тығыздығы, ол уақыт бірлігінде бірлік бет арқылы өтетін $(\Omega \perp J_G)$ Q қасиеттің мөлшеріне тең. Бұл жағдайда ағын аймағының әр нүктесіне t уақыт мезетінде тиісті $G(t, \vec{r})$ қасиет және $\vec{u}(t, r)$ вектор жылдамдығы, дәлірек айтқанда орташа жылдамдық, сәйкестендіріледі, демек (2.8) өрнек бойынша $G(t, \vec{r})$ қасиеттің ағын тығыздығы мынаған тең болады:

$$\vec{J}_G = G \vec{u} \quad (2.9)$$

Сонымен, (2.9) ескеріп, қасиеттің $G(t, \vec{r})$ тығыздығы үшін сақталу заңы немесе баланс теңдеуі былай жазылады:

$$\frac{\partial G}{\partial t} = -div (G \vec{u}) \quad (2.10)$$

Бұл (2.10) теңдеу ЭФК-дегі жүйеде $G(t, \vec{r})$ -дің қайнар көздері мен ағу көздері жоқ жағдайлар үшін жазылған. Егер ЭФК-де $G(t, \vec{r})$ -дің қайнар көздері немесе ағу көздері болса, онда бұл көздер $\sigma_G(t, r)$ шаманың көмегімен өлшенеді. Бұл σ_G V көлемде бірлік уақытта ЭФК-нің ішінде пайда болатын қасиеттің мөлшері. Осы шама Q қасиеттің *локалды өндірісі* деп аталады және σ_G деп белгіленеді. Сөйтіп, σ_G шамасы Q қасиеттің қайнар көзі немесе ағу көзінің тығыздығы болады. Сонымен (2.10) қатынас σ_G өндірісі болса, төмендегі түрде жазылады: қасиеттің

$$\frac{\partial G}{\partial t} = -div(G \vec{u}) + \sigma_G \quad (2.11)$$

және осы өрнек G қасиеттің *локалды балансының жалпы теңдеуі* немесе *үзіліссіздіктің (үзіксіздік) жалпы теңдеуі* деп аталады.

2.2 Массаның сақталу заңы

Сақталу заңының (2.7) және (2.11) өрнектерінде $G(t, \vec{r})$ қасиеттің орнына ЭФК-де заттың тығыздығын және массасын қарастыпайық. Онда (2.7) баланс теңдеуі тап осы көлемдегі массаның өзгеру жылдамдығы үшін мына түрде жазылады:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}, \quad (2.12)$$

мұндағы $\rho(t, \vec{r})$ - массаның толық тығыздығы, демек бірлік көлемнің массасы, яғни:

$$\sum_{i=1}^n \rho_i = \rho, \quad (i=1, 2, \dots, n),$$

мұндағы $\rho_i(t, r)$ - i компоненттің массалық тығыздығы.

Табылған (2.12) өрнек баланс теңдеуі түрінде жазылған: сол жағындағы тығыздықтың локалды өзгерісі теріс таңбамен алынған толық масса ағынының дивергенциясына (оң жақ) тең.

(2.10) өрнекті пайдаланып және барлық i компоненттерді қосындылау арқылы толық массаның сақталу заңын табамыз:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho \vec{u}_0, \quad (2.13)$$

мұндағы $\vec{j} = \rho \vec{u}_0$ - масса ағынының тығыздығы, \vec{u}_0 - сұйықтың (заттың) элементінің масса центрінің жылдамдығы, яғни физикалық элементар көлемнің (ФЭК) деп айтуға болады. Масса ағынының тығыздығы қозғалыс бағытына перпендикулярлы бірлік бет арқылы бірлік уақыт ішінде V көлемге келетін масса мөлшерін көрсетеді. (2.13) теңдеу *толық массаның сақталуын* анықтайды, яғни, көлем элементіне зат ағып кірсе немесе ағып шықса ғана, массаның өзгеру мүмкін екендігін бейнелейді.

Біздің қарастыру жағдайымызда бөлшектердің тек қана бір түрі алынды және химиялық реакциялар ескерілмеді, демек заттың қайнар көздері немесе ағу көздері жоқ деп есептелді.

Қайнар көздері немесе ағу көздері болатын n компоненттен тұратын көпкомпонентті жүйені қарастырайық. Онда i -компонент үшін массаның баланс теңдеуінің түрі :

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}_i + \sigma_i \quad (2.14)$$

болатындығы анық, мұндағы σ_i - i –компоненттің массасының қайнар көзінің тығыздығы (i –компоненттің массасының өндірісі), $\vec{J}_i = \rho_i \vec{u}_i$ - i –компоненттің ағынының тығыздығы, \vec{u}_i - i –компоненттің орташа жылдамдығы. (2.14)-ші теңдеудегі $j_i, \rho_i, \sigma_i, u_i$ шамалар уақыт және кеңістік координаттар функциялары болады. Осы өрнектің барлық i компоненттер бойынша қосындысын алсақ, онда:

$$\sum_{i=1}^n \rho_i = \rho, \quad \vec{J} = \sum_{i=1}^n \vec{J}_i.$$

Егер σ_i химиялық реакциялардың өту мүмкіндігін жүйеде бейнелейтін болса, онда (2.14) өрнек былай жазылады:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}_i + \sum_{j=1}^r v_{ij} J_j, \quad (i=1,2,\dots, n) \quad (2.15)$$

мұндағы $v_{ij} J_j$ - көлем бірлігінде j – химиялық реакцияда i компоненттің пайда болуы. Бұл мүшені қайнар көзінің бейнесі ретінде қарастыруға болады, өйткені ол i заттың пайда болуын немесе жойылуын білдіреді. v_{ij} - j химиялық реакциядағы i заттың стехиометриялық коэффициенті немесе стехиометриялық саны. J_j шама j – химиялық реакцияның жылдамдығы деп аталады.

Әрбір бөлек химиялық реакцияда масса сақталғандықтан, мынаны аламыз:

$$\sum_{j=1}^r v_{ij} = 0 \quad (j=1, 2, \dots, r).$$

Химиялық реакцияларда заттың толық массасы өзгермейді, сондықтан компоненттердің массасының өндірісінің қосындысы нөлге тең болады, яғни

$$\sum_{i=1}^n \sigma_i = 0.$$

Сонымен, (2.14) теңдеуді барлық i компоненттер бойынша қосқанда, бұл өрнекті (2.13) теңдеу түрінде жазуға болады:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J} \quad (2.16)$$

Осы соңғы теңдеу гидродинамикалық үзіліссіздік теңдеуі немесе тепе-теңдіксіз жүйенің локалды аймағындағы массаның сақталу заңы деген атаулармен белгілі.

Заттың \vec{J} ағын тығыздығын \vec{u}_0 масса центрі жылдамдығы немесе орташа массалық жылдамдық арқылы жазайық:

$$\vec{u}_0 = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^n \rho_i \vec{u}_i \quad (2.17)$$

немесе

$$\vec{u}_0 = \sum_{i=1}^n c_i \vec{u}_i,$$

мұндағы $c_i = \frac{\rho_i}{\rho}$ - i -компоненттің массалық үлесі немесе салыстырмалы

массалық концентрациясы, ρ_i - i -компоненттің массалық тығыздығы. Оны тығыздық деп атайды.

Сонымен, масса центрі қозғалысына қатысты заттың ағыны былай жазылады

$$\vec{J} = \rho \vec{u}_0 \quad (2.18)$$

Массаның \vec{J}_i ағыны тығыздығын келесі екі бөлікке жіктейік:

$$\vec{J}_i = \vec{J}'_i + \vec{J}_k, \quad (2.19)$$

мұндағы

$$\vec{J}'_i = \rho_i \vec{u}_i = \rho_i (\vec{u}_i - \vec{u}_0) + \rho_i \vec{u}_0.$$

$$\vec{J}_i = \rho_i \vec{u}_0 \quad (2.20)$$

Мұндағы \vec{J}'_i - конвективтік (латынша convectio – әкелу; ортаның (газ, сұйық) тұтастай орын ауыстыру нәтижесінде массаның тасымалдануы) ағын, яғни i -компоненттің заттың тұтастай түрінде қозғалысына қосатын ағынының үлесі.

Бөлшектердің жылулық қозғалысымен тікелей байланысты, демек диффузия процесімен байланысты, масса центрінің қозғалысына қатысты диффузиялық ағын мынаған тең:

$$\vec{J}_i' = \rho_i(\vec{u}_i - \vec{u}_0) \quad (2.21)$$

Қарастырып отырған заттың құрамындағы атомдары мен молекулаларының жылулық қозғалысы нәтижесінде кеңістік пен уақыт ішінде байқалатын заттың бөлінуін (таралуын) диффузия деп атайды. Диффузиялық ағын \vec{J}_i' уақыт бойынша қайтымсыз процесс, демек оған сәйкес зат тасымалдануы да қайтымсыз.

(2.18) өрнегін ескергенде, (2.14) *i* компоненттің массасының сақталу заңының өрнегі мынадай түрге келеді:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\text{div} \vec{J}_i' - \text{div} \vec{J}_k \quad (2.22)$$

Қайтымсыздық \vec{J}_i' мүшемен байланысты. Конвективтік ағын келесі өрнекпен анықталады:

$$\vec{J}_k = \rho \vec{u}_0 = \sum_i \rho_i \vec{u}_0.$$

Ал енді массалық концентрациядан сандық концентрацияға ауысайық. ЭФК-де N бөлшектер бар делік. Егер сандық тығыздық немесе $n = \frac{N}{V}$ сандық көлемдік концентрацияны енгізсек, мұндағы $n = \sum_i n_i$, V - элементар физикалық көлемі, онда (2.13) өрнекті мына түрде жазуға болады:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\text{div} \vec{J} = -\text{div} n \vec{u}_0,$$

i-компоненттің сандық ағынын түрлендірсек, мынаны табамыз:

$$n_i \vec{u}_i = n_i(\vec{u}_i - \vec{u}_0) + n_i \vec{u}_0,$$

Сондықтан (2.22) формуласы мынадай түрге келеді:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}_i' - \operatorname{div} \vec{J}_k. \quad (2.23)$$

Егер концентрация параметрі ретінде заттың сандық үлесін (концентрациясын) алсақ, онда

$$c_i = n_i/n, \quad \sum_i c_i = 1, \quad \sum_{i=1}^k n_i, \quad (i=1, 2, \dots, k)$$

олай болса, (2.22) келесі түрде жазылады:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\operatorname{div} c_i (\vec{u}_i - \vec{u}_0) - \operatorname{div} c_i \vec{u}_0. \quad (2.24)$$

Айта кетейік, әрі қарай түрлендірулер үшін бізге массаның (2.13) сақталу заңы мен және уақыт бойынша толық туындының

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \operatorname{grad} \quad (2.25)$$

салдары болатын бірқатар маңызды теңдеулер қажет.

Олай болса, $A(t, \mathbf{r})$ қайсыбір кез келген локалды шама делік, ол уақыт және кеңістік координаттарына тәуелді скаляр, немесе вектор, әлде тензор компоненті болуы мүмкін. Осы шаманың уақыт бойынша толық туындысын анықтайық. $A(t, \mathbf{r})$ шама үшін (2.25) өрнекті келесі түрде жазайық:

$$\rho \frac{dA}{dt} = \rho \frac{\partial A}{\partial t} + \rho \vec{u} \operatorname{grad} A. \quad (2.26)$$

Осы өрнекті дивергенцияның анықтамасын қолданып, түрлендіреміз.

$$\operatorname{div} \rho \vec{u} A = A \operatorname{div} \rho \vec{u} + \rho \vec{u} \operatorname{grad} A. \quad (2.27)$$

(2.26) өрнекке $\rho \vec{u} \operatorname{grad} A$ шамасын (2.27)-ден алып, қойып, мынаны шығарып аламыз:

$$\rho \frac{dA}{dt} = \rho \frac{\partial A}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \vec{u} A - A \operatorname{div} \rho \vec{u}. \quad (2.28)$$

Осыдан, (2.13) массаның сақталу заңын ескеріп, ізделіп отырған қатынасты табамыз:

$$\rho \frac{dA}{dt} = \frac{\partial \rho A}{\partial t} + \operatorname{div} \rho A \vec{u} \quad (2.29)$$

Ескерту. Локалды тепе-теңділік жағдайда қайтымсыз процестер термодинамикасын өрістік теория ретінде қарастырып және сол үшін сақталу заңдарын тұжырымдауға болады. Онда термодинамикалық жүйелерді екі топқа бөлген дұрыс: үзіліссіз және үзілісті (гетерогенді). Үзіліссіз жүйеде қайтымсыз процестер кезінде температура, тығыздық, концентрация және т.б. осындай интенсивтік параметрлер ылғи да кеңістіктік координаттары және уақытқа тәуелді болады. Тек қана стационарлық күйде күй функциялары уақыт бойынша тұрақты болады.

Термодинамикалық қарастыруда гомогенді және үзілісті жүйелермен салыстырғанда үзіліссіз жүйелерді математикалық суреттеу көп күрделілеу. Масса, импульс, энергия, энтропия баланстарын өрнектейтін теңдеулерді әр элементар көлемде болатын локалды (жергілікті) өзгеріске қатысты бірыңғай түрге келтіру керек, және де кез келген көлем элементі ашық аймақ (жүйе) екенін, яғни ол сыртқы ортамен зат алмаса алатынын ескеру қажет. Оған қоса жалпы жағдайда жүйеде электр зарядталған бөлшектер және химиялық реакциялар болу мүмкіндігін ескеру керек.

Гетерогенді (біртекті емес) жүйеде өтетін процесс мысалы ретінде жүйенің екі гомогенді (фаза) бөлімдерінің арасында зат, электр энергиясы және жылумен алмасу қайтымсыз процестерді қарастыруға болады. Жүйенің екі гомогенді фазасы бір-бірінен табиғи шекарамен (айталық, сұйық және оның буы арасындағы жылу-масса алмасуы) немесе вентильмен бөлінуі мүмкін. Вентиль (немістің Ventil, орыстың клапан – қақпақ) ретінде тар тесік, капилляр, мембрана (латынның membrana – қабықша, жұқа жарғақ) және т.б. болуы мүмкін. Бір-бірінен осындай вентильмен бөлінген жүйелер фазасы қысымы және температурасы әр түрлі, бірақ агрегаттық күйі және химиялық құрамы бірдей екі орта болуы мүмкін. Бұл біртекті емес ортаны үзіліссіз жүйенің шектік жағдайы ретінде қарастыруға және процесті термодинамикалық суреттегенде белгілі жорамалдар жасауға мүмкіндік береді.

Мұндай жүйелерге қайтымсыз процестер термодинамикасының әдістерін қолданғанда, жеке бөлек әр фазаның ішіндегі температура, қысым, концентрация және потенциалдар тегістелуімен салыстырғанда жүйенің екі фазасы арасында зат, электр энергиясы мен жылу алмасу процестері баяу өтеді деп болжайды. Онда, қайтымсыз процестерде де жүйенің фазаларының әрбіреуі гомогенді болып қала берді, яғни тұрақты локалды концентрация мен элетрлік потенциалдарда ішкі жылулық және механикалық тепе-теңдікте болады. Сондықтан температура, қысым, концентрация және потенциал фазалар шекарасында секірмелі өзгереді және тек уақыт функциясы ғана болады. Осымен, қарастырудан қатты фаза алынып тасталады, өйткені келтірілген шарттар тек сұйық (газ тәріздес) жүйелерде практикалық жағдайда орындалуы мүмкін.

2.3 Толық энергияның сақталу заңы

Көлемі V қайсыбір ЭФК-дегі $W(t, \vec{r})$ толық энергия Ω бет арқылы энергия тасымалдауы болғандықтан өзгеруі мүмкін. Заттың бірлік массасының w энергиясын, демек меншікті энергиясын, былай белгілейміз:

$$w(t, r) = \frac{W(t, r)}{m}, \quad (2.30)$$

мұндағы m - заттың V көлемдегі массасы.

Осы $w(t, r)$ меншікті толық энергия деп аталады. Онда бірлік көлемнің энергиясы, яғни толық энергияның тығыздығы ρw -ға тең болады, өйткені

$$w = \frac{W}{\rho V};$$

мұндағы $\rho = \frac{m}{V}$ - заттың массалық тығыздығы немесе заттың тығыздығы.

Массаның $m = \rho V$ мәнін (2.30)-ға қойып, толық энергия тығыздығының келесі өрнегі табылады:

$$\rho w = \frac{W}{V}.$$

Толық энергия тығыздығына жүйе энергиясының барлық түрі енеді. Макроскоптық көзқарас бойынша ол үш бөліктен құралады:

- заттың тұтастай қозғалысының $\rho u_0^2 / 2$ кинетикалық энергиясының тығыздығы;
 - ЭФК-нің сыртқы күштер өрісіндегі $\rho \psi$ потенциалдық энергиясының тығыздығы (мұндағы ψ - меншікті потенциалдық энергия);
 - $\rho \varepsilon$ ішкі энергияның тығыздығы (мұндағы ε -меншікті ішкі энергия), ол микробөлшектердің жылулық қозғалысының кинетикалық энергиясы және олардың өзара әрекеттесуінің потенциалдық энергиясының қосындысы (заттың құрылымы айқындалғанда, басқа да энергиялар түрі қосылуы мүмкін).
- Сонымен, толық энергия тығыздығының түрі мынадай болады:

$$\rho w = \frac{\rho u_0^2}{2} + \rho \psi + \rho \varepsilon. \quad (2.31)$$

$G(t, r)$ қасиеттің сақталу заңын (2.7) пайдаланып, толық энергияның баланс теңдеуін немесе толық энергияның сақталу заңының локалды (жергілікті) түрін былай жазамыз:

$$\frac{\partial \rho w}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}_W, \quad (2.32)$$

мұндағы \vec{J}_W -энергияның толық ағыны, оған кіретіндер: $\vec{J}_W^{\text{конв.}}$ - конвективтік мүше (толық энергияның конвективтік ағыны), \vec{J}_A - жүйе жасаған немесе жүйе үстінен істелген механикалық жұмысқа байланысты, \vec{J}_q -«жылу ағыны», және $\sum_k \psi_k \vec{J}_k$ -күштер өрісінде әртүрлі компоненттер диффузиясымен байланысты потенциалдық энергия ағыны. Егер сыртқы күштер өрісін ескермесек, онда толық энергия балансының теңдеуі мына түрде жазылады:

$$\frac{\partial \rho w}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}_W^{\text{конв.}} - \operatorname{div} \vec{J}_A - \operatorname{div} \vec{J}_q \quad (2.33)$$

Термодинамиканың бірінші заңына сәйкес біркөмпоненттік жүйенің локалды (жергілікті) көлеміндегі энергияның толық ағынының өзгерісі келесі себептерден болуы мүмкін:

ағын арқылы энергияның конвективтік тасымалдауы есебінен, осы *конвективтік ағынның тығыздығы* мынаған тең:

$$\vec{J}_W^{\text{конв.}} = \rho w \vec{u}_0, \quad (2.34)$$

жүйе механикалық жұмыс істегенде $\mathbf{P} \cdot \mathbf{u}$ энергия ағынының келуі (немесе кетуі), мұндағы \mathbf{P} – кернеулер тензоры немесе ортаның қысымдарының тензоры; \mathbf{u} – ЭФК-нің масса центрінің жылдамдығы; \vec{J}_A векторының құраушылары былай анықталады: $J_{A\alpha} = \sum_{\beta=1}^3 P_{\alpha\beta} u_{\alpha\beta}$, мұндағы $P_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta=1, 2, 3$) - кернеулер тензорының декарт компоненттері және \mathbf{P} қысымдарының тензоры симметриялық деп алынады, сондықтан $P_{\alpha\beta}=P_{\beta\alpha}$, \vec{J}_q -жылу ағыны (химиялық реакциялар болмағанда).

Сонымен, *толық энергия ағынының тығыздығы* мынаған тең болады:

$$\vec{J}_W = \vec{J}_W^{\text{конв.}} + \vec{J}_A + \vec{J}_q \quad (2.35)$$

Және соңында $\sum_k \psi_k \vec{J}_k$ -мүшені қосуға болады, бұл күштер өрісінде әр түрлі компоненттер диффузиясы кезінде туындайтын потенциалдық энергия ағыны, онда (2.35) –ші өрнек былай жазылады:

$$\vec{J}_W = \vec{J}_W^{конв} + \vec{J}_A + \vec{J}_q + \sum_K \psi_K \vec{J}_K$$

немесе

$$J_w = \rho w \vec{u}_0 + P \cdot \vec{u} + \sum_K \psi_K \vec{J}_K + \vec{J}_q \quad (2.36)$$

Бұл жағдайда *толық энергияның баланс теңдеуінің* жергілікті түрі былай жазылады:

$$\frac{\partial \rho w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho v^2}{2} + \rho \varepsilon + \rho \psi \right) = -\text{div} \vec{J}_A - \text{div} \vec{J}_q - \text{div} \vec{J}_W^{конв} - \text{div} \left(\sum_K \psi_K \vec{J}_K' \right). \quad (2.37)$$

Осы өрнек толық энергияның локалды тығыздығының уақыт бойынша өзгерісін суреттейді, яғни *толық энергия тығыздығының тасымалдау жылдамдығын* анықтайды. (2.37) теңдеу алдыңғы параграфта қайсыбір $G(t,r)$ қасиеттің жалпы баланс теңдеуін қорытуда қолданған физикалық ұғымдар және математикалық формализмге негізделіп табылды.

2.4 Локалды (жергілікті) квазитепе-теңдік шарты

Жүйенің термодинамикалық суреттеуінің барлық түрінің негізінде тепе-теңдік концепциясы жатыр. Тепе-теңдіксіз жүйе біртекті емес, онда химиялық реакциялар өтуі мүмкін. Сондықтан, жалпы жағдайда, жүйенің құрамы және барлық тиісті айнымалылары кеңістік және уақыт бойынша өзгереді. Ондай тепе-теңдіксіз жүйеде температура және қысым сияқты интенсивтік шамаларды қалайша анықтауға болады деген сұрақ туындайды. Бұл қиыншылықтарды жеңуге болады, егер локалды термодинамикалық тепе-теңдік көзқарасты қолдансақ.

Егер жүйеде шамалы өзгерістер байқалса, олардың өту жылдамдықтары баяу болса, онда мұндай өзгерістерді квазитепе-теңдік күйлер тізбегі ретінде суреттеуге болады. Локалды термодинамикалық тепе-теңдік туралы пікірді алғашқы ұсынған И.Пригожин.

Ойша жүйе көлемін шексіз кіші көлем элементтеріне бөліп, барлық тепе-теңді термодинамика ұғымдарын физикалық элементар көлемінің локалды анықталатын шамаларына қолдануға болады. Локалды айнымалы шамалар бірлік масса мен бірлік уақытқа қатысты. Локалды тепе-теңдік гипотизасына сәйкес локалды анықталатын параметрлер өз табиғаты бойынша тепе-теңдік күй параметрлеріне ұқсас және өзара дәл сондай күй теңдеулерімен байланысады.

Қарастыратын жүйенің макрокоптық күйінің өзгерісінің жылдамдығы, ондағы микроскоптық күйін анықтайтын кез келген элементар процестің жылдамдығынан едәуір кіші ғана тепе-теңдіксіз жүйелер, И.Пригожиннің пікірі бойынша локалды тепе-теңдікте бола алады..

Локалды аймақта жүйенің тепе-теңдіктен ауытқуы өте аз болуы және мына шартқа бағынуы керек:

$$\frac{\Delta r}{\Delta t} \ll \frac{r}{\tau},$$

мұндағы Δr - әлдебір шаманың Δt уақыт аралығында макрокоптық өзгерісі, r - физикалық шаманың орташа мәні, τ - тепе-теңдік орнығуға негізгі ықпал ететін элементар процестің уақыты.

Мысал ретінде ақ және қара шарларды бір жәшіктен екінші жәшікке кездейсоқ ауыстыру ойынын (2.2 сурет) келтірейік. Әрбір ауыстырудан кейін жәшіктерді сілкиді. Сонда әр жәшіктегі әр түсті шарлардың түстері тегістеліп, араласады (2.2 сурет).



2.2 сурет

Осылайша «статистикалық дайындау» нәтижесінде жәшіктерде толық конфигурациялық ретсіздік орнығады (2.2б сурет). Бұл ойынды молекулалық терминдермен де суреттеуге болады. Бастапқыда жәшіктерде кез келген N_1 және N_2 молекулалар болсын. Жәшіктер арасындағы қалқаны алып тастайық. Жеткілікті ұзақ уақыт өткен соң молекулалар өз бетімен араласады да, тепе-теңдік орнайды: егер ұсақмасштабты флуктуациялар ескерілмесе, онда әр жәшіктегі молекулалар саны бірдей болады, демек $N_1 = N_2 = \frac{N}{2}$. Осы мысалдан байқатынымыз, жергілікті аймақта, яғни физикалық элементар көлемде статистикалық дайындау квазитепе-теңдік күйге әкеледі.

Макроскоптық тасымалдау теңдеуінде бұл тез өтетін релаксациялық процестер көрсетілмеген, алайда олар тасымалдау процестерінің сипаттамалық ерекшелерін алдын ала анықтайды.

Қайтымсыздықтың критерийі энтропияның өсуі болғандықтан, S энтропия бір локалды квазитепе-теңдік күйден басқасына үзіліссіз өтеді, мұндай өтуі гидродинамикалық масштабта t уақыт және \vec{r} координаттың үзіліссіз өзгеруімен байланысты, яғни $S(t, r)$. Бұл өзгеріс сипаттамалық уақыт масштабынан едәуір аз уақыт аралығында физикалық элементар көлем ішінде өтеді. Бұл жағдайдағы S өзгерісінің нәтижесі де t және \vec{r} функциясы болады, яғни ЭФК ішінде σS энтропия өндірісінің тығыздығының көзі бар. Энтропия

өндірісі жүйенің квазитепе-теңдік күйге ауысуымен байланысты болғандықтан, термодинамиканың екінші заңына (1.3 өрнек) сәйкес

$$\sigma_S \geq 0 \quad (2.38)$$

Осы себептен, барлық тепе-теңдік жүйелер, күй функциясы энтропияның көмегімен тағайындалатын, жан-жақты эволюциялық критериймен (гректің *kriterion* – байымдау (пікір) құралы) сипатталады. Бұл критерий кез келген термодинамикалық жүйенің тепе-теңдікке дамуының бағытын алдын-ала күмәнсіз болжайды, демек тепе-теңдік күйіне жетуіне қарсы тұруға болмайтын ұмтылысын. Тепе-теңдіксіз жүйелер үшін ең қолайлы сипаттаушы шама – энтропияның жалпы өндірісі болады, ол да t уақыт және r координаттар функциясы. Бұл шама бізге энтропияны өндіретін ағындар мен күштер ұғымдары арқылы жүйеде болып жатқан барлық процестер туралы білдіріп, хабарлайды. Сондықтан, егер тепе-теңдіксіз жүйелер эволюциясының критерийі болатын болса, ол міндетті түрде энтропияның жалпы $\int \sigma_s dV$ өндірісімен байланысты болуы қажет.

Локалды квазитепе-теңдік шарты тепе-теңдіксіз процестерінің феноменологиялық теориясын құрастыруының негізі болады.

Ескерту. Нақты жүйеде стационарлық немесе тепе-теңдік күй орныққанша қайтымсыз процестер үнемі өтеді. Локалды тепе-теңдік күй қалыптасқанда жүйенің әр көлем элементінде тәуелсіз ағындар және тәуелсіз күштер нөлге тең болуы керек, сондықтан кез келген жағдайда барлық жерде диссипативтік функцияның мәні де нөл болады. Тепе-теңдікте тасымалдау теңдеулеріне енетін барлық градиенттер жойылады, осы себептен тепе-теңдік шарттары көмегімен тасымалдау коэффициенттері өрнектерін анықтау мүмкін емес. Шынында тасымалдау коэффициенттері тепе-теңдіксіз күйлер үшін дұрыс болуы қажет. Аталған коэффициенттер тек қана күйдің жергілікті параметрлерінің (температура, қысым, концентрация және т.б.) функциясы болады және тепе-теңдіктен ауытқу деңгейінен тәуелсіз. Сондықтан, мысалы берілген температура мен қысымда концентрацияға қандай да болсын кез келген мәндерді беруге болады, ал тиісті қайтымсыз процестер жүйеде тепе-теңдік орныққанша жалғаса береді.

2.5 Импульстың сақталу заңы

Сұйықтың қозғалысын қарастырайық. Идеал сұйық қозғалысының гидродинамикалық теңдеуін Эйлер теңдеуі (1755г.) деп атайды. Бұл теңдеудің жалпы түрі тұтқыр сұйықтың қозғалысы үшін былай жазылады:

$$\frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial t} = - \sum_{\beta=1}^3 u_{0\beta} \frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_{\beta}} - \frac{1}{\rho} \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial P_{\beta\alpha}}{\partial x_{\beta}}, \quad (2.39)$$

мұндағы ρ – сұйық тығыздығы; $P_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta=1, 2, 3$) - кернеулер тензорының декарт компоненттері (2.3 тарауды қараңыз); u_α ($\alpha=1, 2, 3$) - \vec{u} жылдамдықтың декарт компоненттері, x_α ($\alpha=1, 2, 3$) – декарт координаттары, ал туындысы

$$\frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial t} + \sum_{\beta=1}^3 u_{0\beta} \frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_\beta} = \frac{du_\alpha}{dt} \quad (2.40)$$

инерция центрі қозғалысының үдеуінің компоненті болады. Бұл (2.39) теңдеуді Ньютонның жалпылама заңы деп те атайды.

Осы (2.39) теңдеу ЭФК үшін сыртқы күштер болмағанда жазылған. Өрнектің сол жағындағы мүше V элементар физикалық көлемінің белгіленген нүктесінде уақыт бірлігінде импульс өзгерісін көрсетеді. Оң жағының бірінші мүшесі газ бөлшектерінің қозғалысынан туындайтын V көлем шекарасынан өтетін импульс ағыны өзгерісін анықтайды. Екінші мүше $P_{\beta\alpha}$ ($\alpha, \beta=1, 2, 3$) – тұтас ортаның \mathbf{P} қысымдар немесе кернеулер тензорының декарт компоненттері болады.

Қысымдар тензорының физикалық мағынасы – ол газдағы импульс ағынының көрінісін бейнелейді. Екінші рангты симметриялық \mathbf{P} тензордың тоғыз компоненттерінің келесі мағыналары бар: $\Pi_{11}, \Pi_{22}, \Pi_{33}$ тензордың диагоналды элементтері нормальдық кернеулерге тең, яғни Π_{xx} – x бағытқа нормаль беттің бірлік ауданына түсетін күшке тең. Қысым тензорының $\Pi_{12}, \Pi_{13}, \Pi_{21}, \Pi_{23}, \Pi_{31}, \Pi_{32}$ диагоналды емес элементтері– ығысу кернеулері деп аталады, мысалы Π_{yx} – y -бағытына перпендикуляр беттің бірлік ауданына x бағытта әсер ететін күшке тең. 2.3 - суретте y бағытына перпендикуляр беттің бірлік ауданына әсер ететін Π_y теңәсерлі күш көрсетілген. Бұл күш қысым тензорының $\Pi_{yx}, \Pi_{yy}, \Pi_{yz}$ (немесе басқаша белгілегенде $\Pi_{21}, \Pi_{22}, \Pi_{23}$) компоненттері қосындысына тең.

Тепе-теңдікті жүйеде ығысу кернеулері нөлге тең, ал нормаль кернеулері өзара бір-біріне тең болады. Бұл жағдайда газдағы кез келген алынған бет элементіне әсер ететін күш тұрақты және беттің бағытына тәуелсіз, оған перпендикуляр, яғни

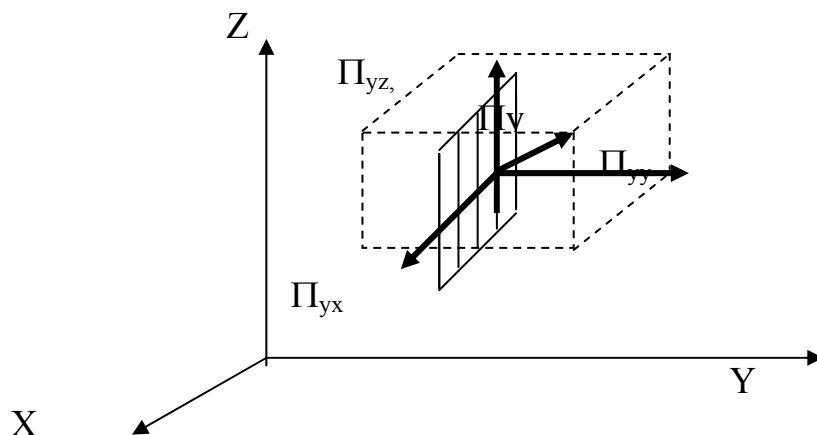
$$\Pi_{xx}=\Pi_{yy}=\Pi_{zz}=\rho\delta_{\alpha\beta}=\rho. \quad (2.41)$$

$$\Pi_{xy}=\Pi_{yz}, =\dots=0,$$

мұндағы ρ – тепе-теңдік күйдегі жүйенің гидростатикалық қысымы, сығылмайтын тұтқыр ньютон сұйығы үшін $\rho=-1/3 (\rho_{11}+\rho_{22}+\rho_{33})$; $\delta_{\alpha\beta}$ - Кронекер символы:

$$\delta_{\alpha\beta} = 1 \text{ при } \beta=\alpha, \\ 0 \text{ при } \beta \neq \alpha.$$

Қысымдар тензоры \mathbf{P} симметриялық болады: $P_{\alpha\beta} = P_{\beta\alpha}$ ($\alpha, \beta = 1, 2, 3$). Оның себебі: кері жағдай орын алса көлемнің әрбір элементіне бұрау моменті әсер етеді. Сондықтан, декарт координаттар жүйесінде қысымдар тензорының компоненттерін мына түрде жазуға болады:



2.3-Сурет Қысымдар тензорының компоненттері

Бет элементіне перпендикуляр Y осіне сәйкес. Газдың белгіленген бет элементіне әсер етеін жалпы күш $\Pi_{y\cdot}$, оның компоненттері Π_{yy} - нормаль кернеулері, ал Π_{yx} , Π_{yz} - ығысу кернеулері.

$$P_{\alpha\beta} = P\delta_{\alpha\beta} + \Pi_{\alpha\beta}, \quad (2.42)$$

мұндағы $\Pi_{\alpha\beta}$ - тұтқырлық құбылыстарға жауапты тензор (тұтқырлық кернеулер тензоры). Бұл тензорды «бірінші» және «екінші» тұтқырлықтарға байланысты екі бөлікке жіктеуге болады, яғни

$$\Pi_{\alpha\beta} = \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} + \Pi_{\alpha\beta}^{(2)}, \quad (2.43)$$

және изотропты ортада екі тұтқырлық коэффициенті болатынын көрсетуге болады. Ньютонның жалпылама заңы бойынша кернеулер тензоры мен деформация жылдамдықтарының тензоры арасында сызықтық байланыс орын алады.

Ығысу жылдамдығының тензоры $\Pi_{\alpha\beta}^{(1)}$ мына өрнекпен анықталады:

$$\Pi_{\alpha\beta}^{(1)} = -\eta \left(\frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_\beta} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma=1}^3 \frac{\partial u_{0\gamma}}{\partial x_\gamma} \right), \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3) \quad (2.44)$$

мұндағы η - ығысу немесе бірінші тұтқырлық коэффициенті, әдетте тұтқырлық деп аталады. Ол сұйықтың жазық қабаттары бір-біріне қатысты әр түрлі жылдамдықтармен қозғалғанда, ағындарда маңызды роль атқарады, әрі $\eta \geq 0$.

Тензордың екінші бөлігі $\Pi^{(2)}_{\alpha\beta}$, меншікті көлемнің өзгеру жылдамдығымен байланысты және ол көлемдік (екінші) тұтқырлық болуының салдары. Және де $\Pi^{(2)}_{\alpha\beta} = \Pi^{(2)}_{\alpha\alpha}\delta_{\alpha\beta} = P$, ол былай анықталады:

$$P = \Pi^{(2)}_{\alpha\alpha} = -\zeta \sum_{\gamma=1}^3 \frac{\partial u_{0\gamma}}{\partial x_{\gamma}} = -\zeta \operatorname{div} \vec{u}_0, \quad (2.45)$$

мұндағы ζ - көлемдік тұтқырлық коэффициенті немесе екінші тұтқырлық, ортаның көлемі өзгертін процестерде маңызды, және де $\zeta \geq 0$.

Сонымен $\Pi^{(1)}_{\alpha\beta}$ «ығысу» (динамикалық тұтқырлық), ал $\Pi^{(2)}_{\alpha\beta}$ - «көлемдік» эффектiлерiн (латынның effectus – әрекет, ықпал, әсер) тудырады. Молекулаларының iшкi еркіндік дәрежелері болмайтын сиретілген газда коэффициент $\zeta = 0$ және онда қысым тензоры тұтқырлық қысым тензоры «ізінің» 1/3-не тең ($P = \frac{1}{3} \sum_{\alpha=1}^3 \Pi^{(2)}_{\alpha\alpha}$). Ішкі еркіндік дәрежелері болғанда көлемдік тұтқырлық шектеулі және тығыз газдар немесе сұйықтарда нөлге тең емес. Жалпы жағдайда көлемдік тұтқырлықтың ықпалы аз, сондықтан жоғары дәлдікпен оны ескермеуге болады.

Сұйықтарда серпiмдi кернеулер ағыспен бүркеледі, кернеулердің сипаты тұтқырлы, олар деформациялар жылдамдықтарымен анықталады.

Қатты (идеал серпiмдi) денеде кернеу тензоры деформация тензорымен сызықты байланысты, оны жалпылама Гук заңы дейді.

Тез өтетін деформациялар кезінде сұйықтарда таза серпiмдi қасиеттер байқалады, онда кернеулердің деформацияларға тәуелділігі пайда болады. Біз жеке жағдайды ғана – таза тұтқырлы күштерді қарастырамыз. Олар жалпылама Ньютон заңымен суреттеледі. Бұл заңға бағынатын сұйықтарды ньютондық деп атайды.

(2.44), (2.45) өрнектерді ескеріп, қысым тензорының компоненттері үшін Ньютонның жалпылама заңы мына түрде жазылады:

$$\Pi_{\alpha\beta} = -\eta \left(\frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_{\alpha}} + \frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_{\beta}} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma=1}^3 \frac{\partial u_{0\gamma}}{\partial x_{\gamma}} \right) - \zeta \sum_{\gamma=1}^3 \frac{\partial u_{0\gamma}}{\partial x_{\gamma}}$$

немесе

$$\Pi_{\alpha\beta} = -\eta \left(\frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_{\beta}} + \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_{\alpha}} \right) - \left(\zeta - \frac{2}{3} \eta \right) \operatorname{div} \vec{u}_0. \quad (2.46)$$

Сығылмайтын сұйық үшін $div \vec{u}_0 = 0$, онда (2.46) жалпылама заңда тек қана η бар мүше қалады, сондықтан сұйықта ығысу тұтқырлығының ғана ықпалы бар. Стокс гипотезасы қаншалықты дұрыс? Феноменологиялық қарастыруда бұл сұраққа жауап табылмайды. (Молекула-кинетикалық теория негізінде жауапты табуға болады). Ал $\zeta = 0$ болуы туралы не айтуға болады? Молекула-кинетикалық теория бойынша идеал газ үшін $\zeta = 0$, ал сығылған газ және сұйық үшін $\zeta \neq 0$, онда Стокс гипотезасы ақталмайды.

Сұйықтарда сығылғыштықтың ролі көп жағдайларда ескерусіз аз және ζ екінші тұтқырлықтың, жоғарыда айтылғандай, тұтқыр ағыс процесінде ықпалы байқалмайды. Сонымен тепе-теңдіксіз күйде барлық газдар тұтқыр болады, ал термодинамикалық тепе-теңдікте тұтқыр емес.

Газдың сығылуы немесе сығылмауы $\partial u_0 / \partial x$ –тің мәніне байланысты: $\partial u_0 / \partial x = 0$ болса – сығылмайтын тұтқыр газ, ал $\partial u_0 / \partial x \neq 0$ – сығылатын тұтқыр газ. Осы айтылғанды ескерсек, тұтқыр сығылатын газ үшін (2.39) теңдеу мына түрде жазылады:

$$\rho \left(\frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial t} + \sum_{\beta=1}^3 u_{0\beta} \frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_\beta} \right) = - \sum_{\beta=1}^3 \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial P}{\partial x_\beta} + \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_\beta} \left(\eta \left(\frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial u_{0\gamma}}{\partial x_\gamma} \right) + \zeta \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma=1}^3 \frac{\partial u_{0\gamma}}{\partial x_\gamma} \right) \quad (2.47)$$

немесе бұл тұтқыр сұйықтың қозғалыс теңдеуінің жалпы түрі болады.

Егер $\zeta = 0$ болса (2.47) өрнекті былай жазуға болады:

$$\frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial t} + \sum_{\beta=1}^3 u_{0\beta} \frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_\beta} = - \frac{1}{\rho} \sum_{\beta=1}^3 \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial P}{\partial x_\beta} + \frac{\eta}{\rho} \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial^2 u_{0\alpha}}{\partial x_\beta^2}, \quad (2.48)$$

мұндағы $\eta/\rho = \nu$ - кинематикалық тұтқырлық деп аталады.

Егер k - компоненттің бірлік массасына F_k күш әсер етсе, онда жүйенің (2.39) қозғалыс теңдеуі былай жазылады:

$$\rho \frac{du_\alpha}{dt} = - \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_\beta} P_{\beta\alpha} + \sum_{k=1}^n \rho_k F_{k\alpha}, \quad (\alpha=1, 2, 3) \quad (2.49)$$

мұндағы $F_{k\alpha}$ - F_k күшінің декарттық координаттары ($\alpha=1, 2, 3$). Тензорлық белгілеулерде (2.49) былай жазылады:

$$\rho \frac{du}{dt} = -Div \vec{P} + \sum_k \rho_k F_k. \quad (2.50)$$

Күштер консервативті болғанда

$$\mathbf{F}_k = -\text{grad}\psi_k, \quad \partial\psi_k/\partial t = 0. \quad (2.51)$$

(2.29) өрнекті пайдаланып, (2.50)-ші қозғалыс теңдеуін келесі түрде жазуға болады:

$$\frac{\partial \rho \vec{u}_0}{\partial t} = -\text{Div}(\rho \mathbf{u} \mathbf{u} + \mathbf{P}) + \sum_k \rho_k \mathbf{F}_k, \quad (2.52)$$

мұндағы $\mathbf{u} \mathbf{u}$ -реттелген (диада -екі) екі жылдамдық векторының көбейтіндісі.

(2.52) өрнек $\rho \mathbf{u}_0$ импульс тығыздығының баланс теңдеуі түрінде жазылған. Расында $(\rho \mathbf{u} \mathbf{u} + \mathbf{P})$ шаманы - конвективті $\rho \mathbf{u} \mathbf{u}$ мүшесі бар импульс ағыны деп, ал $\sum_k \rho_k \mathbf{F}_k$, шаманы - импульс көзі деп түсінуге болады.

k - компоненттің бірлік массасына әсер ететін \mathbf{F}_k күшті ескерсек, (2.48) теңдеудің векторлық түрі былай жазылады:

$$\partial \mathbf{u}_0 / \partial t + (\mathbf{u}_0 \nabla) \mathbf{u}_0 = \mathbf{F} - 1/\rho \text{grad} p + \nu \nabla^2 \mathbf{u}_0, \quad (2.53)$$

мұндағы $\nabla^2 \mathbf{u}_0$ - лапласиан, ал \mathbf{u}_0 - проекциялары $\nabla^2 u_{0\alpha}$ ($\alpha=1, 2, 3$) векторды белгілейді.

(2.47), (2.48), (2.53) теңдеулерді алғашқы тапқан Навье (1822 ж.), Пуассон (1829 ж.), Сен-Венан (1843 ж.), ал Стокс 1845 ж. анықтаған және қазіргі заманда бұл теңдеулерді Навье-Стокс теңдеуі деп атайды.

2.6 Кинетикалық энергияның сақталу заңы

Масса центрінің қозғалысының кинетикалық энергиясының баланс теңдеуін (2.49), (2.50) өрнектерінің екі жағында $u_{0\alpha}$ жылдамдық компонентіне көбейтіп және α бойынша қосып, табуға болады:

$$\rho \frac{du_\alpha}{dt} = - \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_\beta} P_{\beta\alpha} + \sum_{k=1}^n \rho_k F_{k\alpha} | u_{0\alpha}. \quad (2.54)$$

Нәтижесінде мынаны аламыз:

$$\rho \frac{d(u_{0\alpha}^2/2)}{dt} = - \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial}{\partial x_\beta} (P_{\beta\alpha} u_{0\alpha}) + \sum_{\alpha,\beta} P_{\beta\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\beta} u_{0\alpha} + \sum_{k,\alpha} \rho_k F_{k\alpha} u_{0\alpha} \quad (2.55)$$

немесе тензорлық түрде

$$\rho \frac{d}{dt} \frac{1}{2} u^2 = -\operatorname{div}(\mathbf{P} \cdot \mathbf{u}) + \mathbf{P} : \operatorname{Grad} \mathbf{u} + \sum_k \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{u}, \quad (2.56)$$

мұндағы

$$\mathbf{P} : \operatorname{Grad} \mathbf{u} = \sum_{\alpha, \beta} P_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial x_\beta} u_{0\alpha} = \sum_{\alpha, \beta} P_{\beta\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\beta} u_{0\alpha};$$

$$\sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial}{\partial x_\beta} P_{\beta\alpha} u_{0\alpha} = \sum_{\alpha, \beta} u_{0\alpha} \frac{\partial P_{\beta\alpha}}{\partial x_\beta} + \sum_{\alpha, \beta} P_{\beta\alpha} \frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_\beta}.$$

(2.29) өрнекті пайдаланып (2.55), (2.56) теңдеулердің сол жағын былай жазуға болады:

$$\rho \frac{d}{dt} \left(\frac{\rho u_{0\alpha}^2}{2} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho u_{0\alpha}^2}{2} \right) + \operatorname{div} \frac{\rho u_{0\alpha}^2}{2} \vec{u}_0 \quad (2.57)$$

Кинетикалық энергияның $\frac{1}{2} \rho u_0^2$ тығыздығының өзгеруінің жылдамдығы үшін (2.57)-ні ескеріп, (2.56) теңдеуін тензорлық белгілеулер арқылы былай жазады:

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{2} \rho u_0^2 = -\operatorname{div} \left(\frac{1}{2} \rho u_0^2 \mathbf{u}_0 + \mathbf{P} \cdot \mathbf{u}_0 \right) + \mathbf{P} : \operatorname{Grad} \mathbf{u}_0 + \sum_k \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{u}_0. \quad (2.58)$$

Осы (2.58) өрнек жүйенің масса центрінің қозғалысының кинетикалық энергиясының баланс теңдеуі деп аталады.

2.7 Кинетикалық және потенциалдық энергияның сақталу заңы

Потенциалдық энергияның $\rho \psi = \sum_k \rho_k \psi_k$ тығыздығының өзгерісінің жылдамдығын анықтайтын теңдеу былай жазылады:

$$\frac{\partial \rho \psi}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho \psi \vec{u}_0 - \sum_k \vec{F}_k \rho_k \vec{u}_0 \quad (2.59)$$

Бұл қатынас консервативті күштер жағдайында уақыттан тәуелсіз ψ_k (2.51) өрнегін пайдалану мен (2.15) арқылы табылды, онда

$$\frac{\partial \rho_k \psi_k}{\partial t} = -\psi_k \operatorname{div} \rho_k \bar{u}_0.$$

Кинетикалық $\frac{1}{2} \rho u^2_0$ және потенциалдық $\rho \psi$ энергия тығыздықтарының өзгерістер теңдеулерін қосайық, онда:

$$\frac{\partial \rho \left(\frac{1}{2} u_0^2 + \psi \right)}{\partial t} = -\operatorname{div} \left\{ \rho \left(\frac{1}{2} u_0^2 + \psi \right) \bar{u}_0 + \mathbf{P} \cdot \mathbf{u}_0 \right\} + \mathbf{P} : \operatorname{Grad} u_0. \quad (2.60)$$

Бұл өрнек кинетикалық және потенциалдық энергия балансының теңдеуі деп аталады. Осы теңдеуден кинетикалық және потенциалдық энергиялар қосындысы сақталмайтыны байқалады, себебі (2.60) теңдеудің оң жағына энергия көзі болуына сәйкес дивергенциясы бар мүше енеді. Бұл теңдеу химиялық реакциялар өтпейтін жүйелерге дұрыс орындалады..

2.8 Ішкі энергияның баланс теңдеуі

Толық энергияның сақталу заңын анықтайтын (2.37) теңдеуінен (2.60) теңдеуді алып және (2.31), (2.35) өрнектерді пайдалансақ, ішкі энергияның өзгерісінің жылдамдығы үшін келесі өрнек табылады:

$$\frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial t} = \frac{\partial \rho w}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial t} \rho \left(\frac{u_0^2}{2} + \psi \right) = -\operatorname{div} \left(\mathbf{P} \cdot \mathbf{u}_0 + \bar{\mathbf{J}}_q + \rho w \bar{u}_0 \right) - \left[-\operatorname{div} \left\{ \rho \left(\frac{1}{2} u_0^2 + \psi \right) \bar{u}_0 + \mathbf{P} \cdot \mathbf{u}_0 \right\} + \mathbf{P} : \operatorname{Grad} u_0 \right] \quad (2.61)$$

Бұл өрнектің оң жағындағы бірінші қосындысындағы ρw (2.31)-ге сәйкес

$$\rho w = \rho \varepsilon + \rho \psi + \frac{\rho u_0^2}{2} \quad \text{және} \quad \rho \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \varepsilon \bar{u}_0) \quad (2.62)$$

екені ескерілген. (2.62) теңдеуіндегі $\frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial t}$ шамасын оның (2.61) қатысындағы мәнімен алмастырып және жақшаға $\frac{\partial \rho w}{\partial t}$ шамасын (2.37) –ден енгізіп, (2.62) өрнегін төмендегідей түрде аламыз:

$$\rho \frac{d\varepsilon}{dt} = -\operatorname{div} J_A - \operatorname{div} J_q + \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 u_{\alpha\beta} \frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial x_\alpha}. \quad (2.63)$$

Осы соңғы қатысты қорыту кезінде келесі түрлендірулерді пайдаландық:

$$\operatorname{div}(\rho \varepsilon \vec{u}_0) = \operatorname{div} \rho w \vec{u}_0 - \operatorname{div} \left\{ \rho \left(\frac{1}{2} u_0^2 + \psi \right) \vec{u}_0 \right\},$$

$$\frac{\partial \rho \psi}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho \psi \vec{u}_0$$

және физикалық элементар көлемде біркөмпоненттік жүйеде потенциалдық энергияның өзгеруі тек қана оның конвективтік ағын есебінен тасымалданатынын ескердік. Ақырында кинетикалық энергиясы бар мүшенің түрлендіруін (2.7 бап) қолданып, (2.63) өрнекті таптық.

Егер J_A механикалық жұмыс тудырған энергия тығыздығы ағынының айқындалған $J_A = \sum_{\beta=1}^3 P_{\alpha\beta} u_{0\beta}$ түрін қолданып, (2.63) өрнектегі соңғы мүшені түрлендіріп, мына теңдеуге келеміз:

$$\rho \frac{d\varepsilon}{dt} = -\operatorname{div} J_q + \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 P_{\alpha\beta} \frac{\partial u_{\alpha\beta}}{\partial x_\alpha} \quad (2.64)$$

немесе

$$\frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho \varepsilon \vec{u}_0 + \vec{J}_q) - [\mathbf{P} : \operatorname{Grad} u_0]. \quad (2.65)$$

Осы (2.64), (2.65) өрнектері $\rho \varepsilon$ ішкі энергияның баланс теңдеуін анықтайды. Бұл теңдеулерден ε ішкі энергияның сақталмайтыны байқалады. Расында да (2.64) өрнекте (2.60) кинетикалық және потенциалдық энергия балансының теңдеуіндегі сияқты оң жағында энергия көзі болатын мүше бар. Егер массаның k -компонент бірлігіне сыртқы F_k күш әсер етсе және ол жүйеде болуы мүмкін алыстан әсер ететін өзара әрекеттесулерді кіргізетін болса, онда (2.65) ішкі энергияның баланс теңдеуі немесе тепе-теңдіксіз күйдегі жүйе үшін «термодинамиканың бірінші заңы» былай жазылады:

$$\frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho \varepsilon \vec{u}_0 + \vec{J}_q) - [\mathbf{P} : \operatorname{Grad} u_0] + \sum_k \vec{J}_k \vec{F}_k, \quad (2.66)$$

мұндағы J_k – күш өрісінде әр түрлі компоненттер диффузиясынан пайда болатын масса ағыны.

Қысымның толық тензоры скалярлық гидростатикалық p бөлігі мен Π қысымның тұтқыр тензорына бөліп, (2.66) теңдеудің оң жағындағы екінші

мүшесін (2.5 параграфтың (2.42)-(2.45) өрнектеріне сәйкес) келесі түрде жазуға болады:

$$P = pU + \Pi, \quad (2.67)$$

мұндағы P – қысымның толық тензоры, p - қысымның толық тензорының скалярлық гидростатикалық бөлігі, Π - қысымның симметриялық тұтқыр тензоры, U - элементтері $\delta_{\alpha\beta}$ ($\delta_{\alpha\beta}=1$, егер $\alpha=\beta$, $\delta_{\alpha\beta}=0$, егер $\alpha \neq \beta$) бірлік матрица (тензор). Онда:

$$U : \text{Grad} u_0 = \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial x_\beta} u_{0\alpha} = \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_\alpha} u_{0\alpha} = \text{div} \vec{u}_0. \quad (2.68)$$

Π тензорды өз кезегінде (2.43) өрнекті пайдаланып, «бірінші», «екінші» тұтқырлықтармен байланысты екі мүшеге бөлуге болады. (2.42) – (2.45) өрнектер мен (2.68) теңдеуді ескеріп, онда (2.66) өрнектің екінші мүшесін былай жазады:

$$[\Pi : \text{Grad} u_0] = \sum_{\alpha, \beta=1}^3 p \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial x_\beta} u_{0\alpha} + \sum_{\alpha, \beta} \Pi_{\alpha\beta} \frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_\beta}, \quad (2.69)$$

мұндағы $\Pi_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = 1, 2, 3$) - ортаның P қысым тензорының декарттық компоненттері, $u_{0\alpha}$ ($\alpha = 1, 2, 3$) - u_0 жылдамдықтың декарттық компоненттері, x_β ($\beta = 1, 2, 3$) – декарттық координаттары.

(2.68), (2.69) өрнектерді ескеріп, (2.66) ішкі энергияның баланс теңдеуін мына түрде жазуға болады:

$$\frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial t} = -\text{div}(\rho \varepsilon \vec{u}_0 + \vec{J}_q - p \text{div} \vec{u}_0) - \sum_{\alpha, \beta} \Pi_{\alpha\beta} \frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_\beta} + \sum_k \vec{J}_k \vec{F}_k. \quad (2.70)$$

Масса, энергия, импульстің сақталу теңдеулеріне ескертулер. (2.13) немесе (2.22), (2.32) немесе (2.37), (2.52) макроскоптық теңдеулер жүйесі (2.47)-ні қоса елеулі кемшілікке ие – олар тұйық емес, яғни бұл теңдеулер саны оларға кіретін айнымалылар санынан кем. Мысалы, бірінші теңдеуде төрт белгісіз бар: ρ тығыздық және \vec{u}_0 жылдамдықтың үш проекциясы, ал екінші жағдайда 4 теңдеуде 11 белгісіз шамалар: ρ мен \vec{u}_0 жылдамдықтың үш проекциясына Π қысым тензорының тәуелсіз 6 компоненті және p тепе-теңдік қысымы қосылады.

Бұл жағдайдан шығуға болатын мүмкіндіктердің бірі – ол әр түрлі физикалық шамалар ағынын жүйе параметрлерінің градиенттерімен

байланыстыратын интуитивті (латынның *intueri* – зер салып қарау, сезім) феноменологиялық қатыстарды пайдалану.

Мысалы, диффузияның Фик заңын пайдалану. Сыртқы күштер жоқ болса, тәжірибеден белгілі, газдағы макроскоптық ағындарды заттың тығыздығының градиенті тудырады және масса ағынының жылдамдығы осы градиентке пропорционал болады, яғни

$$\rho_i u_i = -D_i \frac{\partial \rho_i}{\partial x}. \quad (2.71)$$

Осыны ескергенде (2.14)-ті мына түрге келтіреміз:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial \rho_i}{\partial x} \right), \quad (2.72)$$

мұндағы D – i компоненттің парциалдық диффузия коэффициенті, ρ_i – i компоненттің массалық тығыздығы. Егер D – кеңістік координаттарынан тәуелсіз десек, онда (2.68) өрнегін былай жазуға болады:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial x^2} \quad (2.73)$$

Бұл өрнекті Фиктің екінші заңы деп атайды. Осы (2.73)-те тек бір ғана $\rho = \rho(t, r)$ белгісіз бар. Егер диффузия, тұтқырлық, жылуөткізгіштік үшін феноменологиялық заңдарын постулат (латынның *postulatum* – қажетті, дәлелдеуді керек етпей негізгі шарт ретінде қабылданатын пікір) ретінде тағайындап, тиісті коэффициенттерді енгізсек, сақталу заңдарының теңдеулері тұйықталуы мүмкін. Мәселенің бұндай қарапайымды шешілуі алдамшы. Өйткені тасымалдау теңдеулерін дәлелдеу мен тасымалдау коэффициенттерін табу келелі мәселелерді тудырады. Бұл сұрақтарға жауаптарды Больцманның интегро-дифференциалдық теңдеуін шешкенде табуға болады.

(2.56) теңдеулердегі және т.б. толық (немесе субстанционалды) туынды d/dt инерция центрі \mathbf{u}_0 жылдамдығымен қозғалатын физикалық элементар көлемімен байланысты санақ жүйесінде қасиеттердің өзгеру жылдамдықтарын суреттейді. Мысалы, массаның баланс теңдеуіне (2.22) (үзіліссіздік теңдеуі) сәйкес i -компоненттің бөлшектерінің сандық тығыздығы үш себептен өзгеруі мүмкін: ортаның кеңеюі (оң жақтағы бірінші мүше), диффузия процесі (екінші мүше) және біз қарастырмаған үшінші себеп – химиялық реакция нәтижесінде i -компоненттің туындауы ((2.15) өрнек).

Жүйенің жалпы тығыздығы, (2.13) теңдеудің көрсетуінше, ортаның кеңею нәтижесінде өзгереді, оны теңдеудің оң жағындағы мүше суреттейді.

Физикалық элементар көлемнің жылдамдығы (2.52) теңдеуге сәйкес әр компонент үшін әр түрлі сыртқы күштер градиенті әсерінен өзгереді.

Қысым тензоры (2.67) өрнек бойынша екі мүшеден құралады: бірінші мүше – статикалық қысым, ал екінші мүше тұтқырлық құбылыстарын ескереді.

(2.65), (2.66) теңдеулер бойынша ішкі энергия үш себептің әсерінен өзгеруі мүмкін: энергия ағынының болуы (оның ішінде біз атамаған сәулелену); p_0 жұмыс істелгенде (v - меншікті көлем) және тұтқыр құбылыстар (екінші мүше) бар болғанда; диффузиялық күштердің сыртқы күштерге қарсы жасаған жұмысы болса (біз қарастырмаған).

3 Энтропияның балансы

3.1 Энтропияның тығыздығы, энтропияның ағыны және энтропияның өндірісі. Термодинамиканың екінші заңының локалды (жергілікті) тұжырымдамасы

Термодинамиканың екінші заңының (1.2), (1.3) теңдеулердегі жалпы тұжырымдамалары ашық жүйелер үшін де дұрыс. Жүйеде өтетін әр түрлі қайтымсыз процестермен энтропияның өндірісін байланыстыру, тепе-теңдіксіз термодинамиканың басты мәселелерінің біреуі болады. Әр түрлі параметрлердің белгілі функциясы болатын s меншікті энтропия жүйенің макроскоптық күйін толық бейнелеу үшін қажетті екені тепе-теңдік термодинамикадан мәлім. Ондай параметрлерге ε ішкі энергия, v меншікті көлем және $c_i = \rho_i / \rho$ массалық концентрация жатады. Сондықтан локалдық энтропия ε меншікті ішкі энергия, v меншікті көлем және c_i концентрация параметрлерінің функциясы, демек

$$s = s(\varepsilon, v, c_i). \quad (3.1)$$

Жүйенің энтропиясы оның ρs тығыздығы арқылы мнванған тең:

$$S = \int_V \rho s dV, \quad (3.2)$$

мұндағы s - меншікті энтропия, яғни масса бірлігінің энтропиясы, онда

$$s = S/M = S/\rho V,$$

мұндағы M – жүйенің массасы, V – жүйенің көлемі.

Қоршаған ортамен жылу- және масса алмасу кезінде туындайтын энтропияның $d_e S$ және жүйеде өндірілген ішкі өзгерістермен байланысты $d_i S$ энтропия бөліктерінің (1.2 өрнекті қараңыз) өсімшесінің жылдамдықтары үшін өрнектер мына түрде жазылады:

$$\frac{d_e S}{dt} = - \int_{\Omega} \vec{J}_{s,полн} \cdot d\vec{\Omega}, \quad (3.3)$$

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma dV, \quad (3.4)$$

мұндағы $\vec{J}_{s,полн}$ - бірлік беттен бірлік уақытта өтетін энтропияның толық ағыны, σ - энтропия көзінің қарқындылығы немесе энтропия өндірісінің тығыздығы, бірлік уақыттағы көлемнің бірлігіндегі, $d\vec{\Omega} = d\Omega \vec{n}$ - вектор, абсолюттік шамасы $d\Omega$ беттің элементіне тең және осы бетке \vec{n} нормаль бойымен бағытталған (1.2 сурет).

(2.4) Остроградский-Гаусс теоремасы бойынша (3.3) беттік интегралды көлемдік интегралға $\int_{\Omega} \vec{J}_{s,полн} \cdot d\vec{\Omega} = \int_V \text{div} \vec{J}_{s,полн} dV$ ауыстырып және (1.2) қолданып, (3.2)-(3.4) өрнектері арқылы жүйенің энтропиясының тығыздығының өзгеру жылдамдығы мынадан анықталатыны айқын :

$$\int_V \left(\frac{d\rho s}{dt} + \text{div} \vec{J}_{s,полн} - \sigma \right) dV = 0. \quad (3.5)$$

(3.5) формуласында келесі түрлендірулерді қолдандық:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V \rho s dV = \frac{d_i S}{dt} + \frac{d_e S}{dt} = - \int_V \text{div} \vec{J}_{s,полн} dV + \int_V \sigma dV.$$

(1.2) пен (1.3) қатыстар кез келген V көлем үшін орындалады, сондықтан (3.5) теңдеу мына түрде жазылады:

$$\frac{d\rho s}{dt} = - \text{div} \vec{J}_{s,полн} + \sigma, \quad (3.6)$$

$$\sigma \geq 0. \quad (3.7)$$

Бұл екі (3.6), (3.7) өрнектері (1.2) мен (1.3) қатыстардың локалды (жергілікті) тұжырымдамасы болады, яғни термодинамиканың екінші заңының локалды математикалық өрнегі. Осы (3.5) теңдеу ρs энтропия тығыздығының баланс теңдеуінің формалды түрін анықтайды. Бұнда (3.7) маңызды қатынасқа бағынатын σ энтропияның өндірісі енгізілген.

(3.5)-ші энтропияның баланс теңдеуін (2.29) өрнегі арқылы мына түрде жазуға болады:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} \vec{J}'_s + \sigma, \quad (3.8)$$

мұндағы \vec{J}'_s - энтропияның ағыны, ол $\vec{J}_{s, \text{толы}}$ энтропияның толық ағыны мен энтропияның $\vec{J}_s = \rho s \vec{u}_0$ конвективтік ағынының айырымына тең, сондықтан \vec{J}'_s энтропияның ағыны былай анықталады:

$$\vec{J}'_s = \vec{J}_{s, \text{полн}} - \rho s \vec{u}_0 \quad (3.9)$$

(3.6) және (3.8) энтропияның баланс теңдеулері (2.11) жалпы сақталу заңы негізінде табылған. Қорытындылай келе, айта кетелік, үзіліссіз жүйелерде әр физикалық элементар көлем үшін нағыз орындалатын энтропияның жергілікті балансы қолданады, онда энтропия ағынының дивергенциясымен қатар көлем бірлігіне қатысты $d_i S/dt$ шамаға сәйкес σ (локалды) энтропияның өндірісі пайда болады.

3.2 Энтропияның баланс теңдеуі

Қарастыратын қайтымсыз процес квазитепе-теңдік жағдайда өтеді деп ұйғарамыз. Бұл жағдайда әр физикалық элементар көлемінде уақыттың кез келген мезетінде жүйенің тепе-теңдік күйіне G изобарлық-изотермдік потенциалдың (немесе Гиббстің энергиясы, немесе еркін энтальпия, немесе Гиббстің термодинамикалық потенциалы деп аталады) минимум мәні сәйкес келеді, демек $dG=0$. Гиббстің термодинамикалық потенциалы немесе Гиббстің потенциалы

$$G=U-TS+pV, \quad (3.10)$$

мұндағы E және S - көлемі V жүйенің толық ішкі энергиясы мен толық энтропиясына сәйкес.

Көпкомпонентті жүйе үшін (3.10)-шы Гиббстің потенциалының өсімшесі термодинамиканың екінші заңына сәйкес мына қатысқа бағынады:

$$dG=-SdT-Vdp+\sum_{i=1}^n \mu_i dm_i, \quad (3.11)$$

мұндағы p – тепе-теңдік қысымы; T – температура; m_i – i компоненттің толық массасы; μ_i – i компоненттің химиялық потенциалы (немесе Гиббстің парциалдық меншікті функциясы), жүйенің күйінің интенсивтік функциясы. Тұрақты қысым мен тұрақты температурада G компоненттердің m_1, m_2, \dots, m_n массаларының сызықты функциясы болады, сондықтан

$$G = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial G}{\partial m_i} \right)_{p,T} m_i = \sum \mu_i m_i. \quad (3.12)$$

(3.10) және (3.12) өрнектерінен мына қатысты табамыз:

$$\sum_{i=1}^n \mu_i c_i = \varepsilon - Ts + p\nu, \quad (3.13)$$

мұндағы c_i – i компоненттің концентрациясы, ε, ν және s меншікті шамалар m_k, E, S және V шамалармен келесі қатыстар арқылы байланысты:

$$\begin{aligned} m_i &= c_i m; \\ U &= \varepsilon m; \\ S &= s m; \\ V &= \nu m, \end{aligned} \quad (3.14)$$

мұндағы $\sum_{i=1}^n m_i = m$ – барлық компоненттердің толық массасы.

Осы G функцияға арналған (3.13) және (3.14) есептеулер көмегімен экстенсивтік шамалар үшін Гиббстің қатысы мына өрнекке келтіріледі:

$$TdS = dU + PdV - \sum_{i=1}^n \mu_i dm_i. \quad (3.15)$$

Меншікті шамалар үшін (3.15) теңдеу былай жазылады:

$$Tds = d\varepsilon + pd\nu - \sum_{i=1}^n \mu_i dc_i. \quad (3.16)$$

мұндағы $c_i = \rho_i / \rho$ – i компоненттің салыстырмалы массалық концентрациясы немесе массалық үлесі (бөлігі), $\nu = 1/\rho$ – меншікті көлем.

(3.11)- (3.16) формулаларындағы μ_i химиялық потенциал G (Гибс потенциалы), F (еркін энергия немесе Гельмгольц потенциалы), U (ішкі энергия) немесе H (энтальпия) сипаттамалық (термодинамикалық) функциялардың i компонентінің бөлшектер санының өзгерісі бойынша

алынған дербес туындысы. Бұл туынды әр қалған компоненттің N_j бөлшектер саны (немесе мольдер саны) мен сәйкес күй параметтерінің тұрақты кезінде алынады, демек :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,p,N_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S,p,N_j}, \quad (i \neq j) \quad (3.17)$$

Химиялық потенциал ұғымын термодинамикаға 1875 жылы Дж.У.Гиббс енгізген. Бұл шаманы ол былай анықтаған: «Егер кез келген заттың гомогенді массасына басқа заттың ақырсыз (шексіз) кішкене массасын қосса, әрі бұл кезде масса гомогенділігін сақтаса, ал энтропия және көлем өзгермесе, онда осы қосқан зат мөлшерінен энергияның өсімшесі қарастырылған жүйедегі осы заттың потенциалы болады».

(3.15)-ші Гиббс теңдеуі жалпы сипатқа ие және ашық жүйенің ішкі энергиясының өзгерісінің құрамына тәуелділігін бейнелейді, оның ішінде химиялық реакциялардың ғана есебінен емес, оған қоса сыртқы ортадан зат келуі мен кетуін де. Зат ағындары қалыптасуында химиялық потенциалдың ролі жылу алмасудағы температуралық градиенттің роліне ұқсас. Ол интенсивтік параметр ретінде процесс өте теңеседі және толық тепе-теңдік кезінде қатар болатын барлық фазаларда бірдей болады. Химиялық потенциал масса тасымалдаудың қозғалтқыш күші деп саналады. Химиялық потенциал тікелей өлшенбейді.

Квазитепе-теңдік жағдайда s локалды меншікті энтропия толық тепе-теңдіктегі жүйенің макроскоптық күйін суреттеу үшін қажетті ε ішкі энергия, v меншікті көлем және c_i массалық концентрацияның дәл сондай функциясы болады. Осы көзқарасқа сәйкес меншікті s энтропияның толық дифференциалы (3.16) Гиббс қатысы арқылы анықталады.

Бұл жағдайда $\frac{ds}{dt}$ меншікті энтропия өзгерісі жылдамдығын анықтайтын жоғарыда жасалған ұйғарым бойынша (3.16) өрнекті қолдану дұрыс болады, сондықтан

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{d\varepsilon}{dt} + p \frac{dv}{dt} - \sum_{i=1}^n \mu_i \frac{dc_i}{dt} \quad (3.18)$$

Соңғы өрнекті (3.6) энтропияның баланс теңдеуінің айқындалған түрін табу үшін қолданамыз. Мәселен, энтропияның баланс теңдеуін толық түрде анықтау күрделі болуы мүмкін. Біз қайтымсыз процестер өтетін тек қана қарапайым гомогенді жүйені қарастырамыз, ондағы өтетін қайтымсыз процестерді (3.16)-шы Гиббстің жалпылама теңдеуі көмегімен және үзіліссіз жүйелерде масса, энергия, импульс балансын ескеретін кейбір қатыстар арқылы суреттейміз. Сонымен электрлеуі мен магниттелуі жоқ ашық изотроптық орта

туралы сөз болады. Сонда бұндай гомогенді жүйе ішінде диссипативтік эффектiлер түрінде (үйкеліс, турбуленттік, деформация кезіндегі ағыс және т.б.) қайтымсыз процестер өтуі мүмкін және химиялық реакциялар да өтуі мүмкін.

(3.18) өрнекті ескеріп, (3.8) теңдеуді түрлендіріп, мына түрде жазамыз:

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{\rho d\varepsilon}{T dt} + \frac{p}{T} \rho \frac{dv}{dt} - \frac{\rho}{T} \sum_{i=1}^n \mu_i \frac{dc_i}{dt}. \quad (3.19)$$

(3.19) өрнегіне (2.29) түрлендіруін пайдаланамыз. Соңғы теңдеудің оң жағын талдау үшін, тікелей сондағы мүшелерді қарастырамыз. Алдымен екінші қосынды өрнегіне $\rho = 1/v$ шамасын енгізіп, оған (2.29) түрлендіруін пайдаланып, төмендегіні аламыз:

$$\frac{p}{T} \rho \frac{dv}{dt} = \frac{p}{T} \left(\frac{\partial \rho v}{\partial t} + \operatorname{div} \rho v \vec{u}_0 \right) = \frac{p}{T} \operatorname{div} \vec{u}_0. \quad (3.20)$$

Бұл өрнектегі $\rho v = 1$, сол себептен

$$\rho \frac{dv}{dt} = \operatorname{div} \vec{u}_0.$$

Соңғы қатыс v меншікті көлемнің t уақыт бойынша өзгерісін береді, ондағы жылдамдықтың дивергенциясы қайнар көзінің болуын көрсетеді.

Енді (3.19)-дағы ішкі энергияның жылдамдығын анықтайтын $\rho \frac{d\varepsilon}{dt}$ бірінші мүшені қарастырайық. Әдетте (2.63) ішкі энергияның баланс теңдеуін пайдаланамыз:

$$\rho \frac{d\varepsilon}{dt} = -\operatorname{div} \vec{J}_A - \operatorname{div} \vec{J}_q + \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 u_{0\beta} \frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial x_\alpha}, \quad (2.63)$$

Мұндағы механикалық жұмыс тудырған \vec{J}_A энергия тығыздығының ағынының құраушылары былай анықталатындығын айтып кеткенбіз (2.9 бап):

$$\vec{J}_{A\alpha} = \sum_{\alpha=1}^3 P_{\alpha\beta} u_{0\beta}, \quad (3.21)$$

мұндағы $P_{\alpha\beta}$ - қысым тензоры ((2.42) өрнек).

Осы (3.21) өрнегін дифференциалдап, (2.63) өрнектің соңғы мүшесін былай түрлендіреміз:

$$\sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial (P_{\alpha\beta} u_{0\beta})}{\partial x_{\alpha}} = \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 u_{0\beta} \frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial x_{\alpha}} + \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 P_{\alpha\beta} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_{\alpha}},$$

осыдан

$$\sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 u_{0\beta} \frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial x_{\alpha}} = \sum_{\alpha}^3 \sum_{\beta}^3 \frac{\partial (P_{\alpha\beta} u_{0\beta})}{\partial x_{\alpha}} - \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 P_{\alpha\beta} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_{\alpha}} = \text{div} \vec{J}_A - \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 P_{\alpha\beta} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_{\alpha}}. \quad (3.22).$$

Айта кетейік, барлық мүшелердегі α, β - «мылқау (немые) индекстер». Қосындылау жүргізетін индекстер екі рет қайталанатын болса, оларды «мылқау» дейді, олардың белгілеулерін есептеу кезінде ауыстыруға болады, демек: $c_k = a_l b_{kl} = a_m b_{km} \quad (k=1,2,3)$.

(2.63) ішкі энергияның баланс теңдеуіне (3.22) қойып, ақырында $\text{div} \vec{J}_A$ шамасына қысқартып, мына теңдеуге келеміз:

$$\rho \frac{d\varepsilon}{dt} = -\text{div} \vec{J}_q - \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 P_{\alpha\beta} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_{\alpha}}. \quad (3.23)$$

Сонымен, (3.20) мен (3.23) өрнектерін (3.19) қатысына қойып, нәтижесінде біркөмпонентті жүйенің энтропиясының өзгерісі жылдамдығы үшін, мынаны шығарып аламыз:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\frac{\text{div} \vec{J}_q}{T} - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 P_{\alpha\beta} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_{\alpha}} + \frac{p}{T} \text{div} \vec{u}_0. \quad (3.24)$$

Егер толық қысым тензорының $P_{\beta\alpha} = P\delta_{\alpha\beta} + \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} + \Pi_{\alpha\beta}^{(2)}$ құраушыларын ескеретін болсақ, онда (3.24) теңдеуді тағы да түрлендіруге болады. Әуелі осы $P_{\alpha\beta}$ тензордың тұтқыр бөліктерін түрлендіріп (2.5 бап), демек $\Pi_{\beta\alpha} = \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} + \Pi_{\alpha\beta}^{(2)}$ және ондағы құраушыларының $\Pi_{\alpha\alpha}^{(1)} = 0, \quad \Pi_{\alpha\beta}^{(2)} = \Pi_{\alpha\alpha}^2 \delta_{\alpha\beta}, \quad \Pi = \frac{1}{3} \sum_{\alpha=1}^3 \Pi_{\alpha\alpha}^{(2)}$ қасиеттерін пайдаланып, мына төмендегі өрнекті аламыз:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\frac{\text{div} \vec{J}_q}{T} - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1(\beta \neq \alpha)}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_{\alpha}} - \frac{\Pi}{T} \text{div} \vec{u}_0. \quad (3.25)$$

Сонымен, тұтқыр құбылыстардың энтропияның өзгеру жылдамдығына қосатын толық үлесі екіге бөлінеді. Бірінші бөлігі - ағындардағы ығысу тұтқырлығы. Екінші бөлігі - $(1/T)\text{Pdiv}\vec{u}_0$ меншікті көлемнің өзгеруінің жылдамдығымен байланысты және оны көлемдік (екінші) тұтқырлықтың бар болуы қамтамасыз етеді.

Дегенмен, (3.25) қатыстың оң жағындағы бірінші қосылғышындағы температураны дивергенция белгісінің астына кіргізіп, түрлендірген орынды болады, демек:

$$\text{div}\left(\frac{\vec{J}_q}{T}\right) = \frac{1}{T}\text{div}\vec{J}_q + \vec{J}_q \text{grad}\frac{1}{T}$$

Осыдан мынаны шығарып аламыз:

$$\frac{\text{div}\vec{J}_q}{T} = \text{div}\left(\frac{\vec{J}_q}{T}\right) - \vec{J}_q \text{grad}\frac{1}{T} = \text{div}\left(\frac{\vec{J}_q}{T}\right) + \frac{\vec{J}_q}{T^2} \text{grad}T. \quad (3.26)$$

(3.25) теңдеуі бойынша $\frac{\text{div}\vec{J}_q}{T}$ -ның орнына (3.26)-ны қойып, мынаны аламыз:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\text{div}\left(\frac{\vec{J}_q}{T}\right) - \frac{\vec{J}_q}{T^2} \text{grad}T - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha} - \frac{\Pi}{T} \text{div}\vec{u}_0. \quad (3.27)$$

Сонымен, химиялық реакциялар жоқ кезде біркөп компонентті жүйе үшін (3.27) энтропияның баланс теңдеуінің тағы да бір түрін алдық.

Соңғы (3.28) теңдеуді (2.29) өрнекті пайдаланып, келесі түрге келтіруге болады:

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = -\text{div}\left(\frac{\vec{J}_q}{T} + \rho s \vec{u}_0\right) + \vec{J}_q \text{grad}\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha} - \frac{\Pi}{T} \text{div}\vec{u}_0, \quad (3.28)$$

Сөйтіп, бұл соңғы қатыста энтропияның баланс теңдеуінің бір түрі болады.

Жоғарыда алынған нәтижелер тек қана біркөп компонентті жүйелерге қатысты. Көпкомпонентті жүйелер үшін энтропияның баланс теңдеуін (3.19) өрнектің оң жағындағы $\frac{\rho}{T} \sum_{i=1}^n \mu_i \frac{dc_i}{dt}$ соңғы қосылғышын түрлендіріп табамыз.

Осы қосылғышты (2.29) өрнек бойынша және $c_i = \rho_i / \rho$ қатынасымен анықталатынын ескеріп, түрлендіреміз:

$$\rho \frac{dc_i}{dt} = \frac{\partial(\rho c_i)}{\partial t} + \text{div}(\rho c_i \vec{u}_0) = \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \text{div}(\rho_i \vec{u}_0)$$

және

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\text{div} \vec{J}_i = -\text{div} \rho_i \vec{u}_i$$

екендігін пайдаланып, i компоненттің концентрациясының өзгеру жылдамдығын анықтайтын өрнекті мына түрде аламыз:

$$\rho \frac{dc_i}{dt} = -\text{div} \vec{J}'_i, \quad (3.29)$$

мұндағы $\vec{J}'_i = \rho_i(\vec{u}_i - \vec{u}_0)$ - заттың i -компонентінің диффузиялық ағыны.

$\rho \frac{dc_i}{dt}$ үшін бұл өрнекті $\frac{\rho}{T} \sum_{i=1}^n \mu_i \frac{dc_i}{dt}$ қатысқа қойсақ, мынаны аламыз:

$$\frac{\rho}{T} \sum_{i=1}^n \mu_i \frac{dc_i}{dt} = -\sum_i \frac{\mu_i}{T} \text{div} \vec{J}'_i. \quad (3.30)$$

Бұл нәтиже шындығында изотермдік процестер үшін жазылған, өйткені температура дивергенция белгісінің сыртында тұр, бірақ бұны изотермдік емес процестерге қолдануға болады, егер (3.30) өрнекте температура дивергенция астына енгізілсе. Изотермдік емес процестер кезінде (3.30) өрнекті келесі қосынды түрінде қолдану қажет:

$$-\sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{T} \text{div} \vec{J}'_i = -\sum_{i=1}^n \text{div} \left(\frac{\mu_i}{T} \vec{J}'_i \right) + \sum_{i=1}^n \vec{J}'_i \text{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right). \quad (3.31)$$

Сөйтіп, (3.28) бен (3.31) өрнектерді біріктіре отырып және сонымен қатар (3.8) баланс теңдеуі түрі сияқты түрлендіріп, n -компонентті жүйе үшін энтропияның баланс теңдеуін былай жаза аламыз:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\text{div} \left\{ \frac{\vec{J}_q - \sum_{i=1}^n \mu_i \vec{J}'_i}{T} \right\} + \vec{J}_q \text{grad} \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{i=1}^n \vec{J}'_i \text{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} \frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_\alpha} - \frac{\Pi}{T} \text{div} \vec{u}_0 \quad (3.32)$$

немесе бұл қатыстың тензорлық белгілеулер түрі:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} \left(\frac{\vec{J}_q - \sum_{i=1}^n \mu_i \vec{J}'_i}{T} \right) - \frac{1}{T^2} \vec{J}_q \cdot \operatorname{grad} T - \sum_{i=1}^n \vec{J}'_i \cdot \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T} - \frac{1}{T} \mathbf{P} : \operatorname{Grad} \vec{u}_0. \quad (3.33)$$

Бұл теңдеуді (3.5) теңдеумен салыстырып Осы соңғы энтропияның баланс теңдеуін (3.8)-ге қатысты екі бөлікке жіктейік: энтропияның ағыны мен энтропияның өндірісі қосындыларына сәйкес.

Сондықтан, бұл қосындылардың біріншісі (3.8) бойынша энтропияның ағыны, демек:

$$\vec{J}'_s = \frac{1}{T} \left(\vec{J}_q - \sum_{i=1}^n \mu_i \vec{J}'_i \right), \quad (3.34)$$

ал екіншісі – энтропияның өндірісін анықтайды:

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \vec{J}_q \cdot \operatorname{grad} T - \sum_{i=1}^n \vec{J}'_i \cdot \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T} - \frac{1}{T} \mathbf{P} : \operatorname{Grad} \vec{u}_0 \geq 0 \quad (3.35)$$

немесе

$$\sigma = \vec{J}_q \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{i=1}^n \vec{J}'_i \operatorname{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} \frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_\alpha} - \frac{\Pi}{T} \operatorname{div} \vec{u}_0 \geq 0. \quad (3.36)$$

Энтропияның баланс теңдеуінің оң жағындағы мүшелерді ағын дивергенциясы және энтропия өндірісіне бөлу бір қатар талаптардың орындалуын қажет етеді. Біріншіден, жүйеде термодинамикалық тепе-теңдік орнықса, онда энтропияның өндірісі нөлге тең болуы керек. Екінші бір орындалатын шарт – (3.36) өрнектің Галилей түрленулеріне қатысты инварианттылығы, өйткені процестің қайтымдылығы немесе қайтымсыздығы осы түрлендіруге қатысты инвариантты болуы керек. (3.36) өрнекте бұл шарт орындалады. Ақырында, айта кететін, (3.33) өрнекті (3.36)-шы теңсіздікті ескеріп, көлем бойынша интегралдағанда, (1.7) Карно-Клаузиустың теоремасына эквивалентті қатыс орындалуы тиіс. Бұның дәлелдемесін келесі бапта қарастырамыз.

3.3 Энтропияның ағыны және энтропияның өндірісі өрнектерін талдау

Жоғарыдағы \vec{J}'_s энтропияның ағыны (3.34) өрнегі және σ энтропияның өндірісі (3.35) немесе (3.36) өрнектерін толығырақ талдап, талқылайық.

3.3.1 Энтропияның ағыны өрнектерін талдау

Жоғарыда айтылған, $\vec{J}_{s,толы}$ энтропияның толық ағынының тығыздығы (3.9) теңдеу бойынша \vec{J}'_s -пен байланысты. \vec{J}'_s энтропияның ағыны былай анықталады: $\vec{J}'_s = \vec{J}_{s,толы} - s\vec{J}$. Мұндағы $s\vec{J} = s\rho\vec{u}_0$ - энтропияның конвективтік ағыны. (3.34) өрнегі бойынша ашық жүйеде энтропияның ағыны \vec{J}'_s екі мүшенің қосындысы. (3.34) теңдіктің оң жағында тұрған қосындылардың біріншісі энергия ағынының тығыздығына сәйкес, \vec{J}_q/T «келтірілген» жылу ағынына тең; екіншісі - заттың диффузиялық \vec{J}'_i ағындарымен байланысты, демек компоненттердің парциалдық диффузиялық ағындарына сәйкес анықталады. \vec{J}'_s ағыны үшін табылған өрнегінің дұрыстығын тексерейік. Тұрақты температурада V көлемдегі жабық жүйені қарастырайық. Анықтамасы бойынша бұндай жүйенің массасы өзгермейді, өйткені қоршаған ортамен зат алмасуы жоқ. Барлық жабық жүйенің массасын M деп белгілейік, онда берілген анықтамаға сәйкес масса ағынының жылдамдығы нөлге тең болады, яғни:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V \rho d\vec{r} = \int_V \frac{d\rho}{dt} d\vec{r} = 0. \quad (3.37)$$

Бұл өрнекте $\frac{d}{dt}$ және \int таңбалардын (дифференциалдау және интегралдау операторлары) орнын алмастыруға болады, себебі көлемнің шамасы кез келген және тұрақты.

Осындай ұқсас түрлендіру жүйенің энтропиясының ағын жылдамдығын анықтауға да жарамды. Жүйенің энтропиясы оның ρs тығыздығы арқылы (3.2) бойынша

$$S = \int_V \rho s d\vec{r}$$

екенін және (3.37) өрнекті ескеріп, жүйенің энтропиясы жылдамдығының өсімшесін былай анықтаймыз:

$$\frac{dS}{dt} = \int_V \rho \frac{ds}{dt} d\vec{r}. \quad (3.38)$$

Жалпы жағдайда бұл жылдамдық энтропия тығыздығы арқылы келесі түрде жазылады:

$$\frac{dS}{dt} = \int_V \frac{d}{dt} (\rho s) d\vec{r} = \int_V \rho \frac{ds}{dt} d\vec{r} + \int_V s \frac{d\rho}{dt} d\vec{r},$$

мұндағы өрнектің оң жағындағы бірінші қосымша (3.37) шартқа сәйкес нөлге тең болуға тиіс:

$$\int_V s \frac{d\rho}{dt} d\vec{r} = 0.$$

Сондықтан

$$\frac{dS}{dt} = \rho \int_V \frac{ds}{dt} d\vec{r}. \quad (3.39)$$

Соңғы өрнек (3.8) сәйкес екі бөлікке жіктеледі:

$$\frac{dS}{dt} = - \int_V \operatorname{div} \vec{J}'_s d\vec{r} + \int_V \sigma d\vec{r}. \quad (3.40)$$

Бұл қосындылардың көлемдік интеграл болатын біріншісін Остроградский-Гаусс теоремасы бойынша беттік интегралға алмастырамыз:

$$\int_V \operatorname{div} (\vec{J}'_s d\vec{r}) = \int_{\Omega} \vec{J}'_s \vec{n} d\Omega.$$

Осылайша түрлендірген $\int_{\Omega} \vec{J}'_s \vec{n} d\Omega$ бірінші қосымшаның физикалық мәнғынасы бірлік уақытта V көлемге Ω бет арқылы келетін жылу ағынын белгілейді. Сондықтан оны қайтадан (3.40) –тағы орнына қойсақ, бұл формула мынадай түрге келеді:

$$\frac{dS}{dt} = - \frac{1}{T} \int_{\Omega} \vec{J}'_s \vec{n} d\Omega + \int_V \sigma d\vec{r}. \quad (3.41)$$

Осы теңдеуге (3.34) бойынша анықталатын $\vec{J}'_s = \frac{1}{T} \left(\vec{J}_q - \sum_{i=1}^n \mu_i \vec{J}'_i \right)$ энтропия ағынының өрнегін қойып және V көлемнің Ω беті арқылы масса ағыны $\vec{J}'_i = 0$ екенін ескерейік, себебі $M = \text{const}$. Онда, біраз ақырлы $\Delta t = t_2 - t_1$ уақыт интервалы бойынша (3.41) өрнегін интегралдасақ, онда жүйенің осы уақыт

аралығында сырттан алған толық жылуы ΔQ -ге тең, ал онда энтропияның толық өзгеруі ΔS шамасымен анықталады. Нәтижесінде (3.41)-дегі интеграл мынаған тең болады:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} + A, \quad (3.42)$$

мұндағы $A = \int_{t_1}^{t_2} \int_V \sigma d\vec{r} dt$; ΔQ - жылу мөлшері, ол жүйенің қарастырған интервал уақытында сырттан алған энергиясына тең.

$\sigma \geq 0$ болғандықтан, онда $A \geq 0$, олай болса

$$\Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T}. \quad (3.43)$$

Сөйтіп, бұл табылған тепе-теңсіздік Карно-Клаузиус теоремасы мазмұнына эквивалентті және термодинамиканың екінші заңының белгілі жазылу (1.7) түрімен дәл келеді. Бұндай ұйлесу \vec{J}'_s өрнегінің айқындалған түрінің дұрыстығын дәлелдейді. Табылған соңғы өрнек жабық жүйенің күйі изотермдік өзгергенде, ол сыртқы ортадан жеке бөліктеріне берілген ΔQ жылуы мен ΔS энтропия өзгерісі арасындағы байланысты тағайындайды. ΔS -ті үзіліссіз жүйенің барлық Ω беті (немесе барлық V көлемі) және $\Delta t = t_2 - t_1$ уақыт интервалы бойынша интегралдау арқылы анықтадық. $\sigma \geq 0$ өрнектегі теңсіздік жүйенің ішінде өтетін нақты (қайтымсыз) процестерге, ал теңдік белгісі шектік қайтымды жағдайларға қатысты, яғни

$$\Delta Q = - \int_{t_1}^{t_2} \int_{\Omega} \frac{\vec{J}_q \cdot \vec{n}}{T} d\Omega. \quad (3.44)$$

Осы қорытынды энтропияның ағынының тығыздығының (3,34) өрнегінің дұрыстығын растайды және жергілікті квазитепе-теңдік гипотезасының шарттарын кіргізуін ақтайды.

3.3.2 Энтропияның өндірісінің өрнектерін талдау

Алдағы бөлімде энтропияның өндірісінің жылдамдығын, яғни жүйе ішіндегі қайтымсыз процестерде энтропияның өндірісін (3.36) теңдеуі өрнектейтіні көрсетілген. Жалпы жағдайда энтропияның өндірісінің болуының себептерін (3.36) өрнектің жазылу түрінен көруге болады, ондағы $T(t, \mathbf{r})$ температура үлестірілуі (оң жағының бірінші мүшесі) мен парциалдық химиялық потенциалдардың $\mu_i(t, \mathbf{r})$ (екінші мүше) кеңістікте біртекті еместігін, ал үшінші және төртінші мүшелер $\mathbf{u}_0(t, \mathbf{r})$ жылдамдықтар өрісіндегі

градиенттермен байланысты екендігін көрсетеді. Сондай-ақ бұл теңдеудегі $\text{grad}(1/T)$ шамасы энергияның тасымалдау процесінің, яғни жылуөткізгіштіктің қосатын үлесін анықтайды.

Екінші мүшедегі химиялық потенциал $\mu_i(t, \mathbf{r})$ жүйенің күйіне тәуелді, соның ішінде оны p , T және c_j ($j \neq i$) функциясы деп қарастыруға болады. Онда $\text{grad}\mu_i(t, \mathbf{r})/T$ үлестіруінің кеңістік бойынша біртекті еместігі компоненттердің c_j концентрациясы, $T(t, \mathbf{r})$ температурасы және $p(t, \mathbf{r})$ қысымының кеңістік бойынша біртекті еместігінің салдарынан болуы мүмкін. Тепе-теңдіксіз жүйелерде қысым да ендеше температураның, тығыздықтың және заттың құрамының функциясы болады, ал тепе-теңдіктегі жүйеде p қысым сұйықтың (немесе газдың) гидростатикалық қысымымен анықталады. Тек белгілі жағдайларда ғана \mathbf{P} қысым тензорының диагональдық элементтерінің қосындысының $1/3$ - і қысымға тең болады. Сонымен, жалпы жағдайда екінші мүше энтропияның өндірісіне диффузиялық процестердің қосатын үлесін анықтайды.

Жоғарыда айтылғандай, (3.36) теңдеудің оң жағындағы үшінші және төртінші мүшелер тұтқырлық эффектілерінің энтропияның жылдамдығына қосатын үлесін анықтайды. Іргелес қабаттары әр түрлі жылдамдықпен қозғалатын сұйықтың жазық ағындарында елеулі болатын ығысу тұтқырлығын үшінші мүше ескереді ((2.44) өрнекті қараңыз). Көлемдік тұтқырлық (төртінші мүше, (2.45) өрнек) сығылған (тығыз) газдар мен сұйықтардың және сонымен қатар, $\zeta \neq 0$ жағдайда жүйені құрайтын молекулалардың ішкі еркіндік дәрежелері ақырлы шамалар болғандағы энтропияның жылдамдығына қосатын үлесін ескереді. Ішкі еркіндік дәрежелері болмайтын молекулалардан құралатын сиретілген газдың көлемдік тұтқырлығы $\zeta = 0$. Жалпы жағдайда көлемдік тұтқырлықтың әсері аз, сондықтан бұл төртінші мүшені елемеге болады.

Айта кетелік, энтропияның жалпы жылдамдығына химиялық реакциялардың қосатын үлесін біз ескермедік, себебі химиялық реакциялар өтетін қоспаларды қарастырмадық.

Термодинамиканың екінші заңына сәйкес $\sigma \geq 0$. Сондықтан, (3.36) өрнегі осы талапты қанағаттандыруы керек, яғни

$$\sigma = \vec{J}_q \text{grad} \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{i=1}^n \vec{J}_i' \text{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} \frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_\alpha} - \frac{\Pi}{T} \text{div} \vec{u}_0 \geq 0 \quad (3.36)$$

Олай болса, (3.36) өрнегінің әр қосылғышы, ал осылайша алғанда олардың қосындысы да нөлден үлкен немесе нөлге тең болуы қажет. Осы көз қарас бойынша (3.36) өрнегіне талдау жүргізейік. Бұл талдау тәжірибеден анықталған белгілі эмпирикалық заңдарды қолдану негізінде жүргізіледі.

1) Қайтымсыз процестерде (3.36) өрнегінің бірінші қосылғышы оң болуы керек, сонымен бірге нөлге тең болуы мүмкін, егер температура градиентті болмаса. Шынында, бірінші қосылғыш мына түрде жазылады:

$$\sigma = \bar{J}_q \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T} \right) \geq 0. \quad (3.45)$$

Градиенттің анықтамасын қолданып, (3.45) үшін төмендегіні аламыз:

$$\sigma = \bar{J}_q \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{\bar{J}_q}{T^2} \operatorname{grad} T. \quad (3.46)$$

Фурьенің эмпирикалық заңы жылуөткізгіштік үшін J_q жылу ағынының тығыздығы температура градиентіне пропорционал дейді және

$$\bar{J}_q = -\lambda \operatorname{grad} T \quad (3.47)$$

формуламен анықталады. Мұндағы λ - жылуөткізгіштік коэффициенті ортаның қасиеттеріне тәуелді, $\lambda > 0$. (3.47) –дегі «минус» таңбасы температура артатын бағыты мен жылу ағынының өтетін бағытының қарама-қарсы болатынын анықтайды, яғни жылу ағыны өздігінен ыстығырақ денеден суығырақ денеге өтеді.

Енді соңғы өрнекті (3.46)-ға қойып, мына түрде жазуға болады:

$$\bar{J}_q \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{\bar{J}_q}{T^2} \operatorname{grad} T = \lambda \left(\frac{\operatorname{grad} T}{T} \right)^2 \geq 0. \quad (3.48)$$

Осы сияқты пайымдаудан энтропияның өндірісін анықтайтын қатыстың бірінші қосылғышы оң таңбалы (жақша ішіндегі шаманың квадраты болғандықтан) болады деп айта аламыз және нөлге тең болады, егер температура градиенті $\operatorname{grad} T = 0$ болғанда.

2) Массаның диффузиялық тасымалдауымен байланысты екінші қосылғышты талдау едәуір күрделі. Сондықтан

$$\sum_{i=1}^n \bar{J}_i' \operatorname{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \geq 0 \quad (3.49)$$

қосылғышты екі жағдайда ғана қарастырамыз:

а) тек құрамының үлестірілуі біртекті емес, демек $\operatorname{grad} \mu_i \neq 0$, $\operatorname{grad} T = 0$;

б) тек температураның үлестірілуі біртекті емес, демек $\operatorname{grad} T \neq 0$, $\operatorname{grad} \mu_i = 0$.

Бірінші жағдайда екікомпонентті жүйені ғана талдаймыз, өйткені көпкомпонентті жүйе үшін қарастыратын қатыстар күрделі, ал нәтижесі екікомпоненттікімен бірдей шығады.

Алдымен бірінші жағдайдан бастаймыз, демек $\operatorname{grad} T = 0$; $\operatorname{grad} \mu_i \neq 0$ қарастырамыз. Сығылмайтын газда диффузия процесінде тәжірибеден белгілі Фиктің бірінші заңы деп аталатын эмпирикалық қатынас орындалады. Бұл заң

\vec{J}'_i диффузиялық ағынның c_i концентрация градиентіне пропорционалдығын тағайындайды:

$$\vec{J}'_i = -\rho D_i \text{grad} c_i, \quad (3.50)$$

мұнда D_i - i компоненттің парциалдық диффузия коэффициенті. Парциалдық диффузия коэффициенті келесі түрде анықталады

$$D_i = \frac{C_i}{kT} D_i^* m \frac{\partial \mu_i}{\partial C_i}, \quad (3.51)$$

мұндағы $m = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{N}$ - жүйенің барлық бөлшектерінің орташа массасы, $m > 0$; D_i^* - өздік диффузия коэффициенті, $D_i^* > 0$, ол тепе-тендіктегі жүйеде i бөлшектерінің қозғалғыштығын сипаттайды; $\mu_i = \mu_i(c_i)$ - i -компоненттің химиялық потенциалы.

Тұрақты температурада ($T = \text{const}$) химиялық потенциал концентрацияның функциясы, яғни $\mu_i = \mu_i(c_i)$, олай болса

$$\text{grad} \frac{\mu_i}{T} = \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \text{grad} c_i \quad (3.52)$$

мұндағы $i = 1, 2, \dots, \sum_i c_i = 1$.

(3.50)- (3.52) өрнектерін ескеріп, (3.49)-ды түрлендірсек, нәтижесінде оны төмендегі түрде жазуға болады:

$$-\vec{J}'_i \text{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) = \rho \frac{c_i}{kT} D_i^* m \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \right)_T^2 (\text{grad} c_i)^2 \geq 0, \quad (3.53)$$

Осы соңғы қатыста $c_i \geq 0$, $m \geq 0$, $\rho \geq 0$, $k > 0$, $T > 0$ және энтропияның өндірісін анықтайтын қатыстың екінші қосылғышыда оң таңбалы (жақшалар ішіндегі шамалардың квадраты болғандықтан) болады деп айта аламыз және нөлге тең болуы мүмкін, егер концентрация градиенті нөл болғанда.

б) Екінші жағдайда, алдында айтқанымыздай, жүйеде температураның біртекті емес үлестірілуі ғана байқалады, яғни $\text{grad} T \neq 0$, $\text{grad} \mu_i = 0$.

Ендеше $grad\left(\frac{\mu_i}{T}\right)$ шаманы түрлендіреміз және μ_i химиялық потенциалдың h_i компоненттің меншікті энтальпиясымен байланысын қолданып, келесі түрде жазамыз:

$$grad\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = \frac{1}{T} grad\mu_i + \mu_i grad_i\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{1}{T} grad\mu_i - \frac{\mu_i}{T^2} gradT, \quad (3.54)$$

Мұндағы

$$\mu_i = h_i - s_i T; \quad \mu_i = h_i + T\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)$$

және $grad \mu_i$ нөлге тең, сондықтан

$$grad\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = -\frac{h_i}{T^2} gradT. \quad (3.55)$$

Енді (3.53) өрнекке кіретін J_i ағынды қарастырайық. Бұл жағдай изотермдік емес, сондықтан, тәжірибеден белгілі, температура градиенті себебінен алғашқыда құрамы біртекті қоспада, оның компоненттерінің «бөлінуі», яғни жеке компоненттерінің концентрациясының жүйеде біркелкі емес таралуы байқалады. Бұндай тасымалдау құбылысын термодиффузия немесе Соре эффектісі деп атайды. Термодиффузиялық ағын \vec{J}_i мына эмпирикалық қатынас арқылы анықталады:

$$\vec{J}_i = -\rho D_i^T gradT \quad (3.56)$$

мұндағы D_i^T - термодиффузия коэффициенті, ол эмпирикалық мәліметтері бойынша былай анықталады:

$$D_i^T = \frac{c_i m}{kT} h_i D_i^* \quad (3.57)$$

Сонымен, нәтижесінде (3.55) - (3.57) өрнектерін пайдаланып, (3.49) келесі түрде жазамыз:

$$-\vec{J}_i grad\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = \rho \frac{h_i^2}{kT^3} c_i m D_i^* (gradT)^2 \geq 0. \quad (3.58)$$

Бұл өрнектегі барлық шамалар ($c_i \geq 0$, $m \geq 0$, $\rho \geq 0$, $k > 0$, $T > 0$ және $D_i^* > 0$) оң таңбалы және h_{uu}^2 мен $(gradT)^2$ шамалардың квадраты болғандықтан, шынында нөлден үлкен екенін дәлелдедік, ал егер температура градиенті болмаса, онда нөлге тең болуы мүмкін.

3) Ал енді (3.36) өрнегінің оң жағындағы үшінші қосылғышын талдайық:

$$-\frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_{\alpha}}; \quad (3.59)$$

Жоғарыдағы 2.5 бапта $\Pi_{\alpha\beta}^{(1)} = \Pi_{\beta\alpha}^{(1)}$, үшін мынадай қатынас алғанбыз:

$$\Pi_{\alpha\beta}^{(1)} = -\eta \left(\frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_{\beta}} + \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_{\alpha}} \right), \quad \eta > 0. \quad (3.60)$$

Осы (3.60) –ты (3.59)-дағы орнына қойып, тензорларды түрлендіру әдістерін пайдаланып, былай жазамыз:

$$-\frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_{\alpha}} = \frac{\eta}{2T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \left(\frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_{\beta}} + \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_{\alpha}} \right)^2 \geq 0. \quad (3.61)$$

Мұнда кеңістіктік дифференциалдау операторы вектор ретінде қарастырылған,

демек $\frac{\partial}{\partial \vec{x}} \rightarrow \frac{\partial}{\partial x_i}$, ($i=1,2,3$) және келесі тензорлық амалдаулар қолданған:

$$\frac{\partial}{\partial \vec{x}} \vec{u} = Grad \vec{u} \rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial x} \vec{u} \right)_{ik} = \frac{\partial u_k}{\partial x_i}, \quad (i=1,2,3) \text{ – вектордың компоненттері; } (3.62)$$

$$\frac{\partial}{\partial \vec{x}} \cdot \vec{u} = div \vec{u} = \sum_i \frac{\partial u_i}{\partial x_i}; \quad (3.63)$$

$$\frac{\partial}{\partial \vec{x}} \cdot P = Div P \rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial x} \cdot P \right)_i = \sum_k \frac{\partial P_{ki}}{\partial x_k}, \quad (3.64)$$

мұндағы P – екінші рангты тензор.

Әр тензорды P^s симметриялық және P^a антисимметриялық бөліктерге бөлуге болады, сондай-ақ вектордың градиентінде былай екі бөлікке бөледі:

$$Grad\bar{i} = (Grad\bar{i})^s + (Grad\bar{i})^a, \quad (3.65)$$

мұндағы

$$(Grad\bar{i})_{ik}^s = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right)_{ik}, \quad (Grad\bar{i})_{ik}^a = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_i} - \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right)_{ik}. \quad (3.66)$$

Тензорлар үшөлшемді кеңістікте анықталаған.

4) Енді (3.36) өрнектің соңғы

$$-\frac{\Pi}{T} div\bar{u}_0 \quad (3.67)$$

төртінші қосылғышын қарастырайық. Мұндағы $\Pi = \Pi_{(\alpha\beta)}^2 = \zeta div\bar{u}_0$, $\zeta > 0$, (2.68), (3.63) өрнектері бойынша. Бұл өрнекті (3.67) өрнегіне қойып, төртінші қосылғышына арналған формуланы мына түрде аламыз:

$$-\frac{\Pi}{T} div\bar{u}_0 = \frac{\zeta}{T} (div\bar{u}_0)^2 \geq 0. \quad (3.68)$$

Бұдан энтропияның өндірісі өрнегіне кіретін көлемдік тұтқырлығын ескеретін қосылғыштың оң таңбалы болатындығы көрінеді.

Сонымен біз энтропияның өндірісіне арналған (3.36) өрнегінің оң жағындағы әр қосылғыш оң таңбалы екендігін және олар жүйеде тепе-теңдік орныққанда нөлге айналатынын дәлелдедік. Бұл қорытынды энтропияның өндірісі σ үшін табылған өрнектердің дұрыстығын растайды. Энтропияның өндірісі үшін $\sigma \geq 0$ теңсіздікті дәлелдегенде, біз қайтымсыз процестер термодинамикасынан тыс алынған эмпирикалық қатыстарды қолдандық.

3.4 Қорытынды ескертулер

Алдыңғы тарауларда энтропияның балансы теңдеуінің толық қорытындысы берілді. Осы қорытындының ұзақтылығы және күрделілігі келесі сұрақты туғызады: 2 тараудағы және 3.1-3.3 тараулардағы толып жатқан егжей-тегжейлі есептеулердің қажеттілігі қандай? Ал оның маңызды себебі эволюциялық процестің дамуының бағытын алдын ала болжайтын, оны санды түрде сипаттайтын энтропия ұғымын енгізетін заңды тұжырымдау үшін қажетті қосымша физикалық қатынастарды интуитивті (сезу, шындықты тікелей тәжірибенің көмегінсіз ашу сезімге сүйеніп) түрде анықтау мүмкін еместігімен байланысты. Барлық заттардың қасиеттерінің өзгеріс бағытын осы табиғаттың макроскоптық заңы көрсетеді. Энтропияның балансы теңдеуін жалпылауға болар еді қайтымсыз құбылыстардың кең ауқымы үшін, егер осы айтылған ой-

пікірлерді толық түрде түсіне алсақ Осындай және ұқсас сұрақтарға жауап беру үшін, қаншалықты теорияға тереңірек үңілу керек екенін алдындағы параграфтардағы қарастырулар байқатады. Қортындылап, табылған нәтижелерге қысқаша шолу жасайық.

3.4.1 Массаның сақталу заңы бойынша ескертулер

Әрбір нақты жағдайда G қасиеттің жергілікті балансының (2.11) жалпы теңдеуі қосымша физикалық түсініктерді талап етеді.

Жүйені n-компонентті және компоненттер арасында r химиялық реакция өтеді деп қарастырайық. Онда V көлемде i компоненттің массасының өзгеру жылдамдығы былай анықталады:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho_i dV = \int \frac{\partial \rho_i}{\partial t} dV, \quad (3.68)$$

мұндағы ρ_i – i-компоненттің тығыздығы. Бұл шама V көлемге Ω беті арқылы өтетін i компоненттің массасының ағыны мен V көлемнің ішінде өтетін химиялық реакцияда i-ның пайда болған толық шамасының қосындысына тең болады:

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} \rho_i dV = - \int_{\Omega} \rho_i \vec{u}_i d\Omega + \sum_{j=1}^r v_{ij} J_j dV, \quad (3.69)$$

мұндағы $v_{ij} J_j$ - көлем бірлігінде j – химиялық реакцияда i компоненттің пайда болуы v_{ij} - j- химиялық реакциядағы i заттың стехиометриялық коэффициенті немесе стехиометриялық саны. J_j шама j – химиялық реакцияның жылдамдығы деп аталады (2.2 бапты қараңыз). (2.15) өрнекті барлық i компоненттер бойынша қосып, массаның сақталу заңын таптық ((2.13) өрнек). (2.17) және (2.21) өрнектерді ескергенде, заттың компоненттерінің масса центріне қатысты диффузиялық ағындарының қосындысы нөлге тең болады, демек:

$$\sum_{i=1}^n \vec{J}'_i = 0. \quad (3.70)$$

Сондықтан, n диффузиялық ағындардың тек (n-1) ғана тәуелсіз болады. Олай болса массаның сақталу теңдеуінде де

$$\rho \frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div} J'_i + \sum_{j=1}^r v_{ij} J_j \quad (3.71)$$

n өрнектердің тек $(n-1)$ ғана тәуелсіз болады. Мұндағы

$$c_i = \frac{\rho_i}{\rho}, \sum_{i=1}^n c_i = 1. \quad (3.72)$$

Шынында, барлық i компоненттері бойынша (3.71) –дің қосындысын тапсақ, онда оның екі жағыда (3.70), (3.72) мен $\sum_{j=1}^r v_{ij} = 0$ (2.2 тарау) қатыстарға байланысты нөлге теңеледі.

Жүйенің ішіндегі массаның тығыздығының өзгерісін бейнелейтін өрнекті мына түрде жазуға болады:

$$\rho \frac{dv}{dt} = \text{div} \vec{v}_0, \quad (3.73)$$

мұндағы $v=1/\rho$ – меншікті көлем. Соңғы өрнекті массаның сақталу заңының

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \text{div} \vec{v}_0 \quad \text{түрін қолданып, жаздық.}$$

Бұрын ескертілгендей, химиялық процестердегі қайтымсыз процестердің жылдамдықтары мен ағындары скалярлық шамалар болады.

3.4.2 Импульстың балансы бойынша ескертулер

Импульстың балансы өрнегін қорытуда біз жүйеге әсер ететін сыртқы күштерді ескермедік. Егер сыртқы күштерді ескергенде, онда (2.39) қозғалыс

теңдеуіне $\sum_{i=1}^n \rho_i F_{i\alpha}$ қосылғыш қосылады; мұндағы $F_{i\alpha}$ – $(\alpha = 1, 2, 3)$ – i

компоненттің бірлік массасына әсер ететін күштің декарт координаттары. Векторлық типті сыртқы күштер тек конвективтік және диффузиялық ағындарды тудырады, ал соңғы диффузиялық ағындар көпкомпонентті жүйелерде байқалады. J_i диффузиялық ағынның айқындалған өрнегінде $F_{i\alpha}$ күшінің қосымша үлесі белгіленеді. Сондықтан (3.34) өрнегі өзгермейді. Энтропияның өндірісінің (3.36) өрнегінде диффузиялық ағындарға сәйкесті

(түйіндес) градиенттің шамалары қосымша $\frac{1}{T} \vec{F}_i = -\frac{1}{T} \text{grad} U_i$ құраушыларға ие болады. Мұндағы U_i - жүйенің i -компонентінің бірлік массасына әсер ететін өрістің потенциалы.

Сонымен, бұл жағдайда (3.36) өрнегі келесі түрде жазылады:

$$\sigma_s = \bar{J}_q \text{grad} \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{i=1}^n \bar{J}_i' \left\{ \text{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) + \text{grad} \frac{U_i}{T} \right\} - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} \frac{\partial u_{0\beta}}{\partial x_\alpha} - \frac{\Pi}{T} \text{div} \vec{u}_0 \quad (3.74)$$

Осындай жағдайда толық энергияның балансы өрнегіне күштер өрісінде әр түрлі компоненттер диффузиясы салдарынан пайда болатын потенциалдық энергияның ағынын ескеретін мүшені енгізу керек.

3.4.3 Термодинамикалық күштер және ағындар туралы ескертулер

Энтропияның өндірісінің (3.74) өрнегін толығырақ қарастырайық. Егер жүйеде k химиялық реакциялар өтетін болса, онда

$$\frac{1}{T} \sum_{k=1}^r J_k A_k \quad (k=1, 2, 3, \dots, r) \quad (3.75)$$

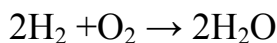
мүшені қосу керек, мұндағы A_k - k реакцияның *химиялық ынтықтығы* (*сродство*), ол (де Донде, 1920ж.) былай анықталады:

$$A_k = - \sum_{i=1}^n \nu_{ik} \mu_i, \quad (3.75)$$

мұндағы μ_i - i компоненттің химиялық потенциалы, ν_{ik} - k - химиялық реакциядағы i заттың стехиометриялық коэффициенті немесе стехиометриялық саны. Жабық жүйе үшін i заттың n_i мольдер санының шексіз аз өсімшесі былай анықталады:

$$dn_i = - \sum_{k=1}^r \nu_{ik} d\xi_k, \quad (3.76)$$

мұндағы ξ_k – реакцияның толықтық дәрежесі.
Мысап ретінде жабық жүйеде өтетін



реакцияны қарастырайық. Онда

$$v_{H_2} = -2, \quad v_{O_2} = -1, \quad v_{H_2O} = 2,$$

$$d\xi = \frac{1}{v_i} dn_i = -\frac{1}{2} dn_{H_2} = -dn_{O_2} = \frac{1}{2} dn_{H_2O}.$$

Солай болғасын, ξ шама айналдырудың параметрі екенін көреміз.

Химиялық ынтықтығы берілген заттардың өзара химиялық әрекеттесуіне қабілетілігін анықтайды. Жоғарыда қарастырған реакцияның A_k ынтықтығы біздің мысалда мынаған тең болады:

$$A = 2\mu_{H_2} + \mu_{O_2} - 2\mu_{H_2O}.$$

(3.75) өрнегін ескерсек, энтропияның өндірісінің (3.74) теңдеуін мына түрде жазамыз:

$$\sigma = \bar{J}_q \text{grad} \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{i=1}^n \bar{J}'_i \left\{ \text{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) + \text{grad} \frac{U}{T} \right\} - \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \Pi_{\alpha\beta}^{(1)} \frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_\alpha} - \frac{\Pi}{T} \text{div} \bar{u}_0 - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^r J_k A_k \geq 0 \quad (3.77)$$

Бұл энтропияның өндірісінің теңдеуі әр түрлі мүшелер арқылы анықталған.

Оң жағындағы (3.77) өрнегінен бірінші мүшесінің себепшісі жылуөткізгіштік, екіншісінікі – диффузия, үшінші және төртінші мүшелер тұтқыр ағындарды қоздыратын жылдамдықтар өрісінің градиенттерімен байланысты және бесіншінің себепшісі химиялық реакциялар болатындығы көрінеді.

(3.77)-ші σ үшін қатысы бисызықтық (латынның *bi...* - екі, сөз құрамында екі белгінің, екі нәрсенің болатынын көрсетеді) түрде жазылған: оның әрбір қосылғышы екі көбейткіштің көбейтіндісінің қосындысы болады.

Қосылғыштардың көбейткіштерінің біреуі ағын: \bar{J}_q жылу ағыны, \bar{J}'_i диффузиялық ағын, $\Pi_{\alpha\beta}$ - импульс ағыны немесе тұтқырлық қысым тензоры, J_k - химиялық реакция жылдамдығы, бұл ағындар *кінші* тарауда қарастырылған энергияның, массаның, импульстың балансы теңдеулеріне енеді. Әрбір қосылғыштағы екінші көбейткіш белгілі бір шаманың градиентіне пропорционал болады: температураның, химиялық потенциалдың, потенциалдық энергияның (\bar{F}_i күші), жылдамдықтың. A_k химиялық ынтықтығы μ_k химиялық потенциалдың өзгерісімен байланысты, олай болса ол да ρ_i тығыздық кеңістігінде градиент типті (гректің *typos* – бейне, ерекшелік, белгі) шама болады. σ -ның (3.77) өрнегіндегі ағындарға көбейтілетін осы аталған екінші көбейткіштерді «термодинамикалық күштер» немесе «ынтықтықтары» деп атайды, X_j – деп белгілейді. Сонымен

энтропияның өндірісінің (3.77) өрнегіндегі әр термодинамикалық күш J_j ағынға сәйкес түйінділікте болады. Мұндағы j индекс қандай да бір қайтымсыз процесті белгілейді.

Термодинамикалық күштер ($\text{grad}T$, $\text{grad}\mu$ және т.б.) тиісті сәйкес ағындарды қоздырушы себептері болады. Жүйенің тепе-теңдіктен ауытқу дәрежесінің өлшеуіші - термодинамикалық күштер. Мысалы, жылу ағыны үшін жылдамдық энергия ағыны векторын анықтайды, термодинамикалық күш температура градиентіне пропорционал немесе электр ағыны үшін жылдамдық - ток күші, ал термодинамикалық күш – теріс таңбалы өріс потенциалының градиенті ($\vec{E} = -\text{grad}\phi$, мұндағы E – электр өрісінің кернеулігі, ϕ – электр өрісінің потенциалы) болады. Екі мысалда да термодинамикалық күшті ағынды тудыратын себебі ретінде қарастыруға болады.

Сыртқы күштерді қарастырғанда, біз оларды консервативтік деп есептедік. Ал жалпы жағдайда консервативтік болмайтын электрмагниттік күштер әсерінен өтетін қайтымсыз процестер де бар.

Энтропия ағынының өрнегінің (3.34) талдауы көрсетуінше, ашық жүйелерде энтропияның ағыны екі қосылғыштың қосындысына тең: $\frac{\vec{J}_q}{T}$ «келтірілген» жылу ағыны және заттың \vec{J}'_i диффузиялық ағынымен байланысты ағынның.

Айта кету керек, біз қарастырған тепе-теңдіксіз процестердің теориясы тұйық емес, сщған көңіл аударған дұрыс. Нақты мәселелерді шешу үшін тек қана термодинамикалық қатыстар жеткіліксіз. Тепе-теңдікті термодинамикада термодинамикалық қатыстар молекула-кинетикалық теорияда немесе эмпирикалық түрде анықталатын күй теңдеулерімен толықтырылады. Осыған ұқсас жағдай қайтымсыз процестер термодинамикасында да туындайды. Мұнда да нақты мәселелерді шешу үшін энтропияның балансы теңдеуіне (3.32 өрнек) енетін J_q , J'_i , Π шамаларды жүйенің негізгі айнымалылары ρ , u_0 , T , μ_i немесе сыртқы күштермен байланыстыратын қосымша қатыстар қажет.

Қарастырып отырған теорияда қосымша арақатыстардың біреуі ретінде тасымалдау құбылыстарының: жылуөткізгіштік, диффузия, тұтқырлық немесе Ом заңы және осылар тәріздес тағы басқа эмпирикалық заңдары қолданады. Бұл эмпирикалық тасымалдау заңдары термодинамикадан тыс тұжырымдалған. Айта кету керек, Фурье, Фик және т.б. эмпирикалық заңдар ағындар мен температура, концентрация, жылдамдық градиенттері арасында сызықты байланысты тағайындайды. Алайда ағындар мен градиенттерді байланыстыратын пропорционалдық коэффициенттер термодинамикалық теорияда анықталмайды, оларды тек қана тәжірибеден алынады. Сонымен, J_q , J'_i , Π/T шамалардың айқындалған түрін табатын мәселенің толық шешімі осы теория шеңберінде қиыншылық тудырады..

Осы жоғарыда айтылғандардан қайтымсыз процестер термодинамикасының феноменологиялық теориясының негіздерінің физикалық

мағынасы ашылады. Оларды келесі түрде тұжырымдауға болады және қайтымсыз процестерді бейнелейтін қатыстарды құру жолы анықталды:

- тасымалдау процестері қайтымсыз макроскоптық процестер деп анықталады, пайда болу себептері молекулалардың жылулық қозғалысымен байланысты;
- кеңістік пен уақытты ірітүйірлі тегістеу ұғымы пайдаланып, жүйенің макропараметрлері элементар физикалық көлемге қатысты анықталады;
- жүйенің макропараметрлерінің балансы теңдеулері формальды түрде құрастырылады;
- баланс теңдеулерін құрастырғанда және талдағанда тепе-теңдік термодинамикасының негізгі қатыстарын қолдануға мүмкіндік тудыратын локалды квазитепе-теңдік шарты енгізілді;
- қарастырылатын процестерде жүйенің энтропиясының өзгерісі талданады;
- қайтымсыз процестерде термодинамиканың екінші бастамасының бейнесі ретінде энтропияның өндірісі қарастырылады;
- қосымша эмпирикалық қатынастарды – тасымалдау теңдеулерін пайдалану арқасында, қайтымсыз процестер термодинамикасының феноменологиялық теориясы тұйықталады.

Осы қағидаларға негізделіп, қайтымсыз процестермен байланысты барлық құбылыстарды талдауға болады.

Жиі байқалатын қайтымсыз процестермен байланысты ағындар және термодинамикалық күштер 3.1 кестеде көрсетілген.

3.1 Кесте

Қайтымсыз процестердегі термодинамикалық ағындар және күштер

Құбылыс	Ағын	Термодинамикалық күш	Тензорлық сипаттама
Жылуөткізгіштік	Жылу ағыны, J_q	$\text{grad}(1/T)$	вектор
Диффузия	k -компоненттің масса ағыны, J_k	$-\text{grad}(\mu_k/T) - F_k$	вектор
Тұтқырлы ағыс	P , қысымдар тензорының диссипативтік бөлігі	$\text{Grad}_0(1/T)$	екінші рангты тензор
Химиялық реакция	Реакция жылдамдығы	A_k/T , реакцияның A_k ынтықтығы T -ға қатынасы	скаляр

Жалпы жағдайда, J_k ағындар күштердің өте күрделі функциясы болады. Қарапайым жағдайда бұл байланыс тек қана сызықты болғанда байқалады. Айтылғандай, термодинамиканың екінші заңына сәйкес $d_i S \geq 0$. Керісінше, ашық жүйедегі $d_e S$ энтропияның таңбасын анықтайтын физикалық заң жоқ. Бірінші

тарауда айтып кеткенбіз, жүйенің қоршаған ортамен әрекеттесуіне байланысты $d_e S$ таңбасы оң да, теріс те болуы мүмкін. Егер $d_e S$ теріс болып және оның абсолют мәні $d_i S$ -тен артық болса, онда эволюцияның бұл кезеңі ашық жүйеде толық энтропияның кемуімен өтуі мүмкін, демек: $dS/dt < 0$. Олай болса, ашық жүйеден энтропияның әкетілуіне байланысты, онда ретсіздіктің азаюы байқалады. Бұндай мәселелерді біз қарастырмаймыз.

4 Феноменологиялық заңдар

4.1 Қайтымсыз процестердің макроскоптық термодинамикасының негізгі формуласы

Үзіліссіз жүйелер үшін энтропияның ағыны

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_i S}{dt} + \frac{d_e S}{dt}, \quad (4.1)$$

формуламен анықталатын жоғарыда айтқанбыз, мұндағы $d_e S$ - сыртқы ортамен әсерлесуден туындайтын энтропия ағынын суреттейді; екіншісі $d_i S$ жүйеде өндірілген (жүйедегі ішкі өзгерістермен байланысты энтропия бөлігі) энтропияны белгілейді (1.2-сурет), демек энтропияның өндірісі деп аталады. Алайда, оқшауланбаған ашық жүйеде де, тіпті сыртқы ортамен алмасу болмаған кезде де, яғни $d_e S = 0$ болғанда, $d_i S$ байқалатын қайтымсыз процестерді бұрынғыша суреттейді.

Осы айтылғанды ескергенде, термодинамиканың екінші заңының жалпылама түрі ашық жүйе үшін былай жазылады:

$$\frac{d_i S}{dt} \geq 0 \quad (4.2)$$

Жүйеде үзіліссіз қайтымсыз процестер $d_i S > 0$ болғанша жалғасады, демек қайтымсыз процеске тән нәрсе сол, ол энтропияның өсуімен өтеді. Егер $d_i S$ нөлге айналса, онда процесс қайтымды болғаны, әрі ағынның баяу өзгерісі көршілес $d_e S$ -пен байланысты тепе-теңдік күйлермен бірлесіп өтеді.

Энтропияның өндірісінің ғажайып ерекшелігі, әрқашанда оң таңбалы болуы, жергілікті (локалды) суреттеуді қолдануға болатын құбылыстар үшін $\frac{d_i S}{dt}$ шаманы келесі түрде жазуға мүмкіндік береді:

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_j X_j J_j \geq 0. \quad (4.3)$$

Мұндағы энтропияның өндірісінің (3.77) теңдеуіндегі әр X_j термодинамикалық күштер J_j ағындарға сәйкес түйінділікте болады. Тағы да айта кетелік, j индекс қандай да бір қайтымсыз процесті белгілейді. Термодинамикалық

күштер мен ағындар скаляр, вектор және тензор болуы мүмкін. (4.3) өрнектің түрі (3.77) қатысы сияқты бисызықтық түрде жазылған: өрнектегі әрбір қосылғыш ағын мен күштің, яғни екі көбейткіштің көбейтіндісінің қосындысы болып келеді.

Осы (4.3) теңдеу қайтымсыз процестердің макроскоптық термодинамикасының негізгі өрнегі деп аталады. Бұл теңдеудегі J_j жүйеде өтетін әр түрлі қайтымсыз процестердің (химиялық реакциялар, жылу ағындары, диффузии т.б.) жылдамдықтарын, X_j тиісті жалпылама күштерін анықтайды (ынтықтықтар, температура градиенті, химиялық потенциалдар және т.б.). Тағы да айта кетейік, энтропияның өндірісінің айқындалған (4.3) өрнегін қорыту кезінде қосымша болжаулар пайдаландық. Гиббстің қатысын меншікті шамалар үшін

$$ds = \frac{d\varepsilon}{T} + \frac{p}{T} dv - \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{T} dc_i$$

қолдануға болатындығын тепе-теңдік күйдің тек белгілі маңайы үшін ғана дәлелдеуге болады. Осы маңайды жергілікті (локалды) тепе-теңдік аймағы анықтайды.

Барлық тепе-теңдіксіз процестер үшін тиісті таңдалған ағындар және күштер, барлығы жеке-жеке термодинамикалық тепе-теңдік күйде бір мезгілде бірдей нөлге тең болады, демек:

$$\vec{J}_j = 0, \quad X_j = 0, \quad (4.4)$$

мұндағы $\mathbf{J}_j = \mathbf{J}_j(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_n)$ мен $X_j = X_j(\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2, \dots, \mathbf{J}_n)$, n - σ -дағы ағындар мен күштердің жалпы саны.

(4.3) өрнектегі теңдік белгісі тепе-теңдік күй мен шектік қайтымды жағдайларға қатысты екенін елемесек, онда шынында қайтымсыз өтетін процесс үшін энтропия өндірісінің өрнегі былай жазылады:

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_j X_j J_j > 0 \quad (4.5)$$

немесе

$$\sigma = \sum_j X_j J_j > 0. \quad (4.6)$$

4.2 Сызықты заңдар. Онзагер теориясы

Тепе-теңдіксіз оқшауланған жүйеде толық тепе-теңдік орныққанға дейін тасымалдау процестері өтеді. Осы соңғы күйде барлық макропараметрлер үшін біртекті-кеңістіктік үлестірілу орын алады, демек бұл кезде энтропия максимум

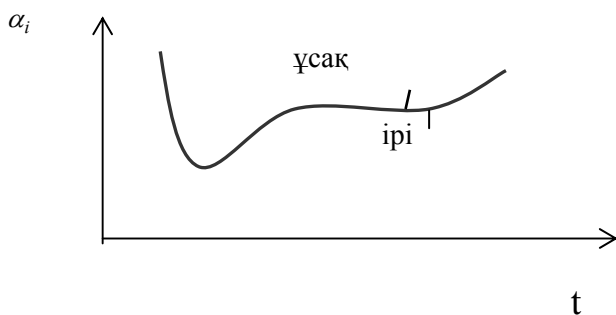
мәніне жетеді. Локалды элементар физикалық көлемдегі жүйенің толық энтропиясының өзгеруі, оның ағыны мен өндірісінің өзгерісіне тәуелді. Элементар физикалық көлемдегі (ЭФК) S энтропияны толығымен тұтастай барлық көлем бойынша энтропияның өндірісі өзгертеді. Сондықтан, локалдық ЭФК-дағы тұтас жүйенің соңғы (ақырғы) толық тепе-теңдік күйдегі S мәні бастапқы (алғашқы) шамасынан үлкен болады, демек $S_{\Lambda} = S_{\text{соңғы}} = \max$.

Осындай жүйені адиабаттық оқшауланған, сыртқы магнит өрісі жоқ деп қарастырайық. Физикалық элементар көлемдегі жүйенің күйі, айталық, $\alpha_1(t), \alpha_2(t), \dots, \alpha_n(t)$ параметрлер жиынтығы арқылы анықталсын, онда энтропия осы параметрлердің функциясы болады, демек $S = S(\alpha_1(t), \alpha_2(t), \dots, \alpha_n(t))$. Толық тепе-теңдікте барлық $\alpha_1(t), \alpha_2(t), \dots, \alpha_n(t)$ параметрлердің мәндері бірдей мәнге ие, оны $\alpha_1^0(t), \alpha_2^0(t), \dots, \alpha_n^0(t)$ деп белгілейік. Тасымалдау процестері кезінде энтропияның өндірісі есебінен α_i монотонды өзгеріп, $\alpha_i(t) \rightarrow \alpha_i^0(t)$ ұмтылғанда, S_{Λ} максималды мәніне жетеді. Сондықтан,

$$S_{\Lambda}(\alpha_1^0, \alpha_2^0, \dots, \alpha_n^0) = \max, \quad (4.7)$$

$$\left(\frac{\partial S_{\Lambda}}{\partial \alpha_i} \right)_{\alpha_1=\alpha_1^0, \alpha_2=\alpha_2^0, \dots, \alpha_n=\alpha_n^0} = 0. \quad (4.8)$$

ЭФК-ді қарастырғанда, \vec{r} және t гидродинамикалық масштабта алынады, жүйе локалды квазитепе-теңдік күйде болады және $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ параметрлермен сипатталады. Айта кетейік, ұсақмасштабты флуктуациялар бойынша орташаланған кейбір микроскоптық параметрлердің $\alpha_i(t)$ мәндері болып келеді, ал олардың уақыт бойынша өзгерісі ірімасштабты флуктуациялармен сипаттамалады (4.1 сурет, қисық сызық). Толық тепе-теңдікке



4.1 - сурет

Сонда жоғарыда көрсетілген (4.7) және (4.8) қатыстар дұрыс болады.

жеткенде, $S_{\Lambda}(\alpha_1^0, \alpha_2^0, \dots, \alpha_n^0)$ максималды мәніне жетеді, ал жергілікті параметрлер $\alpha_1^0, \alpha_2^0, \dots, \alpha_n^0$ тепе-теңдік мәндеріне ие болады, сонымен бірге, анықтамасы бойынша бұл кезде олар нөлге тең. Сонымен процесс аяқталып, тоқтайды.

Олай болса, бұндай жағдай бізге энтропияның тепе-теңдік мәнінен тепе-теңдіксіз күйіндегі шамасынан ΔS ауытқуын бірінші жуықтауда $\alpha_1(t), \alpha_2(t), \dots, \alpha_n(t)$ параметрлер бойынша квадраттық түрде беруге болатынын білдіреді. Онда Онзагер бойынша айнымалы күй параметрлерінің уақыт бойынша өзгерісі сызықтық феноменологиялық қатыстар арқылы сипатталуы керек.

Бұл айтылғаннан, энтропияның өндірісімен байланысты уақыт бойынша S_Λ өзгерісі былай анықталады:

$$\frac{dS_\Lambda}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial S_\Lambda}{\partial \alpha_i} \frac{d\alpha_i}{dt}, \quad (4.9)$$

мұндағы көбейтіндідегі екі көбейткіште α_i функциясы болады, өйткені $S_\Lambda = S_\Lambda(\alpha_i(t))$. (3.36), (3.77) өрнектерінен біз энтропияның өндірісі σ үшін бұл қатыстар ағын мен термодинамикалық күштердің көбейтіндісі екендігі және бисызықтық түрде жазылғанын білеміз. Осыдан (3.77) мен (4.3) өрнектеріне сәйкес мынаны жазуға болады:

$$\frac{\partial S_\Lambda}{\partial \alpha_i} = X_i(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n), \quad (4.10)$$

$$\frac{\partial \alpha_i}{\partial t} = J(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n), \quad (4.11)$$

мұндағы $X_i(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ - термодинамикалық күштер, α_i бойынша энтропияның туындысы; $J(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ - тәуелсіз ағындар, t уақыт бойынша α_i параметрдің туындысы.

Егер толық тепе-теңдік күйден ауытқулар өте аз болса, демек $\frac{|\alpha_i - \alpha_i^0|}{|\alpha_i|} \ll 1$, онда $X_i(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$, $J(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ шамаларды $\Delta \alpha_i = \alpha_i - \alpha_i^0$ параметрлерінің дәрежесі бойынша Тейлор қатарына жіктеуге болады:

$$\left. \begin{aligned} X_i &= \alpha_i^{(0)} + \sum_{j=1}^n \Delta \alpha_j \alpha_{ij}^{(1)} + \dots \\ J_i &= \beta_i^{(0)} + \sum_{j=1}^n \Delta \alpha_j \beta_{ij}^{(1)} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (4.12)$$

Онзагер теориясында (4.12) қатыстың сызықтық мүшелерімен шектелуге болады деген ұйғарым қолданады, өйткені ЭФК-дағы жүйе локалды квазитепе-теңдік күйде деп есептеледі, сондықтан $\Delta\alpha_j$ -дің (4.12)-дегі жоғары дәрежелерін ескермеуге болады. Бұндай ұйғарым Онзагер теориясының қолданылатын шекарасын белгілейді. Толық тепе-теңдікте

$\Delta\alpha_i = \alpha_i - \alpha_i^0 = 0$, сондықтан $\frac{\partial\alpha_i}{\partial t} = 0$ тең болуы қажет, және (4.8) сәйкес

$\left(\frac{\partial S_\Lambda}{\partial\alpha_i}\right)_{\alpha=\alpha_1^0, \alpha_2=\alpha_2^0, \dots, \alpha_n=\alpha_n^0} = 0$, олай болса $\alpha_i^{(0)} = 0, \beta_i^{(0)} = 0$, демек жүйеде

ешқандай макроағындар болмайды.

Онда (4.12) қатыс сызықтық жуықтауда мынадай түрге келеді:

$$X_i = \sum_{j=1}^n \Delta\alpha_j \alpha_{ij}^{(1)}; \quad J_i = \sum_{j=1}^n \Delta\alpha_j \beta_{ij}^{(1)}. \quad (4.13)$$

Осы соңғы (4.13) теңдеудегі X_i -дің $\Delta\alpha_j$ мен $\alpha_{ij}^{(1)}$ арасындағы байланыс сызықтық екендігін және тура сондай сызықтық байланыс J_i -мен $\Delta\alpha_j$ және $\beta_{ij}^{(1)}$ арасында да байқалатынын көреміз. Осыдан J_i ағындар мен оған түйіндес X_i термодинамикалық күштер арасында сызықтық байланыс бар деген ұйғарымды қабылдаймыз, демек осылай J_i және X_i термодинамикалық күштер арасындағы сызықтық байланыс табылады:

$$J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j. \quad (4.14)$$

Осы (4.14) теңдеумен анықталатын ағындар мен термодинамикалық күштер арасындағы *сызықтық байланыс* Онзагер теориясының басты тұжырымдамасына жатады. Бұл қатыс *сызықты заңдар* немесе *феноменологиялық теңдеулер* деп те аталады. L_{ij} ($i, j=1, 2, \dots, n$) шамалар *феноменологиялық немесе кинетикалық коэффициенттер* деп аталады. Бұлар не термодинамикалық функциялар, не кинетикалық шамалар болмайды, олардың мағынасы тек қандай болса да бір нақтылы мәселені қарастырғанда ашылады. Феноменологиялық коэффициенттер күй параметрлерінің (температураның, қысымның, құрамының (концентрацияның) және т.б.) кез келген функциясы болуы мүмкін, алайда олар \mathbf{J} және \mathbf{X} тәуелді болмайды. L_{ij} коэффициенттері тензорлық сипатқа ие және бұл тензорлардың түрі жүйенің симметриялық қасиеттеріне тәуелді. Феноменологиялық теорияда L_{ij} -дің

айқындалған түрі анықталмайды, олар «ағындар» және «күштер» арасындағы сызықты байланыстың коэффициенттері ретінде формалды (бірден) теорияға енгізіледі. L_{ij} -дің физикалық мағынасы молекула-кинетикалық теорияда айқындалады. Бұл L_{ij} коэффициенттері $i=j$ болғанда, әдеттегі тура процестерді, демек молекулалық жылулық қозғалыс қоздыратын тепе-теңдіксіз процестерді (мысалы, изотроптық ортадағы *электрөткізгіштік, жылуөткізгіштік және диффузияны*, компоненттері екіден көп емес), ал $i \neq j$ тең болмаса, *айқас* эффектілерді бейнелейді.

Термодинамикалық тепе-теңдік күйде энтропияның өндірісінің өрнегі нөлге айналады, себебі J_j ағында және тиісті X_j термодинамикалық күштерде бұл жағдайда нөлге тең болады. Олай болса, тепе-теңдіктен ауытқуды және оған тиісті қайтымсыз процестерді бірінші жуықтауда ағындар мен термодинамикалық күштердің сызықтық тәуелділігі арқылы суреттеуге болады деген ой-пікірлер келеді. Жеке қайтымсыз құбылыстарды қарастырғанда, олардың тепе-теңдікке жақындығы, ағындар мен күштердің арасындағы сызықтық тәуелділігінің қаншалықты шындыққа лайықты екені арқылы анықталады. Бұл сәйкестік ағындар мен күштердің арасындағы жергілікті квазитепе-теңдік шарттың орындалуымен байланысты. Бұндай қарастыру, мысалы, бірден Фурье заңын, жылу ағынының температура градиентіне пропорционалдығын, Фик заңын, диффузиялық ағынның концентрация градиентіне пропорционалдығын тағайындайтын және т.б. осы сияқты эмпирикалық заңдарды есепке алады. Онда Л.Онзагердің көзқарасы бойынша $J_j = J_j(X_1, X_2, \dots, X_n)$ ағындар мен $X_j = X_j(J_1, J_2, \dots, J_n)$ термодинамикалық күштердің арасындағы сызықтық тәуелділік (4.14) қатынас арқылы анықталатыны дәлелденді. Осы біртекті (4.14) сызықтық қатынас феноменологиялық заңдар деп аталады. Мұндағы J_1, J_2, \dots, J_n ағындар мен X_1, X_2, \dots, X_n термодинамикалық күштер энтропияның өндірісінің

$$\sigma = \sum_j J_j X_j \geq 0 \quad (4.15)$$

өрнегіне кіретін шамалар.

Энтропияның өндірісінің (4.15) өрнегінен (4.14) феноменологиялық заңдар ескерілгенде, σ -ның тамаша ерекшелігі айқындалады, ол жүйенің квазитепе-теңдік жағдайында X_i мен J_i -дің квадраттық түрі болады. Бұл квадраттық түрі мынадай:

$$\sigma = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m L_{ij} X_i X_j \geq 0, \quad (4.16)$$

және $\sigma_s \geq 0$ болғандықтан, оң таңбалы болып анықталуы керек. Бұның жеткілікті шарты Егер элементтері $(L_{ij} + L_{ji})$ симметриялық матрицаның бас

минорлары оң, ал диагоналдык емес элементтері келесі шартты қанааттандыратын болса

$$L_{ii}L_{kk} \geq \frac{1}{4}(L_{ik} + L_{ki})^2, \quad L_{ii} \geq 0, \quad L_{jj} \geq 0 \quad (4.17)$$

онда осылар (4.16)-ның жеткілікті шарты болады. Мысалы, $n=2$ үшін (4.17) мына түрде жазылады:

$$L_{11}L_{22} - \frac{1}{4}(L_{12} + L_{21})^2 \geq 0, \quad L_{11} \geq 0, \quad L_{22} \geq 0. \quad (4.18)$$

Сонымен, (4.14) және (4.15) қатынастар көмегімен сақталу заңдарын және баланс теңдеулерін (2, 3 тараулар) пайдаланып, жүйенің күйінің барлық жергілікті (локалды) термодинамикалық айнымалыларының уақыт бойынша эволюциясын анықтауға болады.

Ескерту. Энтропия өзгерісінің жылдамдығы үшін жалпы түрде жазылған (4.1) және (4.2) өрнектерін қарастырайық. Кез келген термодинамикалық жүйенің қарсы тұруға болмайтын даму бағытын, демек жүйенің тепе-теңдік күйге жетуге ұмтылуын, алдын ала болжайтын бірмағыналы жан-жақты (универсалды) эволюциялық критерийі ретінде бұл өрнектерді қарастыруға болады. Сондықтан бұндай критерий тепе-теңдіктік те, тепе-теңдіксіз де термодинамикасы үшін айрықша маңызды. Басқа жағынан тепе-теңдіксіз жүйелер үшін ең қолайлы сипаттама энтропияның өндірісі болады. Бұл шама жүйеде өтетін барлық оқиғалар туралы мәліметтерді ағындар мен термодинамикалық күштер ұғымдары арқылы білдіреді, сондықтан тепе-теңдіксіз жүйелер үшін *эволюция критерийі* дәл осы энтропияның өндірісімен байланысты болуы керек.

4.3 Онзагердің өзара ара қатыстары

Жүйенің құрамындағы\ жеке бөлшектердің қозғалыс теңдеулері өткен уақыт пен болашаққа қатысты симметриялы болады, яғни уақыттың түрленуіне инвариантты, яғни

$$t \rightarrow -t$$

немесе микроскоптық қайтымдылық принципі орындалу керек. Микробөлшектердің механикалық қозғалысының теңдеулерінің (классикалық та, квантмеханикалық та) уақытқа байланысты симметриялығы, осы уақыттың айналуына қатысты инварианттылығын білдіреді. Бұл болжау барлық микробөлшектер жылдамдықтарының таңбаларын керісіншеге өзгертсе, олар алдында өткен траекториялары бойымен қайтадан кері бағытта қозғалуы керек. Заттың молекулалық табиғатын ескеріп және қозғалыс теңдеулердің осы микроскоптық қасиеттеріне сүйеніп, 1931 жылы Л.Онзагер феноменологиялық

коэффициенттер үшін бірінші болып, келесі шартты (қорытындысыз) тағайындаған:

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (4.19)$$

Осы (4.19) өрнек *Онзагердің өзара ара қатыстары* деп аталады – ол қайтымсыз процестер термодинамикасының негізгі нәтижелерінің бірі. Бұл кинетикалық коэффициенттер симметриялық матрица ретінде келтіріледі. Ара қатыстар макроскоптық физиканың негізгі қағидаларына маңызды қосымша болады, себебі оларды орталардың құрылымдық симметрия қасиеттерінен алу мүмкін емес. Бұл ара қатыстар түйіндес коэффициенттер санын екі есе кемітеді және эксперименттік есептерді елеулі жеңілдетеді..

Қайтымсыз процестер термодинамикасының жалпы қағидалары Онзагердің өзара ара қатыстарына негізделеді, өйткені бұл ара қатыстар белгілі *беттесу (айқас)* құбылыстарды байланыстырады, мысалы, термодиффузияны өзіне тиісті кері эффектпен, демек диффузиялық термоэффекті сияқты құбылыспен өзара қатыстықтығын көрсетеді.

Егер тәуелсіз ағындар тәуелсіз термодинамикалық күштердің сызықты функциялары болып өрнектелсе, онда Онзагердің өзара ара қатыстары феноменологиялық теңдеулердің коэффициенттері үшін дұрыс деп айтуға болады. L_{ii} коэффициенттер түйіндеспеген, тура деп аталады, олар дәл осы ағынға өзінің термодинамикалық күші әсер ететінін білдіреді, мысалы ағын ішіндегі бұл күш қандай-да бір шаманың градиенті болады. Егер L_{ij} болса, демек екі индекс әр түрлі, онда бұл коэффициенттер түйіндес, бұл жағдайда j күш i ағынды тудырады. Осылайша анықталған феноменологиялық теңдеуден байқайтынымыз, егер i -қайтымсыз процеске сәйкес J_i ағынға j -қайтымсыз процестің X_j күші әсер етсе, онда X_i күш J_j ағынға дәл сондай L_{ij} коэффициентпен әсер етеді ((4.14) өрнек):

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j .$$

Осы (4.14) теңдеумен бейнеленетін құбылыстардың ерекше табиғаты L_{ij} феноменологиялық коэффициенттері арқылы анықталады. Мысалы, диффузия процесінде барлық i компоненттері үшін D_{ii} *өздік диффузия* коэффициенттері L_{ii} немесе L_{dd} феноменологиялық коэффициенттеріне, ал D_{ij} *өзара диффузия* коэффициенттері L_{ij} -ге пропорционал болады. Алайда, Фик заңын қолданып жеке-жеке әр заттың диффузиясын бағалауға болады. Айта кету керек, келесі екі бақылаулар негізінде бұл коэффициенттердің санын кішірейтуге мүмкіндік бар:

1 Қайтымсыз процестерде түйіндес ағындар мен күштерге белгілі симметриялық талаптар қойылады, бірақ симметриялық изотроптық ортада әр ағын барлық күштермен түйіндес болуы міндетті емес.

2 Онзагердің симметрия заңдары j ағынды i күшпен байланыстыратын L_{ij} коэффициент, i ағынды j күшпен байланыстыратын L_{ji} коэффициентке теңдігін тағайындайды.

Сөйтіп, энтропияның өндірісінің феноменологиялық теңдеулеріне кіретін ағындар мен термодинамикалық күштер бисызықты қатынастармен суреттелгенде, Онзагердің өзара ара қатыстары орындалады.

Онзагердің өзара ара қатыстарының маңыздылығы олардың ортақтығында.. Олар көптеген тәжірибелік сынақтардан өтті. Тепе-теңдіксіз термодинамика тепе-теңдік сияқты нақты молекулалық модельді таңдауына тәуелсіз жалпы нәтиже бере алатындығын алғашқы Онзагердің өзара ара қатыстарының орындалуы көрсетті. Термодинамика тарихында өзара ара қатыстардың ашылуы, оның дамуының *жаңа кезеңі* болып есептеледі.

4.4 Ортаның симметрия қасиеттерінің сызықтық заңдарға әсері. Кюридің симметрия принципі

Энтропияның өндірісі үшін (3.77) өрнегіндегі тәуелсіз ағындар және термодинамикалық күштер арасындағы байланысты (4.14) феноменологиялық теңдеулері түрінде анықтайық. Негізінде ағын векторының әрбір компоненті барлық термодинамикалық күштердің декарттық компоненттерінің сызықты функциясы болуы мүмкін. Бірақ энтропияның өндірісі өрнегін талдаудан байқалатыны, әр түрлі қайтымсыз процестермен байланысты ағындардың және оларға түйіндес термодинамикалық күштердің тензорлық сипаттамалары әр түрлі: кейбіреуі скаляр, кейбіреуі вектор, ал тіпті біреуі екінші рангты тензор. Мысалы,

$$J_i = \vec{J}_q \quad \text{және} \quad X_q = \text{grad}T$$

векторлық жылуөткізгіштік құбылыстарын бейнелейді және өздері векторлар болады, сол сияқты диффузияны да келесі векторлық шамалар суреттейді:

$$J_i = -\vec{J}'_i, \quad X_i = \text{grad} \frac{\mu_i}{T} - \frac{\vec{F}_i}{T}.$$

Сонымен бірге химиялық реакциялардағы ағындар да, күштер де скалярлар болады.

Тұтқырлық процестері үшін

$$J_{\alpha\beta} = \Pi_{\alpha\beta}, \quad X_{\alpha\beta} = \frac{1}{T} \frac{\partial u_{0\alpha}}{\partial x_\beta}$$

ағындар мен күштер екінші рангты (немістің Rang – дәреже, шен, категория, құндылық) тензорлар.

Осы айтылғандардан изотроптық орталарда айналу және шағылу түрлендірулерінде осы шамалардың декарттық компоненттері әр түрлі түрленеді. Нәтижесінде қарастырылатын жүйенің симметрия қасиеттеріне байланысты, ағындардың компоненттері термодинамикалық күштердің компоненттерінің барлығына тәуелді болмауы мүмкін. Осы жағдайды Кюридің симметрия принципі деп атайды. Принциптің сипаты жалпылама және ол былай тұжырымдалады: әр түрлі құбылыстарды қоздыратын сыртқы әсерлердің симметриясы, олар тудыратын эффекттерінің симметриясынан жоғарылау болуы мүмкін емес.

Мысалы, тепе-теңдік күйде изотропты жүйеде барлық бағыттағы қасиеттері бірдей болғанымен, тензорлық рангтері әр түрлі ағындар және термодинамикалық күштер байланыспайтынын дәлелдеуге болады. Сызықтық қатыстарда ((3.77), (4.15) өрнек) векторлар болатын \vec{J}'_i диффузиялық ағындар және J_q жылу ағындарының A_k скалярлық k реакцияның химиялық ынтықтығынан (сродство) тәуелділігі және реакцияның скалярлық жылдамдығының \vec{X}'_i, \vec{X}_q векторлық күштерден тәуелділігі ескерілмеген. Бұндай тәуелділіктер Кюридің симметрия принципі бойынша мүлде мүмкін емес. Бұл принцип әр түрлі тензорлық сипаттағы шамаларды бір-бірімен салыстыруға болмайтынын көрсетеді. Айта кететініміз, изотропты жүйелерде кеңістік симметрия ең жоғары дәрежеге ие болады.

Сонымен, қайтымсыз термодинамиканың сызықтық аймағында, әрі тек осы аймақта ғана барлық қайтымсыз процестер түйіндеседі. Бұл қасиет қайтымсыз процестер талдауын көп жеңілтеді. Симметрия принципі тек тензорлық рангтары бірдей процестер өзара бір-біріне ықпалын тигізеді дейді. Олай болса, скалярлық шама тек қана скалярлық шамамен түйіндеседі, сол сияқты векторлық шамамен тек векторлық шама ғана. Тепе-теңдіктегі ортаның құрылымына тәуелсіз сызықтық емес аймақта изотроптық қасиет жойылады.

Онзагердің өзара ара қатыстарын қолдану мысалын қарастырайық. Капиллярмен жалғасқан екі сауыт бар делік. Сауыттар арасында температураның тұрақты айырымы ұсталынады. Екі сауыттың арасындағы температура және химиялық потенциалдар айырымына сәйкес X_q және X_m екі күш жүйеде әсер етеді және J_q мен J_m екі ағын байқалады. Егер зат тасымалдауы тоқтаса, онда жүйенің бұл кезде жеткен күйінде температуралары әр түрлі екі сауыт арасындағы капилляр бойымен энергия тасымалдауы тиылмайды, демек жүйе стационар тепе-теңдіксіз күйіне өтеді. Энергияның стационар тасымалдауы кезінде ағын сызықтарының бейнесі уақыт бойынша өзгеріссіз қалады. Жүйенің бұндай күйін энтропияның өндірісі нөлге тең болатын тепе-теңдік күйімен шатыстырмау керек..

Қарастырып отырған процестің энтропия өндірісі үшін (4.15) өрнегі былай жазылады:

$$\sigma = \sum_{j=1}^2 J_j X_j, \quad (4.20)$$

мұндағы j - жүйеде өтетін қайтымсыз процестерді белгілейді, осы мысалда тасымалдау процестері екеу ($j=1,2$): жылу (q) және масса (m).

Энтропияның өндірісі үшін (4.20)-дағы қосындыны ашып, жазайық:

$$\frac{d_i S}{dt} = \sigma = J_q X_q + J_m X_m \quad (4.21)$$

Сызықты феноменологиялық заңдарды ((4.14) өрнек) ескеріп, жүйедегі жылу және масса ағындарын анықтайық:

$$J_q = L_{qq} X_q + L_{qm} X_m, \quad J_m = L_{mq} X_q + L_{mm} X_m \quad (4.22)$$

Зат тасымалдауы тоқтағанмен, екі сауыттар арасында энергия тасымалдауы тыйылмайды, демек капилляр ұштарында уақыт бойынша тұрақты температура айырымы сақталады. Сондықтан, температура кеңістік координаттарының функциясы болады, бірақ уақытқа тәуелсіз. Бұл жағдайда стационар күй байқалады, себебі тепе-теңдік кеңістіктің барлық нүктелерінде температура тұрақты болуын талап етеді. Сонымен стационар күйі кезінде оқшауландырған жүйеде, әлі де ішінде процестер өтеді, ал тепе-теңдік күйде процестер өтпейді. Осы ұстанымды кез келген күрделі жүйенің стационар күйде немесе тепе-теңдікте болуын анықтайтын критерийі ретінде қабылдауға болады. Біз қарастырған мысалда зат ағыны (диффузия ағыны) нөлге айналады, яғни жойылады, онда:

$$J_m = L_{mq} X_q + L_{mm} X_m = 0 \quad (4.23)$$

Біздің мысалда феноменологиялық коэффициенттер L_{qm} тура (әдеттегі) құбылыстарды, демек жылуөткізгіштік пен диффузияны суреттейді, егер $q=m$, онда бұл жағдайда коэффициенттер L_{qq} және L_{mm} деп белгіленеді, олар жылуөткізгіштік және диффузия коэффициенттерімен байланысты. Егер $q \neq m$ болса, онда L_{qm} және L_{mq} коэффициенттері беттесетін (айқас) құбылыстарды суреттейді. Біздің мысалда L_{qm} және L_{mq} немесе L_{12} , L_{21} температура градиенті болғанда (концентрация градиенті жоқ), зат ағыны пайда болатынын көрсетеді, яғни термодиффузия құбылысы байқалатынын. Бұл құбылысты Соре эффектісі деп те атайды. Айта кетелік, L_{qq} , L_{mm} , L_{qm} және L_{mq} коэффициенттері өлшенетін шамалар, сондықтан тәжірибеде оларды бақылап және

$$L_{12} = L_{21} \quad (4.24)$$

тең екендігіне көз жеткізуге болады.

Сонымен, энтропияның жергілікті өндірісі (4.21) өрнегіне кіретін (4.22) сызықтық қатыстарындағы ағындар және термодинамикалық күштердің арасындағы феноменологиялық коэффициенттері Онзагердің (4.18) өзара ара қатыстарын қанағаттандыратынын көрсеттік.

Жүйеге қойылатын шекаралық шарттарға сәйкес стационарлық күйлер тепе-теңдікті де, тепе-теңдіксіз де болуы мүмкін екенін, талданған мысалда бейнеледік.

Ескерту. Онзагер теориясының қолдану шегі. Жоғарыдағы 4.2 – 4.3 бөлімдердегі қорытындылары бойынша Онзагердің өзара ара қатыстары кіретін феноменологиялық теңдеулердің туралығын келесі шарттардың орындалуы белгілейді:

- 1 Жүйе изотропты.
- 2 Сыртқы күш өрістері уақыт бойынша тұрақты.
- 3 Айналмалы қозғалыстар үшін ортадан тепкіш күшпен салыстырғанда Кориолис күшін ескермеуге болады.
- 4 Электрлік құбылыстар үшін Лоренц күші елеусіз аз.
- 5 Заттың электрлік және магниттік үйектелуі (полярилануы) жоқ.
- 6 Қайтымсыз процестер тепе-теңдікке жақын күйде өтеді.

Жүйенің күйі тепе-теңдікке жақын болуын болжайтын соңғы шар, өте маңызды, өйткені онсыз феноменологиялық заңдарды тұжырымдауға болмайды.

4.5 Энтропияның минималды өндірісі туралы теорема.

Пригожин теоремасы

И.Пригожин 1946 жылы сызықты аймақта, яғни тепе-теңдікке жақын, стационар тепе-теңдіксіз күйде энтропия өндірісі минималды мәнге ие болатынын көрсетті. Бұл тұжырымдаманың дұрыстығы, тек феноменологиялық коэффициенттер тұрақты деп болжағанда дәлелденеді. Сызықты қайтымсыз термодинамиканың осы маңызды нәтижесін дәлелдеу үшін алдағы (4.4 тарау) қарастырған мысалды пайдаланайық.

Капиллярмен жалғасқан екі сауыт ішіндегі тұтқырлық құбылыстары жоқ біркомпонентті изотропты жүйені қарастырайық. Капилляр ұштарында уақытқа тәуелсіз біртекті емес температура мәндері ұсталынады. Жоғарыда айтылғандай, бұндай құбылыстың мысалы ретінде байқалатын термодиффузия құбылысы. Бұл жағдайда жүйеде белгілі жалғыз күш

$$\text{grad } T = X_1,$$

жойылмайтын $J_q = J_1$ стационар жылу ағынын тудырады ((4.22) өрнекті ққараңыз). Бұл жылу ағыны өз кезегінде X_2 концентрация градиентін орнатады,

бірақ та жоғарыдағы мысалда көрсетілгендей, жүйе қалай стационар күйге жеткенде, тиісті диффузиялық ағын (масса ағыны)

$$J_m = J_2$$

жойылады. Бұндай кезде жүйедегі энтропияның өндірісі төмендегі қатыс арқылы табылады:

$$\sigma = J_q X_q + J_m X_m$$

Жүйе жабық болғандықтан, сызықты қатынастарды пайдаланып (4.22) өрнектерін қолдана аламыз. Бұл (4.22) өрнектерді соңғы σ анықтамасына қойып және $L_{qm} = L_{mq}$ Онзагердің өзара ара қатыстарын пайдаланып, төмендегіні алауға болады:

$$\sigma = L_{qq} X_q^2 + L_{mm} X_m^2 + 2L_{qm} X_q X_m \geq 0. \quad (4.25)$$

X_q температура градиенті тәжірибе шарттары бойынша тағайындалады, ал X_m әр түрлі мәнге ие болады және ол жүйенің айнымалы шамасы болуы мүмкін. Бұл айтылған, энтропияның өндірісі σ тек қана масса тасымалдауын тудыратын X_m термодинамикалық күштің функциясы болатынын көрсетеді, онда σ -ның осы шама бойынша өзгерісі былай анықталады:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial X_m} \left(\frac{d_i S}{dt} \right) &= \frac{\partial}{\partial X_m} (J_q X_q + J_m X_m) = \frac{\partial}{\partial X_m} \{ (L_{qq} X_q + L_{qm} X_m) X_q + (L_{mq} X_q + L_{mm} X_m) X_m \} = \\ &= \frac{\partial}{\partial X_m} (L_{qq} X_q^2 + L_{mm} X_m^2 + L_{qm} X_q X_m + L_{mq} X_q X_m) \end{aligned} \quad (4.26)$$

Онзагердің өзара ара қатыстары бойынша $L_{mq} = L_{qm}$ екенін және (4.22) ескеріп, (4.26)-ның соңғы мүшесін мына түрде жазамыз:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial X_m} = \frac{\partial}{\partial X_m} (L_{qq} X_q^2 + L_{mm} X_m^2 + 2L_{qm} X_m X_q) = 2 (L_{mm} X_m + L_{qm} X_q) = 2J_m.$$

Алайда стационар күйде диффузиялық ағын жойылады, демек соңғы қатыста $J_m = 0$, олай болса:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial X_m} = 0. \quad (4.27)$$

Бұл (4.27) шарт энтропияның өндірісі экстремалды мәнге жететінін көрсетеді, шынында минимал мәніне келеді, өйткені (4.25) теңдеуіне сәйкес, σ тек қана оң таңбалы мәндерді иеленеді.

Сонымен, қайтымсыз процестер термодинамикасының сызықты аймағында стационар күйлер энтропияның өндірісінің минимумымен сипатталады. Осы тұжырым энтропияның өндірісінің минимумы туралы теорема деп аталады. Энтропия өндірісінің минимумы туралы теорема тепе-теңдіксіз жүйелердің өз түрінде «инерттік» қасиеттерін білдіреді: егер берілген шекаралық шарттар жүйенің термодинамикалық тепе-теңдікке жетуіне кедергі болса (яғни нөлдік энтропия өндірісіне жетуіне), онда жүйе «диссипациясы (латынның *dissipare* –шашырау) ең кіші күйге көшеді. Сондықтан жүйе еркін энергияның ең кіші шашырауымен сипатталатын стационар күйге жетіп, сол күйінде қала береді. Бұл теорема тек қана тепе-теңдік күй төңірегінде қатаң түрде орындалады.

Жүйедегі процестердің даму бағыты тепе-теңдік күйден тыс өтетінін және әлсіз, бірақ тұрақты күштермен сүйемелденетінін, энтропияның өндірісінің минимумы туралы теорема көрсетеді.

Жалпы жағдайда, тепе-теңдік күйден алыс жүйелер үшін энтропияның өндірісінің уақыт бойынша өзгерісі тұрақты ағындар кезінде термодинамикалық күштердің өзгеру жылдамдығымен немесе күштер тұрақты болғанда ағындар өзгерісінің жылдамдығымен қамтамасыз етіледі (Гленсдорф және Пригожин, 1954 ж.), онда немесе күштер де және ағындар да уақыт бойынша өзгереді.

Бұл жағдайда тепе-теңдіктен алыс кез келген термодинамикалық жүйе үшін энтропияның жалпы өндірісі үшін келесі қатынастарды жазуға болады:

$$\frac{d_x \sigma}{dt} < 0, \text{ стационар күйден алыста;} \tag{4.28}$$

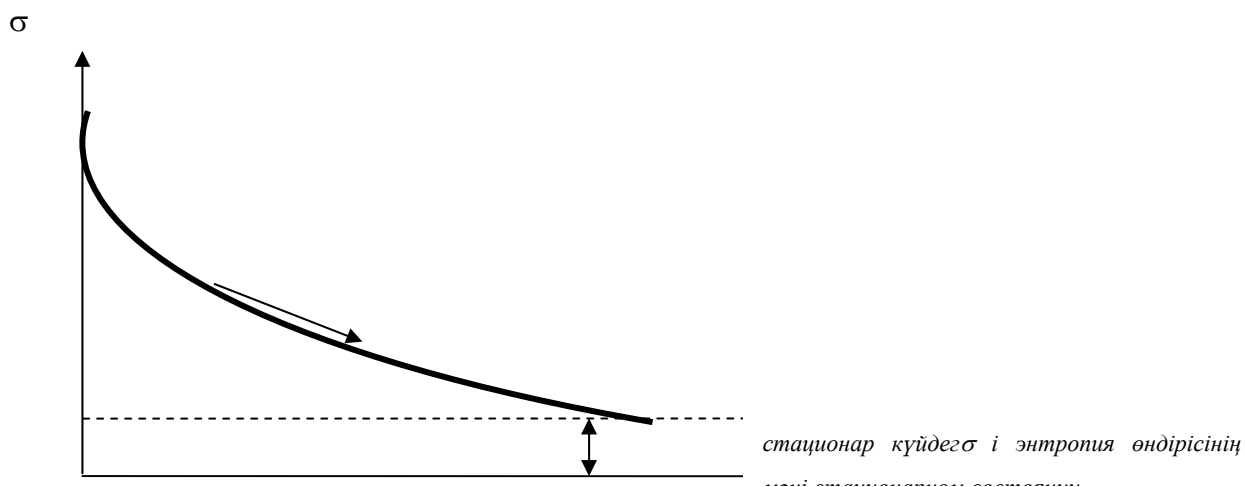
$$\frac{d_x \sigma}{dt} = 0, \text{ стационар күйде,}$$

мұндағы $d_x \sigma$ - энтропияның өндірісінің өзгерісі тұрақты ағындар кезінде термодинамикалық күштердің өзгеруі себепші болатын; $d_j \sigma$ - энтропияның өндірісінің өзгерісі тұрақты термодинамикалық күштердің кезінде ағындар өзгеруі себепші болатын.

Қайтымсыз процестердің сызықты аймағындағы энтропия өндірісінің уақыт бойынша өзгерісі 4.1 суретте бейнеленген. 4.1-суреттен байқалатыны, тұрақты күштер әсерінен уақыт өте, $\sigma(t)$ тұрақты минималды мәнге жақындайды. Басқаша айтқанда, стационар күйге асимптотикалық жуықтау жолымен энтропияның өндірісі минималды мәніне жетеді.

(4.28) қатыстар тепе-теңдіксіз жүйелердің даму бағытын көрсететін, жүйелер эволюциясының универсал критерийі болады. Энтропияның өндірісі

анықталатын аймақта жергілікті квазитепе-теңдік шарттары орындалса және шекаралық шарттары белгіленсе, бұл универсал критерийін барлық жүйелер үшін қолдануға болады.



t
4.1 сурет. Энтропия өндірісінің өзгерісі.

5 Онзагер теориясын қолдану мысалдары

Қайтымсыз процестер термодинамикасын қолдануда стационар күйлер маңызды роль атқарады. Феноменологиялық коэффициенттер тұрақты және Онзагердің өзара ара қатыстары тура орындалатын стационар күйлер, сыртқы әсерлермен үйлесімді энтропияның өндірісі минималды болатын күйлер екендігі, алдағы тарауда көрсетілді.

Енді диффузиялық процестермен байланысты құбылыстарда маңызды роль атқаратын механикалық тепе-теңдіктегі күйдің кейбір қасиеттерін талдайық.

5.1 Механикалық тепе-теңдік

Үдеуі ($\frac{du_0}{dt} = 0$) нөлге тең күй, механикалық тепе-теңдікте болады. Бізді тек үдеуі де тең нөлге күйлермен қатар, жылдамдықтар градиенті де елеусіз кіші, сол себептен қысымдардың тұтқыр тензоры да (II) өте кіші болатын механикалық тепе-теңдік күйлер қызықтырады. Бұндай күйлер үшін, жергілікті квазитепе-теңдік шарттары орындалғанда, жоғарыда айтылған, қозғалыс теңдеуі ((2.49) өрнек)

$$\rho \frac{du_{0\alpha}}{dt} = - \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_{\beta}} P_{\beta\alpha} + \sum_{k=1}^n \rho_k F_k \quad (5.1)$$

мына түрде жазылады:

$$0 = -gradp + \sum_{k=1}^n \rho_k F_k. \quad (5.2)$$

Қысымдар тензоры жүйенің бөлшектері арасындағы жақын әрекеттесулермен қамтылады, ал \vec{F}_k -ға сыртқы күштер қосылады және жүйедегі алыстан әрекеттесулердің қосылатын үлесі мүмкін. Термодинамикалық процестер байқалатын уақыттан едәуір кіші болатын уақыт аралығында орнайтын механикалық тепе-теңдік күйді (5.2) теңдеу суреттейді Диффузиялық процестерде сыртқы күштер әр түрлі компоненттерге әр түрлі әсер етуі мүмкін, бірақ жүйеге әсер ететін теңәсерлі күшті былай жазуға болады:

$$\vec{F} = \sum_k^n c_k \vec{F}_k,$$

мұндағы \vec{F}_k - k-компонентке әсер етуші күш, $\rho_k / \rho = c_k$ - k-компоненттің үлесі немесе салыстырмалы массалық концентрациясы.

Жабық жүйеде компоненттердің массалық үлестерінің қосындысы

$$\sum_{k=1}^n c_k = 1$$

бірге тең екенін ескерсе, (5.2) келесі түрде түрлендіріледі:

$$\sum_{k=1}^n c_k \left(\vec{F}_k - \frac{gradP}{\rho} \right) = 0, \quad (5.3)$$

ал осыдан k-компонентке әсер ететін қысым күші $\left(\frac{gradP}{\rho} \right)$ болатыны және ол барлық компоненттер үшін бірдей екендігі байқалады.

Пригожиннің механикалық тепе-теңдік күй үшін дәлелдеген теоремасына сәйкес, жабық ыдыстарда өтетін диффузия процестеріндегі энтропияның өндірісіндегі (диффузиялық мүше)

$$\sigma_D = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{J}'_k \left[(grad\mu_k)_T - \vec{F}_k \right], \quad (5.4)$$

диффузиялық ағынның $\vec{J}'_k = \rho_k (\vec{u}_k - \vec{u}_0)$ анықтамасына енетін \mathbf{u}_0 массалық жылдамдықты, басқа санақ жүйесіне қатысты анықталған, кез келген \mathbf{u}^a жылдамдықпен ауыстыруға болады.

Бұл теореманың дәлелдемесі Гиббс-Дюгемнің $dg = 0$ қатысының кез келген тепе-теңдік жүйеде орындалуымен байланысты. Гиббстің меншікті функциясы былай анықталады:

$$g = \sum_k c_k \mu_k = u - Ts + pv,$$

онда

$$dg = -sdT + vdp + \sum_{k=1}^n \mu_k dc_k. \quad (5.5)$$

$T = \text{const}$ және $dg = 0$ Гиббс-Дюгем қатысын ескергенде, (5.5) былай жазылады:

$$v \text{grad}P - \sum_k \frac{\rho_k}{\rho} (\text{grad} \mu_k)_T = 0 \quad (5.6)$$

немесе

$$\sum_{k=1}^n \rho_k (\text{grad} \mu_k)_T = \text{grad}p. \quad (5.7)$$

Механикалық тепе-теңдік жағдайы үшін жазылған (5.2) өрнектегі $\text{grad}p$ шамасын алып, (5.7) өрнекке қойсақ, келесі қатыс шығады:

$$\sum_{k=1}^n \rho_k [(\text{grad} \mu_k)_T - \vec{F}_k] = 0. \quad (5.8)$$

Осы соңғы қатыстан Пригожинның теоремасы анықталады. Шынында,

$$\sigma_D = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \rho_k (\vec{u}_k - \vec{u}_0) [(\text{grad} \mu_k)_T - \vec{F}_k] \quad (5.9)$$

масса центрі жылдамдығына қатысты табылған. Бұл соңғы қатыс келесіге эквивалентті:

$$\sigma_D = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \rho_k (\vec{u}_k - \vec{u}^a) [(\text{grad} \mu_k)_T - \vec{F}_k]. \quad (5.10)$$

Мұндағы \mathbf{u}_a –; кез келген жылдамдық, өйткені (5.9) бен (5.10) арасындағы айырымы (5.8) сәйкес нөлге тең. (5.9) бен (5.10) қатыстардың тең болуы, Пригожин теоремасының дәлелі. Диффузия процестерімен байланысты көптеген құбылыстарды талқылауда бұл теорема өте қажетті.

5.2 Жылуоткізгіштік

Тек қана жылуоткізгіштік құбылыс өтетін гомогенді жүйені қарастырайық. Онда (3.77) өрнекті энтропияның өндірісі үшін төмендегідей жазуға болады:

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \vec{J}_q \text{grad} T, \quad (5.11)$$

Бұл қатысқа кіретін J_q ағын үшін феноменологиялық теңдеу $J_q = L_{qq} X_q$ былай анықталады:

$$\vec{J}_q = -L_{qq} \frac{\text{grad} T}{T^2}, \quad (5.12)$$

мұндағы L_{qq} - кинетикалық (феноменологиялық) коэффициент, жалпы жағдайда анизотропты жүйеде *тензор* болатын шама, ол Λ жылуоткізгіштік тензорымен мына қатыс арқылы байланысты:

$$\Lambda = \frac{L_{qq}}{T^2} \quad (5.13)$$

Осы қатысты қолданып, (5.11) феноменологиялық теңдеуін келесі түрде жазамыз:

$$\vec{J}_q = -\Lambda \text{grad} T. \quad (5.14)$$

Сонымен біз жылуоткізгіштіктің белгілі *Фурье заңын* (1822 ж.) алдық. (5.14) анықтамада Λ -жылуоткізгіштік коэффициенті. Мысалы, тетрагоналды топқа жататын кристалл үшін Λ жылуоткізгіштік тензорының түрі мынандай:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_{xx} & \lambda_{xy} & 0 \\ -\lambda_{xy} & \lambda_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{zz} \end{pmatrix} \quad (5.15)$$

(5.14) тензордың түрінен x – бағыттағы температура градиенті y - бағытта жылу ағынының пайда болуына әкеледі және керісінше де болады. Бұл эффект *Риги-Ледюк эффекті* деп аталады және магнит өрісінде электрлік өткізгіштікте орын алатын Холл эффектісінің жылулық аналогы (ұқсастығы). Егер x – бағытта температура градиентін тудырып және осы кезде y – бағытта пайда болған температура градиентін өлшеп, Риги-Ледюк эффектінің өлшеуге болады.

Бірақ бұнда жылу ағыны тек x – бағытта болуы мүмкін, демек кристалл y – бағытта жылулық оқшауланған, $J_{qy} = 0$, сондықтан (5.14) және (5.15) ескеріп, Риги-Ледюк эффекті үшін мынаны аламыз:

$$\frac{\lambda_{xe}}{\lambda_{xx}} = \frac{\partial T / \partial y}{\partial T / \partial x}, \quad (5.16)$$

мұндағы өрнектің оң жағы тек өлшенетін шамалар.

5.3 Диффузия

5.3.1 Жалпы қағидалар. Изотермдік процестердегі диффузия

Химиялық реакциялар өтпейтін, сыртқы күштер әсер етпейтін изотропты қоспадағы изотермдік диффузияны қарастырайық. Жоғарыда айтып кеткенбіз, диффузия *тепе-теңдіксіз процесс, молекулалардың жылулық қозғалысы тудыратын және жүйе (фазалар) ішінде концентрацияның тепе-теңдік үлестірілуін орнатуға әкелетін, демек компоненттердің массаларын тасымалдау түрінде өтетін концентрациялардың теңесуі болатын процесс*. Диффузия нәтижесінде қоспаның компоненттерінің химиялық потенциалдары теңеседі. Диффузия жүйедегі энергия диссипациясының бір көзі болатын *қайтымсыз* процесс. Біз қарастыратын диффузия тәжірибелерінде тұтқыр құбылыстары жоқ деп есептейміз. Онда тек қана әдеттегі диффузия процесі (демек газ қоспасындағы құрамының біртекті еместігін кемітетін) өтетін n -компонентті жүйе үшін энтропияның өндірісінің өрнегі, (3.77) бойынша, былай жазылады:

$$\sigma = - \sum_{i=1}^n \vec{J}'_i \frac{(\text{grad} \mu_i)_T}{T}, \quad (5.17)$$

мұндағы \vec{J}'_i - диффузиялық ағын, дәлірек айтсақ, i бөлшектерінің диффузиялық ағынының тығыздығы. Бұл ағын тығыздығы, екінші бөлімде айтылғандай, \vec{u}_0 жылдамдықпен қозғалған бет ауданының бірлігі арқылы, осы бетке перпендикуляр, уақыт бірлігінде өтетін i -зат мөлшеріне тең:

$$\vec{J}'_i = \rho_i (\vec{u}_i - \vec{u}_0), \quad (i=1, 2, \dots, n). \quad (5.18)$$

мұндағы \vec{u}_i - i -компоненттің жылдамдығы, \vec{u}_0 - массалық жылдамдық (масса орталығының жылдамдығы), ρ_i - i -компоненттің тығыздығы.

Егер диффузия жабық ыдыста өтсе, онда сыртқы күштер әсер етпесе, онда жүйе механикалық тепе-теңдік күйде деуге болады. Бұл жағдайда диффузиялық аппараттағы жүйенің қысымы тұрақты болуы керек. Осыған

орай, механикалық тепе-теңдіктегі жүйе үшін, Пригожин теоремасына сәйкес (5.17)-дегі парциалды диффузиялық ағындарды тап осы санақ жүйесінде анықталған жылдамдыққа қатысты ауыстыруға болады, яғни:

$$\sigma = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \rho_i (\bar{u}_i - \bar{u}^a) \left[(\text{grad} \mu_i)_{T,P} \right], \quad (5.19)$$

мұндағы

$$\vec{J}_i^a = \rho_i (\bar{u}_i - \bar{u}^a) \quad (5.20)$$

кез келген \bar{u}^a жылдамдықпен байланысты санақ жүйесіндегі диффузиялық ағын. (3.74), (3.77) және (5.18) өрнектердегі диффузиялық ағын жүйенің масса центрімен (орталығымен) байланысты санақ жүйесінде анықталған.

\bar{u}^a санақ жүйесінің жылдамдығы компоненттер жылдамдығының орташасы ретінде мына өрнекпен анықталады:

$$\bar{u}^a = \sum_{i=1}^n a_i \bar{u}_i, \quad (5.21)$$

мұнда a_i –салмақтық коэффициенттер немесе жылдамдықтарды табу үшін нормаланған салмақтар

$$\sum_{i=1}^n a_i = 1 \quad (5.22)$$

шартқа тиісті.

Диффузиялық процесті бейнелейтін феноменологиялық теңдеулерді жазу үшін (5.17) - (5.19) өрнектеріндегі ағындар мен термодинамикалық күштерді пайдаланамыз. (5.20) - (5.22) қатыстар салдарынан ағындар арасында келесі қатынас бар екенін көреміз:

$$\sum_{i=1}^n \frac{a_i}{c_i} \vec{J}_i^a = 0, \quad (5.23)$$

мұндағы $c_i = \rho_i / \rho$ - массалық үлес.

Қоспа n компонентті болса, онда (5.17) мен (5.19) қарапайым симметриялық түрдегі теңдеулердің коэффициенттері арасында бірнеше қатар қатынастар болатынын байқаймыз, себебі ағындар мен термодинамикалық күштер тәуелсіз емес ((5.23) формула). Сондықтан, тек $(n-1)$ ғана тәуелсіз

диффузиялық ағындар болады, сонымен бірге қоспаның құрамының барлық функциялары (n-1) тәуелсіз сі концентрациямен анықталады.

Изобарлық-изотермдік жағдай үшін (5.7) механикалық тепе-теңдік шартынан термодинамикалық күштер арасындағы келесі қатыс табылады:

$$\sum_{i=1}^n c_i (\text{grad} \mu_i)_{P,T} = 0. \quad (5.24)$$

Химиялық потенциал жалпы жағдайда жүйенің компоненттерінің c_1, c_2, \dots, c_{n-1} , концентрациясы, қысымы және температурасының функциясы, демек $\mu_i = \mu_i(c_1, c_2, \dots, c_{n-1}, P, T)$, екенін ескертейік. Сондықтан (5.19) өрнектегі термодинамикалық күштер үшін төмендегіні жазуға болады:

$$\begin{aligned} X_i &= -\frac{\text{grad} \mu_i}{T} = -\frac{1}{T} \sum_{j=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \right)_{c_i \neq c_j, T, P} \text{grad} c_j - \frac{1}{T} \sum_j \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{c_j, P} \text{grad} T - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{c_j, T} \text{grad} p \\ &= -\frac{1}{T} \sum_{j=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \right)_{c_i \neq c_j, T, P} \text{grad} c_j - \frac{1}{T} \sum_j \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{c_j, P} \text{grad} T - \frac{1}{T} \left(\frac{\text{grad} p}{\rho} \right) \end{aligned} \quad (5.25)$$

Бұл өрнекте $\frac{\partial \mu_i}{\partial p} = v = 1/\rho$ екені ескерілген.

Соңғы (5.25) өрнектен бірқатар маңызды қорытындылар шығады. тің көрсетуінше, Энтропия өндірісінің диффузиялық ағыны мүшесінде, осы өрнекпен көретіміз, көбейткіш химиялық потенциалдың градиенті. Бұл градиентке жалпы жағдайда концентрация, температура және қысым градиенттері кіреді.

1) Егер изобарлық-изотермдік процесс қарастырылса, онда температура мен қысым градиенттері кіретін мүшелер (5.25) өрнекте жойылуы керек. Солай болса, жабық жүйедегі молекулалардың жылулық бейберекет қозғалысы ғана себепші болатын масса тасымалдауы, демек компоненттердің концентрациясының градиенті ғана жеткілікті болатын, *әдеттегі (өзіне меншікті) диффузия* байқалады. Осындай әдеттегі (таза) диффузиялық тасымалдауды сипаттау үшін кейбір зерттеушілер (Косов Н.Д. және т.б.) «нағыз диффузия коэффициенті» деген ұғымын енгізген. Жабық ыдыста диффузия процесі заттың тұтастай қозғалысымен бірлесіп өтетінін бірқатар зерттеушілер (Крамерс, Кистемакер, Киркендалл) тағайындаған, демек әдеттегі өзіне меншікті диффузиялық ағынды қоспаның тасымалданатын компоненттерінің тұтастай қозғалыс ағыны қоса басып өтеді. Бұл қосымша ағын әдебиетте диффузиялық емес, макроскоптық немесе гидродинамикалық ағын деп аталады.

2) Жабық ыдыстарда n-компонентті жүйелерде изотермдік диффузия процесінде, компоненттер молекулаларының массалары әр түрлі болса, диффузиялық тасымалданатын газдар арасында қысым айырымы пайда болады. Осы қысымның градиенті әсерінен пайда болған газ қоспасының гидродинамикалық ағынын диффузиялық бароэффект немесе бародиффузия деп атайды. Алғашқыда тыныштықта болған газдар тұтастай қозғалысқа келеді және оның бағыты әдеттегі диффузиялық ағынмен бәсекелес болады. Бұл құбылыс келесі түрде түсіндіріледі. «Нағыз» диффузия коэффициенті кіші ауыр газға қарағанда, жеңіл газдың диффузиялық тасымалдауы жеделдеу, өйткені тұрақты температурада молекулалардың орташа жылдамдықтары молекула массасына кері пропорционал. Сол себептен, жеңіл газ жақтағы молекулалардың сандық тығыздығы төмендейді де, ал ауыр газ жақтағы - өседі. Осының сапдарынан ауыр газ жағындағы қысым өседі, ал жеңіл газ жақтағы қысым төмендейді. Осылай диффузиялық тасымалданатын газдар арасында қысымның айырымы, демек қысымның градиенті пайда болады. Жабық ыдыста (аспапта), демек жүйеде қысым айырымының пайда болуы, механикалық тепе-теңдікті бұзады. Нәтижесінде табиғаты диффузиялық тасымалдауға жатпайтын, жабық аспаптың ішіндегі газдар қоспасында таза алғашқы қатты денелерде ашылған және Киркендалл эффекті деп аталған. Диффузиялық тасымалданатын газдары бар екі ыдысты (екіколбалық аппарат) жалғастыратын капилляр ұштарында қысым айырымын 1943 жылы Крамерс және Кистемакер байқаған. Осы бароэффектің жан-жақты қырын Вальдман, Шмидт, кейін Суетин П.Е. және Косов Н.Д. әріптестерімен бірге зерттеген.

3) Жабық аспапта газ қоспасының гидродинамикалық ағыны $-\frac{gradP}{\rho}$ күш есебінен болатыны, диффузия процесінде бұл шаманы барлық i-компоненттер үшін бірдей «сыртқы күш» деп есептесек, онда $\vec{J}'_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j$ сызықтық заңға сәйкес, изотермдік жағдай үшін (5.24) ескеріп, келесі қатысты аламыз:

$$\vec{J}'_i = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{n-1} L_{ij} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \right)_{c_i \neq c_j, T, P} grad c_j - \frac{L_{ii}}{T} \left(\frac{grad P}{\rho} \right). \quad (5.26)$$

4) Санақ жүйесінің таңдауына қатысты диффузиялық бароэффект инвариантты емес, сондықтан тәжірибелік нәтижелерді теориямен салыстыру үшін осыған көңіл аудару қажет және теория бойынша санақ жүйесін лабораториялықпен сәйкестендіруді қарастыру керек.

5.3.2 Фик заңдары

Изобарлық-изотермдік жағдайда, жоғары градиенттерді қоспағанда, әрбір тәуелсіз диффузиялық ағын барлық тәуелсіз концентрациялар градиенттерінің

біртекті сызықты функциялары болатынын тәжірибе көрсетеді. Солай болғасын, n-компонентті жүйе ағындары

$$\vec{J}_i^a = -\sum_{j=2}^n D_{ij} \text{grad} c_j, \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (5.27)$$

D_{ij} диффузия коэффициенттерінің $(n-1)^2$ мәні арқылы анықталады. Бірінші жуықтауда қатаң кинетикалық теория нәтижесі бойынша, D_{ij} қоспаның компоненттерінің концентрациясына тәуелсіз, олар қарастырылатын жүйе элементінің жергілікті параметрлерінің (температура, қысым және тығыздық) қандай да функциясы болуы мүмкін. (5.27) өрнек диффузия процесінің *бірінші Фик заңы* деген атаумен белгілі, оны А.Фик 1853 ж. ашқан.

Химиялық реакцияларды ескермесек, онда (5.27) өрнекті масса балансының теңдеуіне (2.24) қойсақ, келесі теңдеу табылады :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \text{div} \left(\sum_{j=2}^n D_{ij} \text{grad} c_j \right) - \text{div} c_i \vec{u}_0. \quad (5.28)$$

Егер бұл теңдеуде массаның конвективтік (гидродинамикалық) тасымалдауын белгілейтін екінші мүшені ескермеуге болса, онда i компоненттің концентрациясы өсімшесінің жергілікті жылдамдығын мына түрде анықтаймыз:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \text{div} \left(\sum_{j=2}^n D_{ij} \text{grad} c_j \right). \quad (5.29)$$

Осы соңғы теңдеу *екінші Фик заңы* деп аталады және көптеген диффузиялық тәжірибелер нәтижелерін бағалау үшін қолданылады.

5.3.3 Бинарлық жүйелердегі диффузия. Өзара диффузия

Диффузияның ең қарапайым мысалы деп, екі газдың ($i=1,2$) қоспасын қарастырайық. Осы бинарлық қоспаның диффузия кезінде толық масса ағынын табайық:

$$\vec{J}_i^* = \vec{J}_i^a + \vec{J}_i^k, \quad (5.30)$$

мұндағы $\vec{J}_i^k = c_i \vec{u}_0$ - бірінші газдың массасының конвективтік ағыны, $\vec{J}_i^a = -D_i \text{grad} c_i$ - бірінші газдың (бірінші компоненттің) әдеттегі парциалдық диффузиялық ағыны, c_i - i компоненттің салыстырмалы концентрациясы..

Олай болса, (5.30)-ға сәйкес бинарлық қоспаның 1 және 2 компоненттерінің *парциалдық ағындары* келесі қатыстар арқылы анықталады:

$$\vec{J}_1^* = -D_1 \text{grad}c_1 + c_1 \vec{u}_0, \quad (5.31)$$

$$\vec{J}_2^* = -D_2 \text{grad}c_2 + c_2 \vec{u}_0. \quad (5.32)$$

Бұл ағындардағы D_1 және D_2 парциалдық диффузия коэффициенттері концентрацияға тәуелсіз деп алынған. (5.22), (5.23) шарттар салдарынан диффузия процесінде бұл ағындар қосындысы:

$$\vec{J}_1^* + \vec{J}_2^* = 0, \quad (5.33)$$

Сонымен бірге, барлық компоненттердің салыстырмалы концентрациясының қосындысының бірге тең болатындығы анық, демек

$$\sum_{i=1}^n c_i = 1,$$

сондықтан

$$c_1 + c_2 = 1, \text{ яғни } \text{grad}c_1 = -\text{grad}c_2 \quad (5.34)$$

Соңғы (5.31)- (5.34) өрнектерін пайдаланып, \mathbf{u}_0 конвективтік жылдамдықты анықтаймыз:

$$\vec{u}_0 = (D_1 - D_2) \text{grad}c_1 = -(D_1 - D_2) \text{grad}c_2. \quad (5.35)$$

(5.34)-ті (5.31) енгізіп және (5.35)-ті ескеріп, ағын өрнегін түрлендіріп, осының нәтижесінде мынаны аламыз:

$$\vec{J}_1^* = -D_1 \text{grad}c_1 + c_1 (D_1 - D_2) \text{grad}c_1 = -(c_2 D_1 + c_1 D_2) \text{grad}c_1. \quad (5.36)$$

Осы соңғы (5.36) теңдеудің оң жағындағы $\text{grad}c_1$ концентрация градиенті алдындағы қосындыны D_{12} деп белгілейміз, демек

$$c_2 D_1 + c_1 D_2 = D_{12}, \quad (5.37)$$

мұндағы D_{12} – өзара диффузия коэффициенті деп аталады.

Онда бірінші газдың толық диффузиялық ағыны келесі түрде анықталады:

$$\vec{J}_1^* = -D_{12} \text{grad} c_1. \quad (5.38)$$

Енді осындай түрлендірулерді екінші газ үшін жүргізсек, онда оның \vec{J}_2^* толық диффузиялық ағыны үшін мына өрнекке келеміз:

$$\vec{J}_2^* = -D_2 \text{grad} c_2 + c_2 (D_1 - D_2) \text{grad} c_2 = -(c_1 D_2 + c_2 D_1) \text{grad} c_2. \quad (5.39)$$

Осы соңғы (5.39) теңдеудің оң жағындағы $\text{grad} c_2$ концентрация градиенті алдындағы қосындыны D_{21} деп белгілейміз, демек

$$c_2 D_1 + c_1 D_2 = D_{21}, \quad (5.40)$$

(5.37) және (5.40) екі өрнекті салыстырсақ, онда бұл коэффициенттер тең болатыны айқын:

$$D_{12} = D_{21}, \quad (5.41)$$

яғни газдардың бинарлық қоспасы бір ғана диффузия коэффициентімен суреттеледі, оны *өзара диффузия коэффициенті* деп атайды. Өзара диффузия коэффициенттерінің бірдей болуы, диффузияның негізгі заңдарының тұжырымдамалары екі компонентке қатысты симметриялы екендігін көрсетеді және Онзагер өзара ара қатыстарына сайма сай келеді. (5.37), (5.40) өрнектеріндегі өзара диффузия коэффициенттері Мейер формуласындағы коэффициенттермен дәл келеді.

Бірөлшемді есептерде, дербес жағдайда, (кеңістіктік координатасы x), жоғарыдағы қатыстардан төмендегіні жазуға болады:

$$\vec{J}'_i = -D_{12} \frac{\partial c_i}{\partial x}, \quad (i=1,2) \quad (5.42)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{12} \frac{\partial c_i}{\partial x} \right), \quad (i=1,2) \quad (5.43)$$

Егер өзара диффузия коэффициенті D_{12} концентрациядан тәуелсіз болса, сондықтан кеңістіктік координатасынан тәуелсіз, онда (5.43) мына түрде жазылады:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{12} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}. \quad (i=1,2) \quad (5.44)$$

(5.42) және (5.44) теңдеулер бірінші және екінші Фик заңдарының тарихи түрі (1855 ж.) болады.

5.4 Изотермдік емес процестер

5.4.1 Жалпы қағидалар

Бірнеше компоненттерден тұратын изотермдік емес жүйеде (газ қоспасында), тәжірибе мәліметтерінен белгілі, температура градиенті болғанда, зат тасымалдауы байқалады. Ал бұл тасымалдау бастапқы кезде концентрация бойынша біртекті қоспада, компоненттердің «бөлінуіне», яғни жеке заттардың кеңістікте концентрациясының біркелкі емес үлестіруін тудырады. Бұл тасымалдау құбылысы *термодиффузия* немесе сұйықтарда *Соре эффектісі* деп аталады.

Термодиффузия сұйық орталарда 1856 жылы Людвиг ашқан, оны мұқият зерттеген химик Ш.Соре. Бұл эффект 1917 жылы газдарда ашылған. Термодиффузияның теориялық зерттеуіне үлес қосқан С.Чепмен және Д.Энског, олар газдардың кинетикалық теориясын зерттеулерінде қолданған. Термодиффузия *айқасқан* (айқас) процестер қатарына жатады.

Бұған кері құбылыс бар, ол концентрация градиенті болғанда, жылу ағынның туындауын, яғни концентрация градиенті есебінен жылудың тасымалдауын байқатады. Бұл құбылысты газдарда 1872 жылы Дюфур ашқан, оны диффузиялық термоэффект немесе Дюфур эффекті деп атайды. Бұл эффектті 1942-1949 ж.ж. мұқият зерттеген Клузиус және Вальдман.

Егер газ қоспасы орналасқан жабық ыдыста қысым айырымы ұсталса, онда жүйеде бародиффузиямен қатар, қысым айырымы салдарынан *термоэффект* құбылысы байқалуы мүмкін, яғни қысым градиенті есебінен жылу тасымалдауы туындайды.

Сонымен, егер көпкомпонентті біртекті жүйеде концентрация, қысым және температура градиенттері болса, онда келесі тасымалдау құбылыстары пайда болады:

- 1 *диффузия* – концентрация градиенті себебінен заттың тасымалдауы, әдеттегі (өзіне меншікті) диффузиялық процесс;
- 2 *бародиффузия* – қысым себепші болатын процесс, демек қысым градиенті есебінен заттың тасымалдауы;
- 3 *термодиффузия (эффект Соре)* – температура градиенті есебінен заттың тасымалдауы;
- 4 *жылуөткізгіштік* – температура градиенті себебінен жылудың тасымалдауы;
- 5 *термоэффект* немесе *термодиффузиялық бароэффект* - қысым градиенті есебінен жылудың тасымалдауы;
- 6 *диффузиялық термоэффект (эффект Дюфура)* – концентрация градиентінің бар болуы жылу ағынын тудырады.

5.4.2 Термодиффузия (Соре эффекті)

Тұтқырлық құбылыстарын елемейтін, бинарлық газ қоспасын қарастырумен шектелетін. Изотропты химиялық реакциялар өтпейтін жүйеге сыртқы күштер әсер етпейді деп болжаймыз. Бұл жағдайларда жүйеде қысым тұрақты және жүйе жабық ыдыста орналасқандықтан механикалық тепе-теңдік жеткілікті тез қалыптасады. (3.77) өрнекке сәйкес мұндай жүйе үшін энтропия өндірісінің түрі мына түрде жазылады:

$$\sigma = \vec{J}_q \text{grad} \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{i=1}^n \vec{J}'_i \text{grad} \frac{\mu_i}{T}. \quad (5.45)$$

(5.23) - (5.25) өрнектерін пайдаланып, энтропия өндірісінің (5.45) өрнегіндегі \vec{J}'_n және $\text{grad} \mu_n$ шамаларды ауыстыруға болады. Сонда тек қана тәуелсіз ағындар және тәуелсіз термодинамикалық күштер қалатын формула табылады:

$$\sigma = \sum_{i=1}^{n-1} \vec{J}'_i X_i, \quad (5.46)$$

мұндағы \vec{J}'_n - қысым мен концентрация тұрақты кезіндегі изотермдік емес бинарлық газ қоспасындағы байқалатын диффузиялық ағын, сонымен бірге термодинамикалық күштер келесі қатыстар арқылы табылады:

$$X_q = -\frac{\text{grad} T}{T^2}, \quad (5.47)$$

$$X_i = X_m = -\text{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right). \quad (5.48)$$

Онда диффузиялық ағын тығыздығын анықтайтын феноменологиялық теңдеуі температура градиенттері арқылы былай жазылады:

$$\vec{J}'_i = -L_{ii} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_i}{\partial T} - \frac{\mu_i}{T^2} \right) \text{grad} T - L_{iq} \frac{1}{T^2} \text{grad} T = \frac{L_{ii}}{T^2} h_i \text{grad} T - \frac{L_{iq}}{T^2} \text{grad} T, \quad (5.49)$$

мұндағы

$$h_i = \mu_i - T \frac{\partial \mu_i}{\partial T} - i \text{ компоненттің меншікті энтальпиясы}. \quad (5.50)$$

(5.49) формуласындағы L_{ii} феноменологиялық коэффициенттер әдеттегі «таза» диффузия құбылысын, ал L_{iq} айқас Соре эффектiсiң, яғни температура градиентi есебiнен масса тасымалдауын анықтайды.

Идеал i газдың химиялық потенциалы

$$\mu_i = kT \ln c_i$$

болғандықтан, диффузиялық ағын үшін (4.14) сызықтық теңдеу мына түрде жазылады:

$$\vec{J}'_i = -\frac{1}{T} L_{ii} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \text{grad} c_i = -\frac{kL_{ii}}{c_i} \text{grad} c_i. \quad (5.51)$$

Өзiмiз бiлетiндей, (5.42) Фик заңына сәйкес бұл ағын

$$\vec{J}'_i = -D_i^* \text{grad} c_i \quad (i=1, 2) \quad (5.52)$$

өрнегiмен анықталады. Осыдан (5.51)-дi (5.52)-мен салыстырып, газдардың өзiндiк диффузия коэффициентi үшін мынадай өрнекке келемiз:

$$D_i^* = \frac{kL_{ii}}{c_i}. \quad (5.53)$$

Нақты газда i заттың қасиеттерiнiң идеалдықтан ауытқуын сипаттайтын γ_i активтік коэффициенттерi арқылы химиялық потенциал мына түрде анықталады:

$$\mu_i = kT \ln c_i \gamma_i.$$

Онда диффузиялық ағын былай анықталуы тиiс:

$$\vec{J}'_i = -\frac{kL_{ii}}{c_i} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right) \text{grad} c_i, \quad (i=1, 2) \quad (5.54)$$

мұндайы $g_{ii} = \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right)$ - термодинамикалық көбейткiш деп аталады. (5.54)-тi (5.52)-мен салыстырып, парциалдық диффузия коэффициентi

$$D_i = D_i^* g_{ii} \quad (5.55)$$

екендігін көреміз.

Жоғарыдағы (5.50), (5.53) және $\vec{J}'_i = \rho_i (\vec{u}_i - \vec{u}_0) = \rho c_i (\vec{u}_i - \vec{u}_0)$ ескеріп, (5.49)-ды түрлендіріп, диффузиялық ағыны үшін мынадай өрнекке келеміз:

$$\vec{J}'_i = \rho c_i \frac{D_i^*}{kT^2} (h_i - u_i^*) \text{grad} T, \quad (5.56)$$

мұндағы $u_i^* = L_{iq} / L_{ii}$; ал $(h_i - u_i^*)$ – массаның тасымалдау энергиясы деп аталады.

Диффузиялық ағын өрнегінде L_{iq} кіретін мүше газ қоспасында айкас эффектінің болуын, ал қарастырып отырған процесте Соре эффекті немесе термодиффузия байқалатынын белгілейді және бұл эффект

$$D_i^T = D_i^* \left(\frac{h_i - u_i^*}{kT} \right), \quad (5.57)$$

шамамен сипатталады, оны *термодиффузия коэффициенті* деп атайды.

Сонымен біз энтропияның өндірісі (5.45) өрнегінде тек қана изотермдік емес процестегі диффузиялық ағынмен байланысты екінші мүшені қарастырдық. Енді жылу тасымалдауымен байланысты осы теңдеудің бірінші мүшесін талдайық.

5.4.3 Дюфур эффекті

Жылу ағыны үшін (4.14) сызықты қатыстың түрі былай жазылады:

$$\vec{J}_q = L_{qq} X_q + L_{qm} X_m, \quad (5.58)$$

Бұл өрнектен температура градиенті болмаса да, газ қоспасында жылу ағыны болатыны көрінеді, ол:

$$\vec{J}_q = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^2 L_{qm} \text{grad} \mu_i. \quad (i = 1, 2 \text{ немесе } i = q, m) \quad (5.59)$$

Осы өрнекті былай түрлендірейік:

$$\vec{J}_q = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^2 L_{qm} \frac{L_{mm}}{L_{mm}} \text{grad} \mu_i = -\rho \sum_{i=1}^2 D_i^* g_{ii} \frac{L_{qi}}{L_{ii}} \text{grad} c_i. \quad (5.60)$$

Онзагердің өзара ара қатыстарына сәйкес (5.49) және (5.60) теңдеулердегі феноменологиялық коэффициенттер өзара тең, яғни

$$L_{mq} = L_{qm} \text{ немесе } L_{1q} = L_{q2}, \quad (5.61)$$

сонымен бірге

$$L_{qq} \geq 0, L_{11} \geq 0, L_{qq}L_{11} - \frac{1}{4}(L_{1q} + L_{q1})^2 = L_{qq}L_{11} - (L_{1q})^2 \geq 0. \quad (5.62)$$

Сондықтан,

$$\vec{J}_q = -\rho \sum_{i=1}^2 D_i^* g_{ii} u_i^* \text{grad} c_i. \quad (5.63)$$

Мұндағы $u_i^* = L_{iq}/L_{ii}$, g_{ii} - бұрынғыдай анықталған.

(5.63) формуласындағы концентрация градиенті алдындағы шама

$$D'' = D_i^* g_{ii} u_i^* \quad (5.64)$$

деп белгіленеді және *Дюфур коэффициенті*, ал *айқас* құбылыстың өзін – *Дюфур эффектi* деп атайды, онда концентрация градиентінің бар болуы жылу ағынын тудырады.

Сөйтіп, келтірген талдаудан, тіпті $\text{grad}T \neq 0, \text{grad}c_i = 0$ кезінде, концентрация градиенті болмаса да, масса ағыны болатыны және энтропияның өндірісі оң таңбалы екені, ал керісінше $\text{grad}T = 0, \text{grad}c_i \neq 0$ жылу ағыны байқалатынын көреміз.

5.5 Электрөткізгіштік. Термoeлектрлік құбылыстар

5.5.1 Негізгі қағидалар

Электр өрісімен қатар температура айырымы бар металл немесе қандай болса да өткізгішті қарастырайық, бірақ қысым мен компоненттер концентрациясының градиенттері жоқ және орта изотропты. Тек электрстатикалық өрісі әсер етеді. Онда өткізгіш көлемінің әр бөлігінде келесі қайтымсыз процестер өтуі мүмкін:

1 электрөткізгіштік – электр потенциалдары айырымы себебінен электр тогының өтуі;

- 2 жылуөткізгіштік – температура айырымы себебінен жылу (энергия ағыны) тасымалдауы;
- 3 термоэлектрлік айқас эффект - температура айырымы себебінен электр тогының өтуі;
- 4 термоэлектрлікке тиісті кері эффект – электр потенциалы есебінен жылудың тасымалдауы.

Соңғы екі құбылыс *айқас* құбылыстарға жатады және *термоэлектрлік құбылыстар* деп аталады.

5.5.2 Үйектелмеген (поляризацияланбаған) жүйелердегі энтропия балансының теңдеуі

Зарядталған және зарядталмаған бөлшектерден құралатын n- компонентті үйектелмеген жүйені химиялық реакциялар, тұтқыр ағыс пен магнит өрісі болмаған жағдайда қарастырайық. Онда бөлшектердің \vec{J}'_k диффузиялық ағыны келесі түрде жазылады:

$$\vec{J}'_k = -L_{kk} \left[\text{grad} \left(\frac{\mu_k}{T} \right) - \frac{\vec{F}_k}{T} \right], \quad (5.65)$$

мұндағы \vec{F}_k - k-бөлшекке әсер ететін сыртқы күш, μ_k - k-компоненттің химиялық потенциалы, L_{kk} - диффузия коэффициентімен байланысты феноменологиялық коэффициент, T – температура. Жалпы алғанда жүйе электрлік бейтарап, яғни онда ішкі электр өрісі жоқ, оған сыртқы электр өрісі әсер етеді

$$\vec{E}_k = -\text{grad} \varphi_k, \vec{F}_k = z_k \vec{E}_k, \quad (5.66)$$

мұндағы \vec{E}_k - электр өрісінің кернеулігі, z_k – k-компоненттің меншікті заряды, φ_k - электростатикалық потенциал.

Үшінші бөлімде дамытылған принциптерге сәйкес, энтропия балансының теңдеуін мұнда да Гиббс қатысынан табуға болады. Энтропия ағыны әдеттегі формула арқылы есептеледі:

$$\vec{J}'_s = \frac{1}{T} \left(\vec{J}_q - \sum_{k=1}^n \mu_k \vec{J}'_k \right), \quad (5.67)$$

ал энтропияның өндірісі мынаған тең екендігі айқын:

$$\sigma_s = \vec{J}_q \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{k=1}^n \vec{J}'_k \left\{ \operatorname{grad} \left(\frac{\mu_k}{T} \right) - z_k \vec{E}_k \right\}. \quad (5.68)$$

Бұл (5.68) өрнекті электрөткізгіштікке байланысты қайтымсыз процестерді талқылауда пайдалануға болады. Егер (5.66) ескерілсе, онда (5.68) –ші өрнектің оң жағындағы екінші мүшенің жақшадағы қатысын $T = \text{const}$ болса, былай жазамыз:

$$\left\{ \operatorname{grad} \mu_k + z_k \operatorname{grad} \varphi_k \right\} = \operatorname{grad} (\mu_k + z_k \varphi_k) = \operatorname{grad} \tilde{\mu}_k, \quad (5.69)$$

$$\text{мұндағы } \tilde{\mu}_k = \mu_k + z_k \varphi_k, \quad (5.70)$$

бұны k -компоненттің электрхимиялық потенциалы дейді.

(5.70) анықтамасы бойынша электрхимиялық потенциал екі қосылғыштың, атап айтқанда, жақын әрекеттесулерін ескеретін химиялық потенциалдың және макроскопты скалярлық φ_k электр потенциалының, алыстан әрекеттесулерін қамтамасыз ететін электромагниттік әсерлердің қосындысы.

Айталық, жүйе механикалық тепе-теңдік күйде болады. Пригожин теоремасын қолданып, кез келген санақ жүйесінің \mathbf{u}^a жылдамдығына ауысуға болады, сондай-ақ, санақ жүйесін n -компоненттің \mathbf{u}_n жылдамдығымен байланыстыруға болады. Мысалы, металл өткізгішті *бинарлық жүйе* деп есептесек, оның бір компоненті – еркін электрондар, ал екіншісі – оң таңбалы иондар торы. $\mathbf{u}^a = \mathbf{u}_n = \mathbf{0}$ болатын санақ жүйесін таңдап алайық. Онда ағындар мына түрде жазылады:

$$\vec{J}_k^a \equiv \vec{J}_k^r = \rho_k \vec{u}_k, \quad (k=1, 2, \dots, n-1), \quad (5.71)$$

$$\vec{J}_n^a = 0.$$

Мұндағы \vec{J}_k^r - металлдағы иондардың оң таңбалы тор ағыны.

Энтропияның өндірісі бұл жағдайда былай жазылады:

$$T\sigma = -\vec{J}_{s, \text{молы}} \operatorname{grad} T - \sum_{i=1}^{n-1} \vec{J}_i^r \left(\operatorname{grad} \mu_i - z_i \vec{E}_i \right), \quad (5.72)$$

$$\text{мұндағы } \vec{J}_{s, \text{молы}} = \vec{J}'_s + \rho s \vec{u}_0 \quad (5.73)$$

конвективтік $\rho s \vec{u}_0$ енетін толық энтропия ағыны.

Бинарлық жүйе ретінде қарастыратын металдық өткізгіште ағындар иондардың оң таңбалы торына қатысты анықталғандықтан, (5.72) өрнек мына түрде жазылады:

$$T\sigma = -\vec{J}_{s.толы} \text{grad}T - \sum_{k=1}^{n-1} \vec{J}_k^r (\text{grad}\mu_k - z_k \vec{E}_k). \quad (5.74)$$

Электр тогының I толық тығыздығын \mathbf{u}_k компоненттер жылдамдығы мына формуламенанықталады:

$$\vec{I} = \sum_{k=1}^n \rho_k z_k \vec{u}_k = \rho e \vec{u}_0 + \sum_{k=1}^n z_k \vec{J}_k', \quad (5.75)$$

мұндағы \vec{J}_k' - зарядтардың диффузиялық ағыны, ол мына түрде $\vec{J}_k' = \rho z_k (\vec{u}_k - \vec{u}_0)$ пайдаланған. Толық меншікті заряд z тең:

$$z = \frac{1}{\rho} \sum_{k=1}^n \rho_k z_k = \sum_{k=1}^n c_k z_k. \quad (5.76)$$

(5.75) теңдеуде екінші мүше әр түрлі компоненттердің зарядтарының салыстырмалы қозғалысымен байланысты, сондықтан ол анықтама бойынша электр тогы болады, оны i деп белгілейміз. Бұл жағдайда электр тогының толық тығыздығы былай анықталады :

$$I = \rho e \vec{u}_0 + i, \quad (5.77)$$

мұндағы $\rho e \vec{u}_0$ - электр тогы e электрондардың (зарядтың) конвективтік тасымалдауымен байланысты, ал i – өткізгіштік тогы.

Зарядтың сақталу заңын келесі түрде жазамыз:

$$\rho \frac{dz}{dt} = -\text{div}i. \quad (5.78)$$

Қарастырылған жағдайда толық электр тогы (5.75) өрнекке сәйкес

$$\vec{I} = z_e \vec{J}_e^r \quad (5.79)$$

болғандықтан, онда электр өрісінде орналасқан жүйенің энтропия өндірісі үшін келесі өрнек жазылады:

$$T\sigma = -\vec{J}_{s.толы} gradT - I \left\{ grad \frac{\mu_e}{z_e} - \vec{E} \right\}. \quad (5.80)$$

Индекс е электрондарға қатысты шамаларды белгілейді.

5.5.3 Электрлік кедергі. Ом заңы

Электрөткізгіштік қабілеті бар изотермдік жүйені ($gradT = 0$) қарастырайық. Онда (5.80) өрнекке сәйкес жүйедегі энтропияның өндірісі былай анықталады:

$$T\sigma = -I \left\{ grad \left(\frac{\mu_e}{z_e} \right) - \vec{E} \right\}. \quad (5.81)$$

Онда (4.14) анықтама бойынша феноменологиялық теңдеудің түрі мынадай болады:

$$\vec{E} - grad \left(\frac{\mu_e}{z_e} \right) = R \cdot \vec{I}. \quad (5.82)$$

$$\left(\sigma = \sum J_i X_i, \quad J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \right)$$

Мұндағы R – өткізгіштің электрлік кедергісі, жалпы жағдайда кедергі тензоры, егер изотроптық сұйықта (газда) немесе кристаллда сыртқы магнит өрісі болмаса, онда бұл тензор скаляр болады. (5.82) түрі тәжірибе жүзінде тағайындалған Ом заңын өрнектейді. Егер $grad\mu_k = 0$ болса, онда бұл жағдайда

$$\vec{E} = R\vec{I}. \quad (5.83)$$

Ескерту. Жалпы физика курсында ток тығыздығының векторы \vec{j} деп белгіленеді, ол электр өрісінің макроскоптық \vec{E} кернеулігімен мынадай байланыста: $\vec{j} = \Lambda \vec{E} = \frac{1}{\rho} \vec{E}$, мұндағы Λ – электр өткізгіштің коэффициенті, ρ – өткізгіштің меншікті электрлік кедергісі. Бұл шама біртекті цилиндр тәрізді өткізгіш үшін $R = \rho \frac{l}{S}$, мұндағы l - өткізгіштің ұзындығы, S - оның көлденең қимасының ауданы. Егер $l=1$ және $S=1$ болса, онда R сан жағынан ρ – ға тең болады, демек $R = \rho$, олай болса Ом заңын (5.83) түрінде жазуға болады.

5.5.4 Термоэлектрлік құбылыстар

Жоғарыда айтылғандай, біз металдық өткізгіш мысалы негізінде, сыртқы магнит өрісі әсер етпейтін изотропты жүйені қарастырамыз, онда өткізгіштегі электрондар және оң таңбалы иондардың кристалл торы бинарлық жүйе деп есептеледі. Ағындардың феноменологиялық теңдеулерінің толық жүйесі былай жазылады:

$$\vec{J}_k = \sum_j L_{kj} \vec{X}_j . \quad (5.84)$$

Энтропия өндірісінің (5.80) теңдеуіне сәйкес ағындардың феноменологиялық теңдеулерін келесі түрге келтірейік:

$$\vec{J}_{s,толы} = -L_{11} gradT - L_{12} \left\{ grad \left(\frac{\mu_e}{z_e} \right) - \vec{E} \right\} \quad (5.85)$$

$$\vec{I} = -L_{21} gradT - L_{22} \left\{ grad \left(\frac{\mu_e}{z_e} \right) - \vec{E} \right\} \quad (5.86)$$

Осы соңғы өрнектерден электр тогын тудыратын *себептер* температура мен химиялық потенциалдың градиенттері және олармен қатар, электр өрісі болуы мүмкін екенін байқаймыз. Бұл теңдеулер электр тогымен байланысты векторлық құбылыстарды және тиісті *айқас* құбылыстарды суреттейді, өйткені олардың құрамында L_{12} , L_{21} өзара феноменологиялық коэффициенттер пайда болды. Онзагердің өзара ара қатыстары орындалатын болса, онда

$$L_{12} = L_{21} . \quad (5.87)$$

Қатты өткізгіштердің электрөткізгіштігі Ом заңына бағынатыны тәжірибеден белгілі, сондықтан (5.85), (5.86) теңдеулерін келесі түрде жазуға болады:

$$\vec{J}_{s,толы} = -\frac{\lambda}{T} gradT + \frac{\pi}{T} \vec{I} , \quad (5.88)$$

$$\left(\vec{E} - grad \frac{\mu_e}{z_e} \right) = -\eta gradT + R \vec{I} . \quad (5.89)$$

Мұндағы λ - электр өрісі жоқ кезіндегі, яғни нөлдік электр өрісіндегі жылуөткізгіштік, R - ортаның изотермдік электрлік кедергісі, η -

дифференциалдық электрқозғаушы күш (қысқаша э. қ. к.), ол термопараның термоэлектрлік қозғаушы күшімен (қысқаша термо--э.қ.к.) байланысты. $\frac{\pi}{T}$ - коэффициент кейінірек қарастыратын Пельтье эффектісімен байланысты, бұл шама тұрақты температурада электр тогы бірлігінің тасымалдайтын энтропиясы. Аталған (5.88), (5.89)-дағы феноменологиялық коэффициенттер тікелей экспериментте өлшенетін шамалармен байланысты.

Онзагердің өзара (5.87) ара қатыстары салдарынан тағы да байқайтынымыз

$$T\eta = -\pi \quad (5.90)$$

олатындығы. Бұны (5.85) және (5.86)-ны $\vec{J}_{s,толы}$ пен $\left\{ grad\left(\frac{\mu_e}{z_e}\right) - \vec{E} \right\}$ қатысты шешіп, көрсетуге болады. (5.88) бен (5.89) салыстырып, (5.85) және (5.86) өрнектердегі коэффициенттер мен λ , R , η және π ((5.88), (5.89)-формулар) арасындағы байланысты пайдаланып, (5.87) –ні қолданып, осы (5.90)-шы теңдікті аламыз.

Электр тогы тығыздығын былай жазуға болады:

$$\vec{I} = -\frac{1}{R} (grad\mu_e - \vec{E}) + \frac{\eta}{R} gradT \quad (5.91)$$

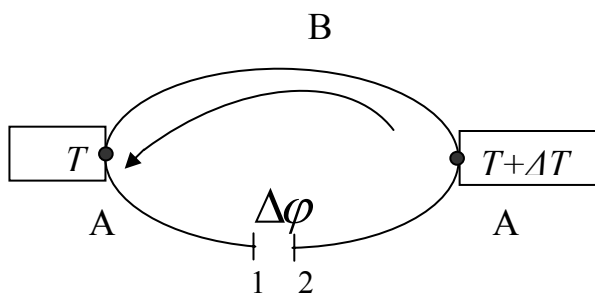
немесе (5.66) ескерілсе, төмендегідей түрге келтіреміз:

$$\vec{I} = -\frac{1}{R} (grad\mu_e + grad\phi) + \frac{\eta}{R} gradT. \quad (5.92)$$

Мысалдар

5.5.4.1 Термопара. Термоэлектрлік қозғаушы күші (термо--э.қ.к.)

Тұйық тізбек құрайтын әр текті А және В екі металдың дәнекерленген түйіндері екі түрлі температурада ұсталған жағдайда, осы тізбекте ток жүретін процесті Зеебек құбылысы деп атайды. Бұл құбылысты 1821 ж. Зеебек ашқан (5.1 сурет). Мұндай өткізгіш қосағын *термопара* деп атайды. 5.1 суреттегі термопараны қарастырайық.



Сур.5.1 Термопара

Оның дәнекерлерінің біреуі T температурада, ал екіншісі $(T + \Delta T)$ температурада болсын. A өткізгішке астарлары 1 және 2 конденсатор қосылған және астарларының температуралары бастапқы кезде бірдей делік. Тізбек ажыратылған, электр тогы жоқ, яғни $I=0$.

Егер дәнекерленген түйіндері әр түрлі температурда болса, яғни біреуі қыздырылып, екіншісі суытылса, онда АВА тізбек бойымен, 5.1 суретте жебемен көрсетілген бағытта, температура айырымы ΔT болғандықтан, ток жүреді. Ток көзі болмағанның өзінде стационарлық күйде конденсатордың 1 және 2 астарлар арасында $\Delta\phi$ потенциалдар айырымы пайда болады. Бұл $\Delta\phi$ потенциалдар айырымы электр курсынан белгілі формуламен анықталады:

$$\Delta\phi = \phi_1 - \phi_2 = -\int_1^2 \text{grad}\phi \cdot d\vec{l} = \int_1^2 \vec{E}d\vec{l} \quad (5.93)$$

Бұл түрлендіруде (5.66) өрнегі қолданған. Конденсатор астарларын қосатын металл өткізгіштердің ішінде өтетін l жолының бойымен интегралдап, электр өрісі кернеулігін \vec{E} (5.89) немесе (5.91) өрнектен алып, (5.93)-ке қойып және $I=0$ шартты ескеріп, $\Delta\phi$ үшін өрнекті былай жазамыз:

$$\Delta\phi = \int_1^2 \text{grad}\left(\frac{\mu_e}{z_e}\right)d\vec{l} - \int_1^2 \eta \text{grad}T d\vec{l} \quad (5.94)$$

Бұл өрнектегі бірінші интеграл нөлге тең:

$$\int_1^2 \text{grad}\left(\frac{\mu_e}{z_e}\right)d\vec{l} = 0,$$

Өйткені, электрондардың химиялық потенциалы $\mu_e = \mu_e(T, p, c_e)$ температура, қысым және концентрация функциясы, ал $T = const$. Жүйе электрнейтралды ($z=0$), механикалық тепе-теңдікте, яғни қысым бүкіл жүйеде бірдей. Электрондар концентрациясы конденсатордың екі астарындағы $I=0$ болғанда, бір-біріне тең, демек $z_1 = z_2$. Сонымен конденсатордың екі астарындағы

химиялық потенциалдары бірдей, онда градиенттері де және бірінші интегралы да нөлге тең. Сонда қалатын:

$$\Delta\varphi = -\int_1^2 \eta \text{grad}T d\vec{l}, \quad (5.95)$$

яғни әр түрлі T , $T+\Delta T$ температурада орналасқан А және В дәнекерлер арасында потенциалдар айырымы байқалады. $\Delta\varphi$ үшін (5.95) өрнекке сәйкес интегралдау келесі нәтиже береді:

$$\Delta\varphi = -\int_1^2 \eta \text{grad}T d\vec{l} = (\eta_A - \eta_B)\Delta T = \eta\Delta T. \quad (5.96)$$

Мұндағы η - дифференциалдық термо-э.қ.к. немесе жай ғана термо-э.қ.к. деп аталады. Ол әр текті А және В металдар қасиеттеріне және тек дәнекерлерінің температура айырымына тәуелді. Бұл айқас құбылысы *Зеебек эффектісі* аталуымен белгілі. Әр металда η мәні әр түрлі, бірақ әрбір біртекті өткізгіш үшін оның мәнін бірінші жуықтауда тұрақты және температурадан тәуелсіз деп есептеуге болады, сондықтанмынаны шығарып аламыз:

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta T} = \eta_A - \eta_B$$

немесе

$$\eta = \frac{\Delta\varphi}{\Delta T}. \quad (5.97)$$

Бұл η шаманы *Зеебек коэффициенті* немесе *термо-э.қ.к. коэффициенті* деп те атайды. Жоғарыдағы қарастырудан, қатты өткізгіштерде термоэлектрлік құбылыстың байқалуының себепшісі жылулық және электрлік процестердің арасындағы өзара байланыстың болғаны.

5.5.4.2 Пельтье құбылысы

Термоэлектрлік құбылыстарына жататын келесі айқас эффекті қарастырайық, ол *Пельтье жылуы* деп аталады. Тұрақты температурада әр текті А және В екі әр түрлі дәнекерленген (контактіндегі) өткізгіштердің тізбегі арқылы электр тогы өткенде, дәнекердің бірінен *жылу бөліну*, ал екіншісінде - *жылу сіңіру* процесін Пельтье эффекті деп атайды. Сөйтіп, Пельтье эффекті Зеебек эффектіне кері құбылыс болады.

Энтропияның өндірісінің балансы бұл жағдайда былай жазылады:

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} \vec{J}'_s - \frac{\vec{J}_{s, \text{молы}} \operatorname{grad} T}{T} - \frac{\vec{I} \left\{ \operatorname{grad} \left(\frac{\mu_e}{z_e} \right) - \vec{E} \right\}}{T} \quad (5.98)$$

немесе

$$\vec{J}_{s, \text{молы}} = \vec{J}'_s + \rho s \vec{u}_0$$

өрнекті ескерсек:

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}_{s, \text{молы}} - \frac{\vec{J}_{s, \text{молы}} \operatorname{grad} T}{T} - \frac{\vec{I} \left\{ \operatorname{grad} \frac{\mu_e}{z_e} - \vec{E} \right\}}{T}. \quad (5.99)$$

Бұл (5.99) өрнекті (5.88), (5.89) феноменологиялық теңдеулерді және Онзагердэн (5.87) өзара ара қатыстарын пайдаланып, келесі түрге келтіреміз:

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} = \frac{\operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T)}{T} - \operatorname{div} \frac{\pi I}{T} + \frac{RI^2}{T}. \quad (5.100)$$

$$\left| \operatorname{div}(T \vec{J}_s) = T \operatorname{div} \vec{J}_s + \vec{J}_s \operatorname{grad} T, \quad \vec{J}_s = -\frac{\lambda}{T} \operatorname{grad} T + \frac{\pi}{T} \vec{I} \right|$$

(5.100) теңдеуде бірінші мүше жылуөткізгіштікпен байланысты энтропияның өзгерісі. Соңғы мүше – температураға бөлінген *Джоуль жылуы*, демек мұндағы

$$Q_{\text{Дж}} = RI^2. \quad (5.101)$$

Екінші қосылғыш Пельтье эффектімен байланысты.

(5.100) теңдеудің екінші мүшесін екі А және В дәнекерленген металдар мысалы негізінде қарастырамыз. V деп дәнекер (контакт) көлемін белгілейік, тап осы өткізгіштердің көлемінде олардың барлық қасиеттерінің үзіліссіз өзгерісі байқалады. Контакт арасындағы сымдар қималарын Ω_A және Ω_B деп белгілейік. Тұрақты температурада ($T = \text{const}$) электр тогы A өткізгіштен B өткізгішке қарай өтеді делік. Екі Ω_A және Ω_B қималар арасындағы уақыт бірлігінде энтропия өзгерісінің жылдамдығы (5.100) қатыс арқылы табылады:

$$T \frac{dS_v}{dt} = - \int_V \operatorname{div} \frac{\pi \vec{I}}{T} dV + \int_V \frac{RI^2}{T} dV . \quad (5.102)$$

Остроградский-Гаусс теоремасын қолданып, көлемдік интегралдардан беттік интегралдарға ауысайық:

$$T \frac{dS_v}{dt} = \pi_A \int_{\Omega_A} \vec{I} d\vec{\Omega}_A - \pi_B \int_{\Omega_B} \vec{I} d\vec{\Omega}_B + \int_V RJ^2 dV , \quad (5.103)$$

Мұндағы π_A, π_B - пропорционалдық коэффициенттері қималар арқылы өтетін ток және таза А және В металдарды сипаттайтын энтропия өзгерісі арасындағы.

$d\vec{\Omega}_A$ және $d\vec{\Omega}_B$ векторларының оң бағыттары ток бағытына сәйкес. Қималар $d\vec{\Omega}_A$ және $d\vec{\Omega}_B$ бірдей болса, ал $V \rightarrow 0$ болғанда, (5.103) өрнектегі соңғы интеграл нөлге айналады, бірақ контакт арқылы өтетін ток қалады, онда

$$T \frac{dS}{dt} = (\pi_A - \pi_B) \int_{\Omega} \vec{I} d\vec{\Omega} , \quad (5.104)$$

Мұндағы Ω - дәнекеленген (контакт) жеріндегі өткізгіш қимасының ауданы.

$\int_{\Omega} \vec{I} d\vec{\Omega}$ - дәнекерленген (контакт қимасынан) қимадан өтетін ток күші.

Осындай жүйеде тұрақты температура ұсталуы үшін, дәнекерленген нүктедегі энтропия өзгерісі жылу резервуарынан алынған энергияны компенсациялауы (орнын толтыруы) керек, осы Пельтье құбылысының себебі болады..

Пельтье жылуын π_{AB} деп белгілесек, ол былай анықталады:

$$\pi_{AB} = \frac{T \left(\frac{dS}{dt} \right)}{\int_{\Omega} \vec{J} d\vec{\Omega}} = \pi_A - \pi_B . \quad (5.105)$$

Онзагер қатысын $T\eta = -\pi$ пайдаланып, (5.105)-ті (5.97)-ші өрнекпен бірлестіріп түрлендірсек, термо-э.қ.к. және Пельтье жылуы арасындағы байланысты табамыз:

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta T} = \eta_A - \eta_B = \eta_{AB} = -\frac{\pi_{AB}}{T} . \quad (5.106)$$

Бұл соңғы өрнек *Томсон қатысы* деп аталады.

5.5.4.3 Томсон эффекті

Томсон эффекті үшінші термоэлектрлік құбылысы болады. Бұл эффектінде температура градиенті бар біртекті өткізгіштен электр тогы өткенде, джоуль жылуымен қатар қосымша жылу бөлінеді (немесе жұтылады). Бұл айқас эффектін болатынын энтропия балансының (5.100) теңдеуінен көруге болады. (5.100) теңдеудің оң жағындағы екінші мүшесін былай түрлендіреміз:

$$- \operatorname{div} \frac{\vec{\pi} \vec{I}}{T} = -\frac{1}{T} \operatorname{grad} \pi + \frac{\vec{\pi} \vec{I}}{T^2} \cdot \operatorname{grad} T, \quad (5.107)$$

Мұндағы электр тогының дивергенциясы нөлге тең, себебі электрлік бейтарапқа қатысты, $z=0$. Енді $\operatorname{grad} \pi$ мына түрде жазайық:

$$\operatorname{grad} \pi = (\operatorname{grad} \pi)_T + \frac{\partial \pi}{\partial T} \operatorname{grad} T,$$

осыны (5.107) өрнекке қойып, және тиісті түрлендірулер енгізіп, мынаны шығарып аламыз:

$$- \operatorname{div} \frac{\vec{\pi} \vec{I}}{T} = -\frac{\vec{I}}{T} (\operatorname{grad} \pi)_T - \left(\frac{\partial \pi}{\partial T} - \frac{\pi}{T} \right) \frac{\vec{I}}{T} \operatorname{grad} T. \quad (5.108)$$

Осыдан (5.108) өрнектің оң жағы екі қосылғышқа бөлінгенін көреміз. Тіпті температура градиенті жоқ та бірінші мүше жылу эффекті болатынын көрсетеді, дәл осы қосылғыш металдар дәнекерлерінде (контактінде) байқалатын Пельтье құбылысын талқылағанда қарастырылған.

Екінші қосылғыш электр тогы және температура градиенті қатарынан бірге болғандағы байқалатын жылу эффектімен байланысты, демек Томсон эффектімен. (5.108) –дің температура градиентінің алдындағы шама

$$\gamma = \frac{\pi}{T} - \frac{\partial \pi}{\partial T} = -\eta - \frac{\partial \pi}{\partial T} \quad (5.109)$$

Томсон коэффициенті деп аталады, γ деп белгіленеді, ол температура градиенті бар өткізгіштен электр тогы өткенде жылу эффектісін анықтайды.

Айта кетелік, тұрақты электр өрісіне қатысты келтірілген мысалдардың бәрінде біз Онзагер теориясына сүйеніп, талдадық. Сондықтан осы тарауда табылған қатыстардың барлығы Онзагер теориясының салдарлары. Әрі бұл

теория табылған қатыстарға енетін параметрлерді өзара байланыстыруға мүмкіндік береді.

Осы оқу құралында келтірілген мысалдар қайтымсыз процестердің күрделілігін байқатады, алайда тасымалдаудың эмпирикалық заңдарын пайдаланып Онзагер теориясында бұл мәселелердің кейбір шешімдерін табуға болады. Қарастырылған есептерді жалпы түрде шешу үшін 30-дан астам тәуелсіз кинетикалық коэффициенттерді енгізу қажеттігін айта кету керек. Және осы кинетикалық (феноменологиялық) коэффициенттер қайтымсыз процестер термодинамикасында анықталмайды. Феноменологиялық коэффициенттердің айқындалған өрнектері молекулалық-кинетикалық теорияда ғана табылады.

Айта кетейік, ағындар мен термодинамикалық күштер арасында сызықты қатыстар болуы, ол тек қана гипотеза (болжам). Онзагердің сызықты қатыстарының қолдануының нақты шекарасын қайтымсыз процестер термодинамикасы шеңберінде анықтау мүмкін емес. Алайда, диффузия және жылуөткізгіштік процестерінің эксперименттік зерттеулері сызықты қатыстардың дұрыстығын параметрлердің жеткілікті кең аймағында дәлеледейді. Химиялық реакциялар жылдамдығы, яғни реакцияға түсетін компоненттер концентрацияларының өзгеру жылдамдығы және химиялық ынтықтығы (термодинамикалық күш) арасындағы сызықтық қатыс химиялық реакциялар кезінде тек химиялық тепе-теңдікке жақын өте тар аймақта ғана анықталады.

Осыған байланысты ағындар мен күштердің сызықты қатыстарына негізделген қайтымсыз процестердің сызықты тепе-теңдіксіз термодинамикасы және сызықты емес қайтымсыз процестер термодинамикасы туралы айтуға болады, өйткені сызықты байланыстар туралы гипотеза тасымалдау процестерін тек жалпы түрде қарастыруға мүмкіндік береді.

Жүйенің күйінің барлық жергілікті (локалды) термодинамикалық айнымалылары эволюциясын анықтауға және феноменологиялық коэффициенттері арасындағы маңызды қатынастарды тағайындауға мүмкіндік туғызатын энтропия өндірісінің өрнегі, ағындар мен термодинамикалық күштер арасындағы сызықты қатыстар және Онзагердің өзара ара қатыстары. Қайтымсыз процестер термодинамикасы, тепе-теңдік термодинамикасы сияқты жан-жақты сипатқа ие теория, сондықтан белгілі шеңберде кез келген молекулалық жүйелерді, оның ішінде биологиялық, социологиялық жүйелерді талдауға қолдануға болады.

Тірі организм, немесе оның бөлігі, термодинамикалық көзқарасқа сәйкес, ішінде химиялық реакциялар, диффузия және т.б. әр түрлі қайтымсыз процестер өтетін ашық жүйе болады. Бұл қайтымсыз процестер энтропияның оң таңбалы өсімшесіне әкеледі, ал сыртқы ортаның әрекеті, таңбасы анықталмаған энтропия ағынын тудырады.

Үзіліссіз жүйелерде қайтымсыз процестерді қарастырғанда біз тек қана жалпы макроскоптық теорияны дамыта алатын қағидалармен шектелдік және

келтірілген мысалдар үшін немесе теорияны жақсы бейнелейтін, немесе тәжірибеде жақсы зерттелген ең қарапайым және белгілілерін қарастырдық.

Аралық аттестацияға (емтихан) дайындалу сұрақтары

- 1 Оқшауланған, жабық және ашық термодинамикалық жүйелер.
- 2 Тепе-теңдікті термодинамиканың заңдарының жалпылықтылығы.
- 3 Механикалық және термодинамикалық тепе-теңдік.
- 4 Қайтымды және қайтымсыз процестер.
- 5 Локалды квазитепе-теңдік шарты.
- 6 Кеңістік пен уақытты ірітүйірлі тегістеу
- 7 Сақталу заңының жалпы дифференциалдық және интегралдық түрі.
- 8 Толық массаның сақталу заңы.
- 9 Масса ағын тығыздығы масса центрінің жылдамдығы арқылы өрнектелуі.
- 10 Қоспадағы i – компонент үшін массаның сақталу заңы.
- 11 Импульстің сақталу заңы.
- 12 Толық энергияның құраушылары және сақталу заңы.
- 13 Термодинамиканың екінші заңының локалды тұжырымдамасы.
- 14 Гиббстің жалпылама теңдеуі..
- 15 Энтропияның баланс теңдеуі (жалпы түрі). Гиббстің жалпыланған теңдеуі.
- 16 Біркомпонентті химиялық реакциялар өтпейтін тепе-теңдіксіз жүйе үшін энтропияның баланс теңдеуі.
- 17 n - компонентті химиялық реакциялар өтпейтін тепе-теңдіксіз жүйе үшін энтропияның баланс теңдеуі.
- 18 Энтропияның ағыны өрнегін талдау.
- 19 Энтропияның өндірісі өрнегін талдау.
- 20 Тұрақты температурада V көлемдегі жабық жүйедегі энтропия өсімшесінің жылдамдығы.
- 21 Энтропия өндірісінің оң таңбалылығын дәлелдеу.
- 22 Қайтымсыз процестердегі термодинамикалық ағындар мен күштер.
- 23 Сызықтық заңдар.
- 24 Макроскоптық қайтымсыз процестер термодинамикасының негізгі формуласы
- 25 Онзагердің өзара ара қатыстары.
- 26 Кюридің симметрия принципі.
- 27 Энтропияның минимал өндірісі туралы теорема.
- 28 Механикалық тепе-теңдік. Пригожин теоремасы.
- 29 Онзагердің теориясын қолдану мысалы. Жылуөткізгіштік.
- 30 Онзагердің теориясын қолдану мысалы. Изотермдік диффузия.
- 31 Өзара изотермдік диффузия. Мейер теңдеуі.
- 32 Термодиффузия. (Соре эффекті).
- 33 Изотермдік емес процесс. Дюфур құбылысы.
- 34 Бародиффузия.
- 35 Электрөткізгіштік. Үйектелмеген (поляризацияланбаған) жүйелердегі энтропия балансының теңдеуі.
- 36 Электрлік кедергі. Ом заңы.

- 37 Термопара. Термоэлектрлік қозғаушы күші (термо--э.к.к.)
- 38 Пельтье құбылысы
- 39 Томсон эффекті

ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. – М.: Наука, 1964. – 455с.
- 2 Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. – М.: Мир, 1979. – 512 с.
- 3 Гуров К.П. Феноменологическая термодинамика необратимых процессов. – М.: Наука, 1978. – 128 с.
- 4 Молдабекова М.С. Термодинамика необратимых процессов: Учебное пособие.-Алматы: Қазақ университеті, 2004.-102 с.
- 5 Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций.- М.: Мир, 1973.- 344 с.
- 6 Пригожин И. От существующего к возникающему. Время и сложность в физических науках.- М.: Наука,1985.- 327 с.
- 7 Дьярмати И. Неравновесная термодинамика (теория поля и вариационные принципы).- М.: Мир, 1974.- 129 с.
- 8 Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. – М.: Мир, 1967.- 545 с.
- 9 Булатов Н.К., Лундин А.Б. Термодинамика необратимых физико-химических процессов. – М.: Химия, 1984.- 336с.
- 10 Базаров И.П. и др. Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. – М.: Изд-во МГУ, 1989. –240 с.
- 11 Базаров И.П. Термодинамика:Учебник для ун-тов по спец. «Физика».- М.:Высш.шк., 1991.-375 с.
- 12 Базаров И.П. Задачи по термодинамике и статистической физике: Учебное пособие.- М.: Высш.шк., 1997.- 351 с.
- 13 Журавлев В.А. Термодинамика необратимых процессов в задачах и решениях. – М.: Наука, 1979. – 136с.
- 14 Осипов А.И. Самоорганизация и хаос: (Очерк неравновесной термодинамики). – Знание, 1986. – 64 с. (Новое в жизни, науке и технике. Сер. «Физика»; № 7).
- 15 Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика: Учебное пособие.- Новосибирск: изд-во НГУ, 2001.- 608 с.
- 16 Аскарова А.С., Молдабекова М.С. Молекулалық физика: Оқулық.- Алматы: Қазақ университеті, 2006.- 246 б.
- 17 Молдабекова М.С. Феноменологическое описание диффузии в различных системах отсчета // Аэродинамика и тепломассоперенос // Сб.научн.тр.- Алма-Ата, 1992. – С.46-49.
- 18 Молдабекова М.С. К изучению некоторых вопросов термодинамики необратимых процессов // Вест.КазГУ. Сер.физ. – 1998. - -5. С.105-111.
- 19 Қазақша-орысша, орысша-қазақша терминологиялық сөздік. Физика және астрономия /ҚР Үкіметі жанындағы Мемлекеттік терминология комиссиясы бекіткен //Қ.Әбдіғаров, Қ.Бақтыбаев, Р.Башарұлы, С.Исатаев, М.М.Қадыкенов, Т.С.Қожанов, А.Қ.Құсайынов, М.С.Молдабекова, М.Ізбасаров.– Алматы: Рауан, 1999. – 296с.

ГЛОССАРИЙ

А

АВОГАДРО ТҰРАҚТЫСЫ немесе **АВОГАДРО САНЫ** - кез келген заттың бір молінде кәрілымдық элементтер саны $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ бірдей.

АШЫҚ ЖҮЙЕ - сыртқы ортамен энергия және затпен алмасады, информациямен де.

АҒЫН - берілген бет арқылы бірлік уақытта заттың қасиетінің тасымалдауын сипаттайды, бет елес, жалған (фиктивті) да түрінде болуы мүмкін.

АДИАБАТТЫҚ ПРОЦЕСС - қоршаған ортамен жылу алмасусыз өтеді.

Б

БАЛАНС ТЕНДЕУІ - қайсыбір қасиетінің кеңістіктік біртектілігі болатын жүйелер үшін сақталу заңдары.

БАРОДИФФУЗИЯ – қысым градиенті есебінен зат тасымалдауы.

Д

ДИФФУЗИЯ – қайтымсыз процесс, молекулалардың жылулық қозғалысы тудыратын; концентрация градиенті себебінен зат тасымалдауы, әдеттегі (өзіне меншікті) диффузиялық процесс.

ДИФФУЗИЯЛЫҚ ТЕРМОЭФФЕКТ – концентрация градиенті есебінен жылу тасымалдауы.

Е

ЕКІНШІ ТЕКТІ ФАЗАЛЫҚ АУЫСУ - ауысу нүктелерінде бірінші туындылары мен фазалар потенциалдары бірдей, ал екінші туындылары ақырлы шамаларға айырылады.

Ж

ЖАБЫҚ ЖҮЙЕ - сыртқы ортамен энергиямен алмасады, затпен алмаспайды,

ЖЫЛУ МӨЛШЕРІ - дененің температурасы өзгерсе (қызса немесе суыса) басқа денемен түйіскенде немесе сәулелену арқылы жылу алмасу кезінде берілген (немесе алынған) энергия мөлшері, бұл жағдайда энергияның өзгеруі жұмыс істелуімен байланысты болмайды.

ЖЫЛУСЫЙЫМДЫЛЫҚ - дененің температурасын бір кельвинге (1 К) өзгерту үшін, оған берілетін немесе одан алынатын жылу мөлшері, қыздыру немесе суыту шарттарына тәуелді, әр түрлі x процестерде бірдей емес, демек процестің функциясы.

ЖЫЛУСЫЙЫМДЫЛЫҚ МЕНШІКТІ - заттың бірлік массасына қатысты.

ЖЫЛУСЫЙЫМДЫЛЫҚ МОЛЬДІК - заттың бір моліне қатысты.

ЖЫЛУӨТКІЗГІШТІК – қайтымсыз процесс, молекулалардың жылулық қозғалысы тудыратын; температура градиенті себебінен жылу тасымалдауы.

ЖҮЙЕНІҢ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ТЕПЕ-ТЕНДІК КҮЙІ - барлық параметрлері, сыртқы жағдайлар өзгермей қалған кезде уақыт бойынша тұрақты болатын, белгілі мәндерін сақтайтын күйі.

ЖҮЙЕНІҢ СТАЦИОНАРЛЫҚ КҮЙІ - параметрлері уақыт бойынша өзгермейтін күйі.

И

ИДЕАЛ ГАЗ - газдың молекулалары материялық нүктелер деп есептеледі, молекулааралық күштер ескерілмейді, молекулалар уақытының басым көпшілігін еркін қозғалыста өткізеді, тек кейде бір-біріне немесе өзі орналасқан ыдыстың қабырғаларына серпімді соқтығысады.

ИНТЕНСИВТІК ПАРАМЕТЛЕР – қысым, температура, концентрация және т.б., жүйенің массасына тәуелсіз, тепе-теңдік күйдегі жүйенің біртекті бөліктерінде мәндері бірдей, демек аддитивтік қасиетке ие емес.

К

КҮЙ ПАРАМЕТРЛЕРІ - жүйе әрекеттерін макроскопты түрде бенелейтін сипаттамалар.

КОНЦЕНТРАЦИЯ - қоспаның бірлік массасындағы немесе бірлік көлеміндегі зат компоненттерінің мөлшері.

КҮЙ ФУНКЦИЯЛАРЫ - жүйенің бұрынғы өткен жайттарына тәуелсіз және тап осы кездегі күйін толық анықтайтын шамалар.

КАЛОРИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕР - S энтропия, U – ішкі энергия, $H=U+PV$ – энтальпия, $F=U-TS$ – еркін энергия, $G=F+PV$ немесе $G=H-TS$ – Гиббстің термодинамикалық потенциалы, $C_x(C_v, C_p, \dots)$ – жылусыйымдылық.

Қ

ҚАЙТЫМСЫЗДЫҚ КРИТЕРИЙІ – энтропия өсуі.

ҚЫСЫМ - S бетке әсер ететін күштің F_n нормаль құраушысының S -ке қатынасы, скалярлық шама, жүйенің тұтастай күйін сипаттайды, статистикалық физикада қысым бірлік ауданмен 1 секундта соқтығысатын микробөлшектердің импульсінің өзгерісіне тең шама.

Л

ЛОКАЛДЫҚ КВАЗИТЕПЕ-ТЕҢДІК ШАРТЫ - қарастыратын жүйенің макроскоптық күйінің өзгерісінің жылдамдығы, ондағы микроскоптық күйін анықтайтын кез келген элементар процестің жылдамдығынан едәуір кіші ғана тепе-теңдіксіз жүйелер локалды тепе-теңдікте бола алады.

ЛОКАЛДЫҚ МАКРОПАРАМЕТРЛЕР (латынның *localis* – жергілікті, осы орынның өзіне тән) - жүйенің қарастырып отырған бөлігіне және белгілі уақыт интервалына қатысты анықталады.

М

МАССАНЫҢ КОНВЕКТИВТІК АҒЫНЫ – тұтас жүйенің қозғалыс нәтижесінен туындаған масса (және т.б. қасиеттердің) тасымалдауы, қайтымсыз процесс.

МАССАНЫҢ АҒЫНЫ - берілген бет арқылы бірлік уақытта массаның тасымалдауы.

МЕНШІКТІ АҒЫН (ағынның беттік тығыздығы) - бірлік бетінен өтетін ағын.

МЕХАНИКАЛЫҚ ТЕПЕ-ТЕҢДІК–үдеу нөлге тең болатын күй, сонымен қатар ескерусіз аз жылдамдықтар градиенті де, сол себептен тұтқырлық қысым тензоры да (Π) аз.

Н

НАҚТЫ ГАЗ – қасиеттері молекулалардың әрекеттесуіне тәуелді.

О

ОҚШАУЛАНҒАН ЖҮЙЕ - сыртқы ортамен энергия және зат, осыған орай информациямен де алмаспайды.

П

ПАРЦИАЛ ҚЫСЫМЫ - қоспаға кіретін заттың қайсыбір компонентінің дел сол қоспадағыдай мөлшерде ыдыста жалғыз өзі қалған кездегі p қысымы. Газ қоспасының жалпы p қысымы қоспаның компоненттерінің парциал қысымдарының қосындысы болады.

ПЕЛЬТЪЕ ЭФФЕКТИ - тұрақты температурада әр текті екі әр түрлі дәнекерленген (контактіндегі) өткізгіштердің тізбегі арқылы электр тогы өткенде, дәнекердің бірінен жылу бөліну, ал екіншісінде - жылу сіңіру процесі..

Р

РЕЛАКСАЦИЯ - жүйенің тепе-теңдіксіз күйінен тепе-теңдік күйіне өту процесі.

РЕЛАКСАЦИЯ УАҚЫТЫ - жүйенің тепе-теңдік күйге оралу уақыты.

С

СИПАТТАМАЛЫҚ УАҚЫТ МАСШТАБЫ - қарастырылатын процесте жүйенің өзгеретін қасиеті байқалатын уақыт интервалы.

СТАЦИОНАРЛЫҚ КҮЙ - жүйенің параметрлері уақыт бойынша өзгермейді.

Т

ТЕМПЕРАТУРА - молекулалардың қозғалысының орташа кинетикалық энергиясына пропорционал шама, заттың жылылық қасиетін сипаттайды, аддитивтік шама емес; температураны өлшеу тәсілдері көне заманнан белгілі.

ТЕПЕ-ТЕҢДІК КҮЙІ – жүйенің барлық макропараметрлері (p , V , T , ρ және т.б.), сыртқы жағдайлар өзгермей қалған кезде жеткілікті уақыт бойы тұрақты болып қалатын белгілі мәндерін сақтайтын күйі; теп-теңдік шарттары жүйенің тек қана белгілі бөлігінде жүзеге асырылады.

ТЕПЕ-ТЕҢДІК ПРОЦЕСС - тепе-теңдік күйлердің үздіксіз тізбегінен құрылады, олай болса тек шектеусіз баяу өтетін процесс тепе-тең процесі болады.

ТЕПЕ-ТЕҢДІКСІЗ ЖҮЙЕНІҢ ЭВОЛЮЦИЯ КРИТЕРИЙІ- энтропияның жалпы өндірісімен байланысты.

ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ӘДІС – термодинамикалық тепе-теңдікті күйдегі жүйенің әр түрлі қасиеттерінің арасындағы байланысты және тепе-теңдікті күйді анықтайтын шарттарды тағайындайды, ол құбылысты ең жалпы түрде бейнелейді, бұл әдісте заттың құрылысы мен құбылыстың молекула-кинетикалық механизмі туралы моделдік көзқарастар қолданбайды.

ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ЖҮЙЕ - басқа денелермен және өзара энергия және (немесе) зат алмаса алатын бір немесе бірнеше денелер жиынтығы.

ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ПОТЕНЦИАЛДАР немесе СИПАТТАМАЛЫҚ ФУНКЦИЯЛАР – $U(S, V, N, x_i)$ – ішкі энергия; $F(T, V, N, x_i)=U-TS$ – еркін энергия немесе изохоралық-изотермдік потенциал немесе Гельмгольц потенциалы; $I(S, P, N, x_i)$ немесе $H(S, P, N, x_i)=U+PV$ – энтальпия; $G(T,P,N, x_i)=F+PV$ – Гиббстің термодинамикалық потенциалы немесе Гиббс энергиясы

немесе изобарлық-изотермдік потенциал. Тепе-теңдік шарттары және орнықтылық критерийлері осы потенциалдар көмегімен анықталады.

ТЕРМОДИНАМИКАНЫҢ ЕКІНШІ БАСТАМАСЫ – энтропияның өндірісі жүйе ішінде, өзінің максималды мәніне термодинамикалық тепе-теңдік күйде жеткенше, монотонды (бірсарынды) өсіп отырады.

ТЕРМОДИФФУЗИЯ – температура градиенті есебінен зат тасымалдауы;

ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ КҮШТЕР – сәйкес ағындарды қоздыратын себептер ($gradT$, $grad\mu$ и т.п.), жүйенің тепе-теңдіктен ауытқу дәрежесін көрсетеді.

ТЕРМОЭФФЕКТ НЕМЕСЕ ТЕРМОДИФФУЗИЯЛЫҚ БАРОЭФФЕКТ қысым градиенті есебінен жылу тасымалдауы.

ТОМСОН ЭФФЕКТИ - температура градиенті бар біртекті өткізгіштен электр тогы өткенде, Джоуль жылуымен қатар қосымша жылу бөлінуі (немесе жұтылуы).

Х

ХИМИЯЛЫҚ ПОТЕНЦИАЛ - басқа компоненттердің мөлшері (моль немесе бөлшектер саны) және тиісті күй параметрлері тұрақты болғанда қарастырылатын i компонент саны (моль) бойынша сипаттамалық функциялардың G (Гиббс потенциалы), F (бос энергия немесе Гельмгольц потенциалы), E (ішкі энергия) немесе H (энтальпияның) дербес туындысы.

І

ІШКІ ЭНЕРГИЯ - заттың құрамындағы барлық молекулаларының кинетикалық және ондағы молекулалардың өзара әрекеттесуінің потенциалдық энергиясының қосындысы; молекуланың атомдарының және атомның құрамына кіретін микробөлшектердің кинетикалық және потенциалдық энергиясы да ескерілуі мүмкін. Бірақ, бұған жүйенің тұтастай қозғалысының кинетикалық энергиясы және сыртқы күштер өрісінде орналасқандағы потенциалдық энергиясы қосылмайды.

МАЗМҰНЫ

АЛҒЫ СӨЗ

КІРІСПЕ

1 НЕГІЗГІ ҰҒЫМДАР ЖӘНЕ АНЫҚТАМАЛАР

1.1 Физикалық құбылыстарды суреттеудің статистикалық және термодинамикалық әдістері.....	6
1.2 Термодинамикалық тепе-теңдік. Тепе-теңсіздік шектеулер.....	7
1.3 Термодинамиканың екінші бастамасы.....	9
1.4 Кеңістік пен уақытты ірітүйірлі тегістеу.....	11
1.5 Ағындар және қайнар көздері туралы ұғым.....	13

2 ҮЗІЛІССІЗ ЖҮЙЕЛЕР ҮШІН САҚТАЛУ ЗАҢДАРЫ ЖӘНЕ БАЛАНС

ТЕҢДЕУЛЕРІ.....	15
2.1 Сақталу заңдарының жалпы түрі.....	15
2.2 Массаның сақталу заңы.....	18
2.3 Толық энергияның сақталу заңы.....	24
2.4 Локалды (жергілікті) квазитепе-теңдік шарты.....	26
2.5 Импульстың сақталу заңы.....	28
2.6 Кинетикалық энергияның сақталу заңы.....	33
2.7 Кинетикалық және потенциалдық энергияның сақталу заңы.....	34
2.8 Ішкі энергияның баланс теңдеуі.....	35

3 ЭНТРОПИЯНЫҢ БАЛАНСЫ.....39

3.1 Энтропияның тығыздығы, энтропияның ағыны және энтропияның өндірісі. Термодинамиканың екінші заңының локалды (жергілікті) тұжырымдамасы.....	39
3.2 Энтропияның баланс теңдеуі.....	41
3.3 Энтропияның ағыны және энтропияның өндірісі өрнектерін талдау.....	48
3.3.1 Энтропияның ағыны өрнектерін талдау.....	49
3.3.2 Энтропияның өндірісінің өрнектерін талдау.....	51
3.4 Қорытынды ескертулер.....	57
3.4.1 Массаның сақталу заңы бойынша ескертулер.....	58
3.4.2 Импульстың балансы бойынша ескертулер.....	59
3.4.3 Термодинамикалық күштер және ағындар туралы ескертулер.....	60

4 ФЕНОМЕНОЛОГИЯЛЫҚ ЗАҢДАР.....64

4.1 Қайтымсыз процестердің макроскоптық термодинамикасының негізгі формуласы.....	64
4.2 Сызықты заңдар. Онзагер теориясы.....	65
4.3 Онзагердің өзара ара қатыстары.....	70

4.4 Ортаның симметрия қасиеттерінің сызықтық заңдарға әсері. Кюридің симметрия принципі.....	72
4.5 Энтропияның минималды өндірісі туралы теорема. Пригожин теоремасы.....	75
5 ОНЗАГЕР ТЕОРИЯСЫН ҚОЛДАНУ МЫСАЛДАРЫ.....	78
5.1 Механикалық тепе-теңдік.....	78
5.2 Жылуөткізгіштік.....	81
5.3 Диффузия.....	82
5.3.1 Жалпы қағидалар. Изотермдік процестердегі диффузия.....	82
5.3.2 Фик заңдары.....	85
5.3.3 Бинарлық жүйелердегі диффузия. Өзара диффузия.....	86
5.4 Изотермдік емес процестер.....	89
5.4.1 Жалпы қағидалар.....	89
5.4.2 Термодиффузия (Соре эффекті).....	90
5.4.3 Дюфур эффекті.....	92
5.5 Электрөткізгіштік. Термоэлектрлік құбылыстар.....	93
5.5.1 Негізгі қағидалар.....	93
5.5.2 Үйектелмеген (поляризацияланбаған) жүйелердегі энтропия балансының теңдеуі.....	94
5.5.3 Электрлік кедергі. Ом заңы.....	97
5.5.4 Термоэлектрлік құбылыстар.....	98
5.5.4.1 Термопара. Термоэлектрлік қозғаушы күші (термо--э.к.к.).....	99
5.5.4.2 Пельтье құбылысы.....	101
5.5.4.3 Томсон эффекті.....	104
Аралық аттестацияға (емтихан) дайындалу сұрақтары.....	107
Әдебиеттер тізімі.....	109
Глоссарий.....	110