

Недостатком приведенных рассуждений является условность понятий быстрого и медленного процесса. Для конкретных систем часто удается провести это разбиение достаточно четко. Ясно, что необходимым условием такого разбиения является требование $\tau_{\text{медл.}} \gg \tau_{\text{быстр.}}$.

Если система находится в состоянии неполного равновесия, то к ней или к ее макроскопическим частям применимы термодинамические понятия, такие, как температура, термодинамические потенциалы и т. п.

Можно, например, говорить о системе с давлением или температурой, изменяющимися от точки к точке или изменяющейся во времени.

Часто в макроскопической системе, не находящейся в равновесии, происходит перемещение частей и возникает перенос массы. При этом, однако, можно характеризовать эти части термодинамическими параметрами — плотностью, давлением и температурой.

В дальнейшем мы сформулируем эмпирические законы переноса в таких неравновесных системах, а затем перейдем к выводу теоретических соотношений, характеризующих поведение неравновесных систем.

§ 7. Закон сохранения массы и диффузионный поток

Как мы указывали уже в § 6, нарушение равновесия в системе часто связано с макроскопическим движением ее частей. Разобьем макроскопическую систему на малые, но все еще макроскопические элементы и примем, что эти элементы находятся в состоянии локального равновесия. Это означает, что каждому элементу можно приписать обычные термодинамические характеристики — определенную температуру, среднюю плотность и термодинамические потенциалы.

Ниже, на примере простейшей системы — идеального газа, мы увидим, что такое локальное равновесие для малых элементов устанавливается чрезвычайно быстро. Отклонение от состояния равновесия системы как целого и, в частности, механическое движение ее частей, не нарушает локального равновесия в малых элементах. Приняв допущение о локальном равновесии в малых элементах и отсутствии равновесия для системы в целом, т. е. считая систему находящейся в неполном равновесии, можно сформулировать общие законы изменения состояния такой системы. При этом необходимо учесть происходящее в ней внутреннее движение.

Мы будем отвлекаться от молекулярной структуры системы и считать ее сплошной средой. Это означает, что в каждой точке системы считается заданной скорость перемещения $V(r, t)$,

являющаяся непрерывной функцией координат r и времени t .

Сплошная среда может быть капельной жидкостью, газом или твердым телом, части которых перемещаются друг относительно друга под действием приложенных внешних сил. Плотность, давление, температура и другие термодинамические характеристики среды будут считаться непрерывными функциями координат и времени. Чтобы не возникло недоразумения, подчеркнем, что зависимость термодинамических величин от координат и времени следует понимать как изменение локальных равновесных характеристик. Например, энергия E некоторого малого (но макроскопического) элемента системы изменяется при перемещении его из места с давлением p_1 и температурой T_1 в другое место со значениями этих величин p_2 и T_2 . Однако в каждом месте связь между E , p и T имеет равновесный термодинамический характер.

Приближение сплошной среды соответствует термодинамическому описанию равновесных систем. В этом приближении мы сформулируем общие законы, определяющие движение среды и перенос в ней вещества и энергии. При этом, естественно, мы будем вынуждены пользоваться некоторыми эмпирическими соотношениями. Эти последние не будут иметь той общности, которой обладают эмпирические законы (первое и второе начало) термодинамики, поскольку, как мы уже подчеркивали, неравновесные системы обнаруживают большое разнообразие свойств, зависящих от их конкретной структуры и характере процессов.

Одной из важнейших задач макроскопической кинетики является вывод уравнений переноса в сплошной среде и нахождение фигурирующих в этих уравнениях постоянных, именуемых кинетическими коэффициентами.

Такими общими уравнениями переноса являются уравнения переноса массы, импульса, энергии и энтропии. Прежде всего сформулируем закон переноса массы. В системе из n -компонент имеет место закон сохранения массы каждого из компонент. Если обозначить через v_α среднюю макроскопическую скорость α -ой компоненты, а через ρ_α — ее массу в единицу объема, то закон сохранения массы можно написать в виде

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \operatorname{div} \rho_\alpha v_\alpha = 0. \quad (7,1)$$

При этом предполагается, что между компонентами не происходит химической реакции. В более общем случае в правой части (7,1) следовало бы написать скорость возникновения или исчезновения частиц α -го компонента, отнесенную к единице

объема. Уравнение (2,1) и является уравнением переноса массы.

Движение в системе удобнее характеризовать скоростью центра масс, а не скоростями компонент. По определению, скорость центра масс \mathbf{v} равна

$$\mathbf{v} = \frac{\sum \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}}{\sum \rho_{\alpha}} = \frac{\sum \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}}{\rho}, \quad (7,2)$$

где ρ — полная плотность в системе.

Суммируя (7,1) по всем компонентам, легко найдем связь между ρ и \mathbf{v} :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \mathbf{v} = 0. \quad (7,3)$$

Это так называемое гидродинамическое уравнение непрерывности, выражающее закон сохранения массы всей системы. Если полная плотность среды постоянная, то $\partial \rho / \partial t = 0$ и вместо (7,3) можно написать

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = 0. \quad (7,4)$$

Среды с постоянной плотностью именуется несжимаемыми. В гидродинамике показывается, что если скорость движения сплошной среды (жидкости или газа) мала по сравнению со скоростью звука, то такую среду можно считать несжимаемой.

Перепишем (7,1) в виде

$$\frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial t} + \mathbf{v}_{\alpha} \operatorname{grad} \rho_{\alpha} = - \rho_{\alpha} \operatorname{div} \mathbf{v} - \operatorname{div} \rho_{\alpha} (\mathbf{v}_{\alpha} - \mathbf{v})$$

или

$$\frac{d \rho_{\alpha}}{d t} = - \rho_{\alpha} \operatorname{div} \mathbf{v} - \operatorname{div} \mathbf{j}_{\alpha}, \quad (7,5)$$

где через \mathbf{j}_{α} обозначен так называемый диффузионный поток α -го компонента

$$\mathbf{j}_{\alpha} = \rho_{\alpha} (\mathbf{v}_{\alpha} - \mathbf{v}). \quad (7,6)$$

Формула (7,5) выражает закон сохранения массы α -го компонента. Вектор \mathbf{j}_{α} показывает, в какой мере движение частиц α -го компонента отличается от средней скорости движения системы как целого. Обычно закон сохранения массы для α -го компонента переписывают, вводя массовую концентрацию

$$c_{\alpha} = \frac{\rho_{\alpha}}{\rho}. \quad (7,7)$$

При этом вместо (7,5), с учетом (7,3), получаем

$$\frac{d c_{\alpha}}{d t} = - \frac{1}{\rho} \operatorname{div} \mathbf{j}_{\alpha}. \quad (7,8)$$

Очевидно, что в системе из n -компонент независимыми являются $(n - 1)$ концентрация и $(n - 1)$ диффузионный поток, поскольку

$$\sum_{\alpha} c_{\alpha} = 1; \quad \sum_{\alpha} j_{\alpha} = 0. \quad (7,9)$$

Разумеется, в однокомпонентной жидкости диффузионный поток отсутствует. При этом закон сохранения массы выражается формулой (7,3).

Для краткости записи рассмотрим двухкомпонентную систему, в которой независимыми являются одна концентрация и один диффузионный поток.

В отсутствие внешних полей условиями равновесия служат постоянство парциального потенциала и температуры в системе (ср. § 36 ч. III). Диффузионный поток в равновесии равен нулю.

Перейдем теперь к системе, находящейся в неравновесном состоянии. При достаточно малых отклонениях системы от состояния равновесия естественно принять, что возникающий диффузионный поток пропорционален градиенту парциального потенциала $\mu(p, c, T)$:

$$j = -\gamma \nabla \mu. \quad (7,10)$$

Примем, что $\gamma > 0$. При этом знак минус показывает, что возникающий поток будет направлен к месту с меньшим парциальным потенциалом. Это соответствует требованию минимальности парциального потенциала в состоянии равновесия. Формула (7,10) представляет, по существу, первый член разложения в ряд по степеням величины $\nabla \mu$ и теряет смысл при больших отклонениях от состояния равновесия.

Мы ограничимся в этом параграфе случаем изотермической системы.

В изотермической системе можно написать

$$j_{\alpha} = -\gamma \left(\frac{\partial \mu}{\partial c_{\alpha}} \right)_{p, T} \nabla c_{\alpha} - \gamma \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T, c_{\alpha}} \nabla p = -\rho D_{\alpha} \nabla c_{\alpha} - \frac{k_p^{(\alpha)}}{\rho} \nabla p, \quad (7,11)$$

где введены два новых коэффициента:

коэффициент молекулярной диффузии

$$D_{\alpha} = \frac{\gamma}{\rho} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c_{\alpha}} \right)_{p, T} \quad (7,12)$$

и коэффициент бародиффузии

$$\frac{k_p^{(\alpha)}}{\rho} = \frac{\gamma \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{c, T}}{\rho D_{\alpha}}. \quad (7,13)$$

Обычно коэффициент бародиффузии весьма мал и вторым слагаемым в (7,11) можно пренебречь. Тогда диффузионный поток

приобретает вид

$$j_{\alpha} = -\rho D_{\alpha} \nabla c_{\alpha}. \quad (7,14)$$

Часто вместо массовой концентрации c_{α} пользуются числом частиц в единице объема, а диффузионный поток относят не к массе, а к числу частиц. При этом

$$j_{\alpha} = -D_{\alpha} \nabla c_{\alpha}. \quad (7,15)$$

Формулы (7,11) (7,14), (7,15) представляют известный эмпирический закон диффузии (закон Фика).

Ниже мы увидим, что в неизотермических системах закон диффузии должен быть несколько обобщен. В дальнейшем мы убедимся также, что закон диффузии может быть выведен теоретически для случая идеального газа из общих законов физической кинетики.

С учетом (7,11) закон сохранения массы запишется в виде

$$\frac{dc_{\alpha}}{dt} = D \Delta c_{\alpha} + k_p^{\alpha} \operatorname{div} \frac{\nabla p}{p} \quad (7,16)$$

или, пренебрегая бародиффузией,

$$\frac{\partial c_{\alpha}}{\partial t} + (\mathbf{v} \nabla c_{\alpha}) = D_{\alpha} \Delta c_{\alpha}. \quad (7,17)$$

Последнее выражение носит название уравнения конвективной диффузии. Оно описывает как конвективный перенос вещества в движущейся среде, так и молекулярную диффузию.

§ 8. Закон сохранения импульса и уравнения движения сплошной среды

В предыдущем параграфе мы считали движение сплошной среды заданным. Сейчас мы перейдем к получению уравнений движения сплошной среды под действием приложенных к системе внешних сил.

Для этого напишем уравнения движения некоторого малого (но конечного) элемента объема V в среде в виде

$$\frac{d}{dt} \int \rho \mathbf{v} dV = \int \mathbf{F} dV + \oint \mathbf{F}^{(n)} dS, \quad (8,1)$$

где \mathbf{F} — объемная сила, отнесенная к единице объема и $\mathbf{F}^{(n)}$ — поверхностная сила, действующая на 1 см^2 поверхности, ограничивающий данный объем со стороны окружающей среды. Вектор $\mathbf{F}^{(n)}$ носит название напряжения. Для задания напряжения требуется указать направление вектора нормали к поверхности \mathbf{n} .

Введем элементарный параллелепипед, ограниченный плоскостями $\mathbf{n}_1 = \mathbf{i}$, $\mathbf{n}_2 = \mathbf{j}$, $\mathbf{n}_3 = \mathbf{k}$. Вектор $\mathbf{F}^{(i)}$ имеет, очевидно, компоненты F_{xx} , F_{yx} , F_{zx} , каждая из которых представляет