Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Г. А. Мартынов, Термодинамика и гидродинамика (статистическое обоснование). 4. Кинетические процессы в многокомпонентных системах, *ТМФ*, 2003, том 136, номер 2, 312–323

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf223>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.85.5.30

26 апреля 2023 г., 15:55:34

© 2003 г.

Г. А. Мартынов*

ТЕРМОДИНАМИКА И ГИДРОДИНАМИКА
(СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ)
4. КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

На основе иерархии ББГКИ и следующих из нее законов сохранения массы, импульса и внутренней энергии получены уравнения гидродинамики многокомпонентных систем и уравнения диффузии. Сформулированы некоторые ограничения на уравнения термодинамики необратимых процессов.

Ключевые слова: иерархия ББГКИ, термодинамический предел, корреляционная сфера, многокомпонентные системы.

В работе [1] был дан общий анализ постулатов, приводящих к иерархии ББГКИ, и показано, что из нее в случае равновесных систем следуют все тождества равновесной термодинамики [2], а в случае неравновесных систем – все уравнения гидродинамики (уравнение непрерывности, уравнение Навье–Стокса и уравнение баланса внутренней энергии) [3]. Однако эти результаты были получены для однокомпонентных систем. В данной статье будет дано их обобщение на случай многокомпонентных систем. В частности, на основе уравнений иерархии ББГКИ будут получены уравнения гидродинамики многокомпонентных систем и уравнения диффузии. Эти результаты вносят существенные коррективы в постулаты термодинамики необратимых процессов.

1. ИЕРАРХИЯ ББГКИ ДЛЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Рассмотрим систему, состоящую из M различных сортов частиц, каждый из которых содержит N^i частиц массы m^i , $i = 1, \dots, M$. В этом случае удобно перейти от импульсов $\vec{p}_j^i$ и плотности числа частиц ρ^i i -й компоненты смеси к их мгновенной скорости $\vec{v}_j$ и к плотности массы ρ^{*i} с помощью соотношений

$$\vec{v}_j = \frac{\vec{p}_j^i}{m^i}, \quad \rho^{*i} = m^i \rho^i \quad (1)$$

* Институт физической химии РАН, Москва, Россия. E-mail: gamartyn@mtu-net.ru

(нижний индекс j у $\vec{v}_j$ указывает на порядковый номер частицы; знак $*$ в дальнейшем опускаем). По аналогии с однокомпонентными системами (см. формулы (8)–(10) в работе [1]) для системы, состоящей из M сортов частиц, можно написать соотношения, связывающие одночастичные ($G_{(1)}^i$) и двухчастичные ($G_{(2)}^i$) функции распределения частиц сорта i с макроскопическими параметрами частиц того же сорта,

$$\rho^i(\vec{r}, t) = \rho_0^i \int_{-\infty}^{+\infty} G_{(1)}^i(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t) \frac{d\vec{v}_1}{V^i}, \quad (2)$$

$$\rho^i(\vec{r}, t) \vec{v}^i(\vec{r}, t) = \rho_0^i \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{v}_1 G_{(1)}^i(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t) \frac{d\vec{v}_1}{V^i}, \quad (3)$$

$$\frac{3}{2} \rho^i(\vec{r}, t) \theta^i(\vec{r}, t) = \rho_0^i \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} m^i [\vec{v}_1 - \vec{v}^i(\vec{r}, t)]^2 G_{(1)}^i(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t) \frac{d\vec{v}_1}{V^i}, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \rho^i(\vec{r}, t) e^i(\vec{r}, t) = & \frac{3}{2} \rho^i(\vec{r}, t) \theta^i(\vec{r}, t) + \sum_{j=1}^M \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\vec{v}_1 d\vec{v}_2}{V^i V^j} \frac{1}{2} \rho_0^i \rho_0^j \times \\ & \times \int_V \Phi_{(2)}^{ij}(r_{12}) G_{(2)}^{ij}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{v}_1, \vec{v}_2, t) d\vec{r}_2, \end{aligned} \quad (5)$$

где $\vec{r} \equiv \vec{r}_1$ – координата частицы 1, t – время, $\vec{v}^i$ – средняя (макроскопическая) скорость движения частиц сорта i в лабораторной системе координат, θ^i – их температура, e^i – их внутренняя энергия, $\Phi_{12}^{ij} \equiv \Phi_{(2)}^{ij}(r_{12})$ – энергия взаимодействия частицы 1 сорта i с частицей 2 сорта j , $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ – расстояние между этими частицами, ρ_0^i и V^i – нормировочная плотность и нормировочный импульс, вообще говоря, разные для разных сортов частиц.

Входящие в соотношения (2)–(5) l -частичные функции распределения $G_{(l)}$ определяются уравнениями иерархии ББГКИ. В случае однокомпонентных систем последние можно записать в виде

$$\frac{\partial G_1}{\partial t} + \vec{v}_1 \frac{\partial G_1}{\partial \vec{r}_1} = - \frac{\partial (G_1 \vec{F}_1)}{\partial \vec{v}_1}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial G_{12}}{\partial t} + \sum_{k=1}^2 \vec{v}_k \frac{\partial G_{12}}{\partial \vec{r}_k} = - \sum_{k=1}^2 \frac{\partial (G_{12} \vec{F}_{12})}{\partial \vec{v}_k}, \quad (7)$$

.....

где силы, действующие на частицу 1, имеют вид

$$\begin{aligned} \vec{F}_1 = & -\rho_0 \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \vec{r}_1} d\vec{r}_2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G_{12}}{G_1} \frac{d\vec{v}_2}{V^*}, \\ \vec{F}_{12} = & -\frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \vec{r}_1} - \rho_0 \int \frac{\partial \Phi_{13}}{\partial \vec{r}_1} d\vec{r}_3 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G_{123}}{G_{12}} \frac{d\vec{v}_3}{V^*}, \\ & \dots \dots \dots \end{aligned} \quad (8)$$

Чтобы из иерархии ББГКИ, записанной в стандартной форме (см. формулу (2) работы [1]), получить уравнения (6), (7), достаточно в указанной формуле работы [1] под знаком интегралов вместо $\frac{\partial}{\partial p_1} G_{1,\dots,l+1}$ написать $\frac{\partial}{\partial p_1} (G_{1,\dots,l} \frac{G_{1,\dots,l+1}}{G_{1,\dots,l}})$, продифференцировать получившееся произведение и учесть определение сил (8).

Уравнения иерархии ББГКИ для многокомпонентных систем отличаются от этих формул только тем, что у функций распределения $G_{(l)}$ и сил $\vec{F}_{(l)}$ появляются верхние индексы, указывающие на то, к какому сорту частиц относится данная функция. Кроме того, в правых частях уравнений (6), (7) необходимо произвести дополнительное суммирование по всем сортам частиц, чтобы учесть, что на частицу данного сорта действуют как частицы того же сорта, так и других сортов (в том приближении, в котором написана иерархия ББГКИ, силы считаются аддитивными). В результате получаем

$$\frac{\partial G_1^i}{\partial t} + \vec{v}_1 \frac{\partial G_1^i}{\partial \vec{r}_1} = - \sum_{l=1}^M \frac{\partial (G_1^l \vec{F}_1^l)}{\partial \vec{r}_1}, \quad (9)$$

$$\frac{\partial G_{12}^{ij}}{\partial t} + \sum_{k=1}^2 \vec{v}_k \frac{\partial G_{12}^{ij}}{\partial \vec{r}_k} = - \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^M \frac{\partial (G_{12}^{kl} \vec{F}_{12}^{kl})}{\partial \vec{v}_k}, \quad (10)$$

.....

В случае однокомпонентных систем законы сохранения массы, импульса и внутренней энергии, следующие непосредственно из иерархии ББГКИ, имеют вид (см. [4], а также [3], формулы (16), (18) и (24))

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho \frac{\partial v_\alpha}{\partial r_\alpha}, \quad \rho \frac{Dv_\alpha}{Dt} = -\frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial r_\beta}, \quad \rho \frac{De}{Dt} = -\frac{\partial J_\alpha}{\partial r_\alpha} - P_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}, \quad (11)$$

где нижние индексы $\alpha, \beta = x, y, z$, $P_{\alpha\beta}$ – тензор давлений, e – внутренняя энергия, отнесенная к одной частице, $\vec{J}$ – поток внутренней энергии, производная

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v_\alpha \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \quad (12)$$

и тензор деформации скоростей

$$D_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial r_\beta} + \frac{\partial v_\beta}{\partial r_\alpha} \right). \quad (13)$$

По аналогии с этими формулами для многокомпонентных систем можно написать

$$\frac{D\rho^i}{Dt} = -\rho^i \frac{\partial v_\alpha^i}{\partial r_\alpha}, \quad \rho^i \frac{Dv_\alpha^i}{Dt} = - \sum_{k=1}^M \frac{\partial P_{\alpha\beta}^k}{\partial r_\beta}, \quad \rho^i \frac{De^i}{Dt} = - \sum_{k=1}^M \left[\frac{\partial J_\alpha^k}{\partial r_\alpha} + P_{\alpha\beta}^k D_{\alpha\beta}^k \right], \quad (14)$$

где

$$\begin{aligned} D_{\alpha\beta}^k &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_{\alpha}^k}{\partial r_{\beta}} + \frac{\partial v_{\beta}^k}{\partial r_{\alpha}} \right) = \tilde{D}_{\alpha\beta}^k + \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial v_{\beta}^k}{\partial r_{\beta}}, \\ \tilde{D}_{\alpha\beta}^k &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_{\alpha}^k}{\partial r_{\beta}} + \frac{\partial v_{\beta}^k}{\partial r_{\alpha}} - 2\delta_{\alpha\beta} \frac{\partial v_{\beta}^k}{\partial r_{\beta}} \right). \end{aligned} \quad (15)$$

В формулах (14), (15) верхний индекс i (или k) пробегает все значения от 1 до M включительно. Благодаря этому вместо трех уравнений баланса массы, импульса и энергии (11) мы теперь имеем $3M$ однотипных уравнений (14), записанных для каждой компоненты смеси в отдельности. В конечном счете это является следствием того, что в уравнениях Ньютона, лежащих в основе всей статистической механики, лежит предположение, согласно которому полная сила $\vec{F}_i$, действующая на данную частицу i со стороны остальных частиц системы, равна сумме сил $\vec{F}_i = \sum_{j=1}^N \vec{F}_{ij}$, где $\vec{F}_{ij}$ — сила, действующая на частицу i со стороны частицы j .

2. УРАВНЕНИЯ ГИДРОДИНАМИКИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Для того чтобы из точных, но незамкнутых уравнений баланса (14) получить замкнутые уравнения гидродинамики, необходимо разложить функции $P_{\alpha\beta}^i$, e^i , $\vec{J}^i$, входящие в эти уравнения, в ряд по параметру $\varepsilon = R/L \approx 10^{-7}$, где R — радиус корреляционной сферы, L — характерный макроскопический размер. Это разложение будем проводить точно так же, как и при выводе уравнений гидродинамики однокомпонентных систем [3].

Уравнение непрерывности вообще не содержит функций, которые нужно было бы разложить в ряд. Поэтому оно по-прежнему будет иметь вид

$$\frac{\partial \rho^i}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho^i \vec{v}^i)}{\partial \vec{r}}. \quad (16)$$

Уравнение баланса импульса содержит только одну функцию, которую надо разложить, тензор давлений $P_{\alpha\beta}^i$. По аналогии с формулой (32) работы [3] положим

$$P_{\alpha\beta}^i = \delta_{\alpha\beta} P^i - \eta^{ik} \tilde{D}_{\alpha\beta}^k - \delta_{\alpha\beta} \xi^{ik} \frac{\partial v_{\gamma}^k}{\partial r_{\gamma}}, \quad (17)$$

где P^i — равновесное парциальное давление i -й компоненты, η^{ik} и ξ^{ik} — матрицы коэффициентов сдвиговой и объемной вязкости, соответственно. После этого уравнение баланса импульса (14) примет вид обобщенного уравнения Навье–Стокса

$$\rho^i \frac{Dv_{\alpha}^i}{Dt} = - \sum_{k=1}^M \left\{ \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial P^k}{\partial r_{\beta}} - \eta^{ik} \Delta v_{\alpha}^k - \left(\xi^{ik} + \frac{1}{3} \eta^{ik} \right) \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \frac{\partial v_{\beta}^k}{\partial r_{\beta}} \right\}. \quad (18)$$

Уравнение баланса энергии содержит три функции, которые необходимо разложить в ряд: тензор давлений $P_{\alpha\beta}^i$, парциальную внутреннюю энергию e^i и поток внутренней энергии J_α^i . По аналогии с формулой (34) работы [3] имеем

$$\begin{aligned} P_{\alpha\beta}^i D_{\alpha\beta}^i &= \left(\delta_{\alpha\beta} P^i - \eta^{ik} \tilde{D}_{\alpha\beta}^k - \delta_{\alpha\beta} \xi^{ik} \frac{\partial v_\beta^k}{\partial r_\beta} \right) \left(\tilde{D}_{\alpha\beta}^i + \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial v_\beta^i}{\partial r_\beta} \right) = \\ &= P^i \frac{\partial v_\beta^i}{\partial r_\beta} - \eta^{ik} \tilde{D}_{\alpha\beta}^i \tilde{D}_{\alpha\beta}^k - \xi^{ik} \left(\frac{\partial v_\beta^i}{\partial r_\beta} \right) \left(\frac{\partial v_\beta^k}{\partial r_\beta} \right). \end{aligned} \quad (19)$$

Подставляя это выражение в точное уравнение баланса внутренней энергии и учитывая уравнение непрерывности (см. формулы (14)), получим

$$\rho^i \frac{De^i}{Dt} - \frac{P^i}{\rho^i} \frac{D\rho^i}{Dt} = - \sum_{k=1}^M \left[\frac{\partial J_\alpha^k}{\partial r_\alpha} + \eta^{ik} \tilde{D}_{\alpha\beta}^i \tilde{D}_{\alpha\beta}^k + \xi^{ik} \left(\frac{\partial v_\beta^i}{\partial r_\beta} \right) \left(\frac{\partial v_\beta^k}{\partial r_\beta} \right) \right]. \quad (20)$$

Как было показано в [3], в разложении внутренней энергии $e^i = e^{i(0)} + \varepsilon e^{i(1)}$ второй член ряда $e^{i(1)} = 0$. Поэтому с точностью до членов более высокого порядка по ε можно считать, что значения $e^i = e^{i(0)}$ (как и равновесные давления P^i) определяются формулами равновесной термодинамики.

Формулы (16), (18) и (20) еще не образуют замкнутую систему уравнений гидродинамики, так как они содержат функции P^i , e^i и $\tilde{J}^i$, связь которых с гидродинамическими переменными ρ^i , $\vec{v}^i$, θ^i неизвестна. Чтобы выяснить эту связь, необходимо обратиться к формулам (2)–(4), устанавливающим соотношения между гидродинамическими переменными и одночастичными функциями распределения $G_{(1)}^i$. Функции ρ^i , $\vec{v}^i$, θ^i и $G_{(1)}^i$ качественно отличаются друг от друга: первые определяются уравнениями гидродинамики (16), (18) и (20), описывающими глобальные процессы, протекающие во всей макроскопической системе, вторые являются решением локальной иерархии ББГ-КИ, описывающей только те процессы, которые протекают внутри микроскопически малой корреляционной сферы. Так как ρ^i , $\vec{v}^i$, θ^i и $G_{(1)}^i$ определяются разными системами уравнений, то соотношения (2)–(4) могут удовлетворяться только в том случае, если $G_{(1)}^i$ будет зависеть от ρ^i , $\vec{v}^i$, θ^i параметрическим образом. А так как $G_{(1)}^i = G_{(1)}^i[\vec{v}; \rho^i(\vec{r}, t), \vec{v}^i(\vec{r}, t), \theta^i(\vec{r}, t)]$ входят во все уравнения иерархии, то очевидно, что и все определяемые этой иерархией двухчастичные функции распределения $G_{(2)}^i$ также окажутся параметрически зависящими от гидродинамических переменных, причем не только “своих” (т.е. описывающих состояние i -й компоненты), но и “чужих”, описывающих состояние всех остальных компонент смеси. Поэтому $G_{(2)}^i = G_{(2)}^i[r_{12}, \vec{v}_1, \vec{v}_2; \rho^1, \dots, \rho^M, v^1, \dots, v^M, \theta^1, \dots, \theta^M]$. Соответственно ото всех этих переменных будут зависеть внутренняя энергия e^i , тензор давлений $P_{\alpha\beta}^i$ и поток внутренней энергии $\tilde{J}^i$.

Заметим теперь, что в основе всей теории лежит предположение о том, что в нулевом приближении по ε корреляционная сфера находится в состоянии локального термодинамического равновесия. Последнее возможно лишь при условии, что разные компоненты

системы, входящие в одну и ту же корреляционную сферу, обладают в среднем одной и той же кинетической энергией (т.е. находятся при одинаковой температуре). Поэтому в нулевых членах ряда по ε (для функций P^i , e^i) нужно положить все переменные θ^i равными средней (по всем сортам частиц) температуре $\tilde{\theta}$. Последнюю определим с помощью равенства

$$\tilde{\rho}(\vec{r}, t) \tilde{\theta}(\vec{r}, t) = \sum_{k=1}^M \rho^k(\vec{r}, t) \theta^k(\vec{r}, t), \quad (21)$$

где средняя плотность вещества

$$\tilde{\rho}(r, t) = \sum_{k=1}^M \rho^k(\vec{r}, t). \quad (22)$$

Таким образом, в (18) и (20) функции P^i , e^i , полученные в нулевом приближении по ε , имеют вид

$$P^i = P^i(\rho^1, \dots, \rho^M, \tilde{\theta}), \quad e^i = e^i(\rho^1, \dots, \rho^M, \tilde{\theta}). \quad (23)$$

Следовательно,

$$\frac{\partial P^i}{\partial r_\beta} = P_\theta^i \frac{\partial \tilde{\theta}}{\partial r_\beta} + \sum_{k=1}^M P_\rho^{ik} \frac{\partial \rho^k}{\partial r_\beta}, \quad \frac{De^i}{Dt} = c_V^i \frac{D\tilde{\theta}}{Dt} + \sum_{k=1}^M e_\rho^{ik} \frac{D\rho^k}{Dt}, \quad (24)$$

где

$$P_\theta^i = \frac{\partial P^i}{\partial \tilde{\theta}}, \quad P_\rho^{ik} = \frac{\partial P^i}{\partial \rho^k}, \quad c_V^i = \frac{\partial e^i}{\partial \tilde{\theta}}, \quad e_\rho^{ik} = \frac{\partial e^i}{\partial \rho^k}. \quad (25)$$

В то же время, как было показано в [3], в выражении для потока внутренней энергии $\vec{J}^i = \vec{J}^{i(0)} + \varepsilon \vec{J}^{i(1)}$ нулевой член $\vec{J}^{i(0)} = 0$ и, следовательно, $\vec{J}^i = \vec{J}^{i(1)}$. Поэтому для этого потока зависимость от разных θ^i вполне допустима. Учитывая это, можно по аналогии с формулой (39) работы [3] написать

$$\vec{J}^i = \sum_{k=1}^M \left[-\lambda^{ik} \frac{\partial \theta^k}{\partial \vec{r}} + \chi^{ik} \frac{\partial \rho^k}{\partial \vec{r}} \right], \quad (26)$$

где λ^{ik} , χ^{ik} — матрицы коэффициентов теплопроводности и потенциалопроводности, соответственно. Подставляя эти выражения в формулы (18) и (20), получим уравнение баланса импульса

$$\rho^i \frac{Dv_\alpha^i}{Dt} = - \sum_{k=1}^M \left\{ P_\theta^i \frac{\partial \tilde{\theta}}{\partial r_\alpha} + P_\rho^{ik} \frac{\partial \rho^k}{\partial r_\alpha} - \eta^{ik} \Delta v_\alpha^k - \left(\xi^{ik} + \frac{1}{3} \eta^{ik} \right) \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \frac{\partial v_\beta^k}{\partial r_\beta} \right\} \quad (27)$$

и уравнение баланса внутренней энергии (уравнение энергопроводности)

$$\begin{aligned} \rho^i c_V^i \frac{D\tilde{\theta}}{Dt} - \frac{P^i}{\rho^i} \frac{D\rho}{Dt} + \sum_{k=1}^M e_{\rho}^{ik} \frac{D\rho^k}{Dt} = \\ = - \sum_{k=1}^M \left\{ -\lambda^{ik} \Delta \theta^k + \chi^{ik} \Delta \theta^k + \eta^{ik} \tilde{D}_{\alpha\beta}^i \tilde{D}_{\alpha\beta}^k + \xi^{ik} \left(\frac{\partial v_{\beta}^i}{\partial r_{\beta}} \right) \left(\frac{\partial v_{\gamma}^k}{\partial r_{\gamma}} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (28)$$

Вместе с уравнением непрерывности (16) уравнения (27), (28) образуют замкнутую систему $3M$ уравнений гидродинамики многокомпонентных систем, определяющих $3M$ гидродинамических переменных $\rho^i, \vec{v}^i, \theta^i$. Отметим, что эти уравнения наряду с индивидуальными (для каждого сорта частиц) параметрами $\rho^i, \vec{v}^i, \theta^i$ содержат также среднюю по всем сортам частиц температуру $\tilde{\theta}$.

3. УРАВНЕНИЯ ДИФФУЗИИ

В этом разделе мы ограничимся анализом уравнения непрерывности (16). Для этого введем наряду с гидродинамическими переменными $\rho^i, \vec{v}^i, \theta^i$, характеризующими состояние каждой компоненты в отдельности, также средние (по всем компонентам) значения этих же параметров $\tilde{\rho}, \tilde{\vec{v}}, \tilde{\theta}$. Соответствующие значения $\tilde{\rho}, \tilde{\theta}$ были определены формулами (22) и (21); здесь мы дополним их определением средней (по всем сортам частиц) скорости

$$\tilde{\rho}(\vec{r}, t) \tilde{\vec{v}}(\vec{r}, t) = \sum_{k=1}^M \rho^k(\vec{r}, t) \vec{v}^k(\vec{r}, t). \quad (29)$$

Суммируя по i уравнения (16) и учитывая (22) и (29), получим обобщенное уравнение непрерывности, содержащее только средние значения плотности и скорости $\tilde{\rho}$ и $\tilde{\vec{v}}$,

$$\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} = - \frac{\partial(\tilde{\rho} \tilde{\vec{v}})}{\partial \vec{r}}. \quad (30)$$

Определим теперь поток диффундирующих частиц сорта i с помощью очевидного соотношения

$$\vec{I}^i = \rho^i [\vec{v}^i(\vec{r}, t) - \tilde{\vec{v}}(\vec{r}, t)]. \quad (31)$$

Подставляя $\rho^i \vec{v}^i = \vec{I}^i + \rho^i \tilde{\vec{v}}$ в (16), получим

$$\frac{\partial \rho^i}{\partial t} + \frac{\partial(\rho^i \tilde{\vec{v}})}{\partial \vec{r}} = - \frac{\partial \vec{I}^i}{\partial \vec{r}}. \quad (32)$$

Чтобы продвинуться дальше, необходимо определить зависимость потока массы $\vec{I}^i$ от гидродинамических переменных. Для этого $\vec{I}^i$, как и в случае $P_{\alpha\beta}^i, e^i, \vec{J}^i$, необходимо разложить в ряд по малому параметру $\varepsilon = R/L$. Но прежде этот параметр необходимо

ввести в уравнения иерархии ББГКИ. Переходя к безразмерным переменным, запишем первое уравнение иерархии в виде

$$\varepsilon \left(\frac{\partial G^i}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial G^i}{\partial \vec{r}} \right) = - \sum_k \frac{\partial (G^k \vec{F}^k)}{\partial \vec{v}}. \quad (33)$$

Появление малого параметра ε в (33) делает неизбежным разложение одночастичной функции распределения G^i по тому же параметру

$$G^i = G^{i(0)} (1 + \varepsilon \omega^{i(1)}), \quad (34)$$

где термический потенциал $\omega^i = \omega^{i(0)} + \varepsilon \omega^{i(1)} + \dots$ определяется соотношением $G^i = e^{\omega^i}$. Теперь учтем, что вещество внутри корреляционной сферы находится в состоянии локального равновесия, при котором $\vec{F}^{\gamma(0)} = 0$ и, следовательно (см. формулу (29) в [3]),

$$\frac{\partial (G^{i(0)} \vec{F}^{i(0)})}{\partial \vec{v}} = 0. \quad (35)$$

Поэтому в первом порядке по ε первое уравнение иерархии записывается в виде

$$\frac{\partial G^{i(0)}}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial G^{i(0)}}{\partial \vec{r}} = - \sum_k \frac{\partial (G^{k(0)} \vec{F}^{k(1)})}{\partial \vec{v}}. \quad (36)$$

Так как нас сейчас интересует только движение частиц относительно центра тяжести масс, положим в нулевом приближении по ε (см. формулу Максвелла (12) в [3])

$$G_{(1)}^{i(0)} = \frac{\rho^i(\vec{r}, t)}{\rho_0^i} \exp \left[- \frac{m^i [\vec{v} - \tilde{\vec{v}}^i(\vec{r}, t)]^2}{2\theta^i(\vec{r}, t)} \right]. \quad (37)$$

Подставляя затем (34) и (37) в соотношение (3), получим

$$\begin{aligned} \rho^i \vec{v}^i &= \rho_0^i \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{v}_1 G^{i(0)} [1 + \varepsilon \omega^{i(1)}] \frac{d\vec{v}_1}{V^i} = \\ &= \rho^i \int_{-\infty}^{+\infty} [(\vec{v}_1 - \tilde{\vec{v}}) + \tilde{\vec{v}}] G^{i(0)} \frac{d\vec{v}_1}{V^i} + \varepsilon \rho^i \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{v}_1 \omega^{i(1)} G^{i(0)} \frac{d\vec{v}_1}{V^i}. \end{aligned} \quad (38)$$

В этом выражении интеграл от $\vec{v}_1 - \tilde{\vec{v}}$ обращается в нуль из-за нечетности подынтегрального выражения, а интеграл от $\tilde{\vec{v}}$ с учетом (2) оказывается равным $\rho^i \tilde{\vec{v}}$. Переходя к обычным размерным величинам и учитывая (38), представим формулу (31) для потока диффузии в виде

$$\rho^i \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{v} \omega^{i(1)} G^{\gamma(0)} \frac{d\vec{v}}{V^i} = \rho^i (\vec{v}^i - \tilde{\vec{v}}) = \vec{I}^i. \quad (39)$$

Таким образом, поток диффузии пропорционален интегралу от $\omega^{i(1)}$, где $\omega^{i(1)}$ – решение уравнения (36), в правой части которого стоит функция $G^{i(0)}$, определяемая формулой (37). Подставляя последнюю в (36) и дифференцируя, получим с учетом уравнений гидродинамики идеальной смеси (см. формулу (15) в [3])

$$\omega^{i(1)} = \omega_{\alpha}^{i(\rho)} \frac{\partial \rho}{\partial r_{\alpha}} + \omega_{\alpha}^{i(\theta)} \frac{\partial \theta}{\partial r_{\alpha}} + \omega_{\alpha\beta}^{i(D)} \tilde{D}_{\alpha\beta}^i + \omega^{i(v)} \frac{\partial v_{\gamma}^i}{\partial r_{\gamma}}. \quad (40)$$

Подставляя это выражение в (39) и вынося за знаки интегралов значения производных от гидродинамических переменных, получим

$$I_{\alpha}^i = -D^i \frac{\partial \rho^i}{\partial r_{\alpha}} - K^i \frac{\partial \theta^i}{\partial r_{\alpha}} + A^i \tilde{D}_{\alpha\beta}^i + B^i \frac{\partial v_{\gamma}^i}{\partial r_{\gamma}}. \quad (41)$$

Два последних члена в правой части этой формулы имеют тензорную размерность, отличную от тензорной размерности вектора $\tilde{I}^i$. Поэтому стоящие перед ними константы A^i, B^i должны равняться нулю. В результате получаем

$$I_{\alpha}^i = -D^i \frac{\partial \rho^i}{\partial r_{\alpha}} - K^i \frac{\partial \theta^i}{\partial r_{\alpha}}. \quad (42)$$

Подставляя теперь выражение (42) в (32), приходим к известному уравнению диффузии

$$\frac{\partial \rho^i}{\partial t} + \frac{\partial(\rho^i \tilde{v})}{\partial \vec{r}} = D^i \Delta \rho^i + K^i \Delta \theta^i, \quad (43)$$

где D^i – коэффициент обычной диффузии, K^i – коэффициент термодиффузии компоненты i . В подавляющем большинстве случаев значения θ^i очень мало отличаются от $\tilde{\theta}$. Поэтому в уравнении (43) без большой ошибки можно заменить индивидуальную температуру θ^i на среднюю $\tilde{\theta}$, положив

$$\frac{\partial \rho^i}{\partial t} + \frac{\partial(\rho^i \tilde{v})}{\partial \vec{r}} = D^i \Delta \rho^i + K \Delta \tilde{\theta}. \quad (44)$$

Это и есть искомое уравнение диффузии. Строго говоря, оно является вторичным по отношению к полученным ранее уравнениям гидродинамики многокомпонентных систем. Действительно, решив последние, мы в принципе могли бы найти все переменные $\rho^i, \vec{v}^i$ и θ^i , входящие в (44). Очевидно, что найденные таким образом значения гидродинамических переменных должны удовлетворять уравнению диффузии тождественно. Но выделение сравнительно простых уравнений диффузии из значительно более сложных уравнений гидродинамики многокомпонентных систем является практически удобным, чем и оправдывается их введение.

4. ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

Итак, исходя из первых принципов (т.е. опираясь только на иерархию ББГКИ) мы получили уравнения гидродинамики многокомпонентных систем и уравнения диффузии. Эти уравнения лежат в основе всей теории неравновесных процессов, поскольку *гидродинамические переменные* $\rho^i(\vec{r}, t)$, $\theta^i(\vec{r}, t)$ и $\vec{v}^i(\vec{r}, t)$ *определяют эволюцию любого термодинамического параметра системы*. Действительно, вспомним, что уравнения гидродинамики получены путем разложения иерархии ББГКИ в ряд по малому параметру ε . Соответственно и все макроскопические параметры системы $a(\vec{r}, t)$ также должны разлагаться в ряд по ε . Поэтому необходимо положить $a = a^{(0)} + \varepsilon a^{(1)} + \dots$, где $a^{(0)}$ — термодинамически равновесное значение параметра a и $a^{(1)}$ — неравновесная поправка. Но поскольку величина $\varepsilon \approx 10^{-7}$ очень мала, то с полным основанием в этом разложении можно пренебречь всеми членами, кроме первого, т.е. положить

$$a(\vec{r}, t) = a^{(0)}[\tilde{\rho}(\vec{r}, t), \theta(\vec{r}, t), \rho^1(\vec{r}, t), \dots, \rho^{M-1}(\vec{r}, t)]. \quad (45)$$

В результате оказывается, что поток параметра a

$$\vec{I}^{(a)} = -\frac{\partial a^{(0)}}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial \vec{r}} - \frac{\partial a^{(0)}}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial \vec{r}} - \sum_{i=1}^{M-1} \frac{\partial a^{(0)}}{\partial \rho^i} \frac{\partial \rho^i}{\partial \vec{r}} \quad (46)$$

однозначно задается значениями градиентов термодинамических переменных. Таким образом, уравнения гидродинамики, которые, казалось бы, определяют только гидродинамические переменные, на самом деле предопределяют интенсивность процессов переноса вообще всех термодинамических параметров системы. А это означает, что в отношении общности они ничуть не уступают соотношениям равновесной термодинамики.

Уравнения гидродинамики чрезвычайно сложны. Поэтому естественно возникает потребность в разработке более простых приближенных методов. Так возникла термодинамика необратимых процессов, в основе которой лежат три постулата. Во-первых, предполагается, что поток J_i некоторой произвольной величины связан с компонентами термодинамических сил X_i , порождающих этот поток, линейными соотношениями [5]

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k. \quad (47)$$

Во-вторых, утверждается, что коэффициенты пропорциональности L_{ik} удовлетворяют условию взаимности Онзагера

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (48)$$

В-третьих, постулируется, что энтропия системы S описывается билинейным выражением относительно потоков и сил:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{k=1}^M J_k X_k > 0. \quad (49)$$

В следующей работе мы более детально обсудим проблему возрастания энтропии; здесь же мы рассмотрим только два первых постулата.

В термодинамике неравновесных процессов формула (47) рассматривается как обобщение эмпирических законов – закона Фурье $J_q \sim \partial\theta/\partial r$, закона Фика $J_D \sim \partial\rho/\partial r$ и других. При этом предполагается, что число потоков может быть произвольным и что в качестве сил X_i могут выступать градиент температуры $\partial\theta/\partial r$, градиент химического потенциала $\partial\mu/\partial r$, а также градиенты скорости $\tilde{D}_{\alpha\beta}$ и дивергенция скорости $\partial v_\gamma/\partial r_\gamma$ и, возможно, другие градиенты, число которых не оговаривается. Однако из первых принципов выражение, аналогичное (47), может быть получено только для потока внутренней энергии (26). Похожее на (46) выражение, но только без перекрестных членов, также возникает в случае потока массы (42). Потоки всех остальных параметров системы определяются соотношениями (46). И это не случайно, поскольку согласно (46) эволюция любых термодинамических параметров системы $a(\rho^i, \theta^i)$ однозначно задается эволюцией гидродинамических переменных $\rho^i(\vec{r}, t)$, $\theta^i(\vec{r}, t)$. Требование, чтобы потоки $\vec{I}^{(a)}$ удовлетворяли еще каким-либо дополнительным соотношениям, например, равенствам (47), будет эквивалентно наложению дополнительных условий на функции $\rho^i(\vec{r}, t)$, $\theta^i(\vec{r}, t)$, что сделает систему уравнений гидродинамики переопределенной.

Из соотношения (26) также следует, что в строгой теории термодинамические силы X_i всегда задаются соотношениями

$$X_i = \frac{\partial \rho^i}{\partial \vec{r}} \quad \text{или} \quad X_i = \frac{\partial \theta^i}{\partial \vec{r}}. \quad (50)$$

Поэтому силы X_i нельзя отождествлять ни с градиентами химического потенциала, ни с градиентами скоростей. Причина очевидна: строгого определения химического потенциала для неравновесных систем вообще не существует, а градиенты скоростей имеют тензорную размерность, отличную от размерности потока энергии $\vec{J}$. Однако в анизотропных средах, коэффициенты переноса которых также имеют тензорную размерность, зависимость $\vec{J}$ от градиентов скоростей может появиться.

Наконец, из строгой теории также следует, что кинетические коэффициенты L_{ik} могут иметь смысл либо коэффициентов теплопроводности λ_{ik} , либо коэффициентов потенциалопроводности χ_{ik} , т.е.

$$L_{ik} = \lambda_{ik} \quad \text{или} \quad L_{ik} = \chi_{ik}. \quad (51)$$

Соответственно условие Онзагера (48) может относиться только к этим коэффициентам; никаких других перекрестных соотношений не существует.

В заключение замечу, что при написании выражения для потока внутренней энергии (обычно отождествляемого с потоком тепла) практически всегда ограничиваются формулой Фурье, согласно которой этот поток пропорционален градиенту температуры; зависимость потока от градиента плотности, как правило, при этом не учитывается.

Легко видеть, что в этом приближении из выражения для потока внутренней энергии исчезают все члены, пропорциональные χ_{ik} , а с ними исчезает и зависимость от концентраций отдельных компонент ρ^i . А если еще учесть, что при этом в хорошем приближении $\theta^i = \tilde{\theta}$, то в конце концов пренебрежение χ_{ik} приводит к уравнениям гидродинамики, вообще не содержащим перекрестных членов. В результате в этом приближении соотношения (48) необратимой термодинамики оказываются в полном несоответствии с законами сохранения.

Из приведенных выше соображений следует, что вывод уравнений диффузии и уравнений гидродинамики многокомпонентных систем из первых принципов оказался полезным, по крайней мере, в том отношении, что он позволил уточнить постановку некоторых принципиальных вопросов теории процессов переноса.

Благодарности. Работа поддержана грантом РФФИ № 01-03-32106.

Список литературы

- [1] Г. А. Мартынов. ТМФ. 2002. Т. 133. № 1. С. 121.
- [2] Г. А. Мартынов. ТМФ. 2003. Т. 134. № 2. С. 325.
- [3] Г. А. Мартынов. ТМФ. 2003. Т. 134. № 3. С. 487.
- [4] Дж. Уленбек, Дж. Форд. Лекции по статистической механике. М.: Мир, 1965.
- [5] В. М. Жданов, В. И. Ролдугин. УФН. 1998. Т. 168. № 4. С. 407.

Поступила в редакцию 20.V.2002 г.