

ODPOWIEDNIOŚĆ MIĘDZY RÓWNIANAMI TERMODYFUZJI I TEORII MIESZANIN

JAN KUBIK

Wyższa Szkoła Inżynierska w Opolu

Wiele form transportu masy i ciepła w ciałach stałych i cieczach z powodzeniem można opisać przez równania termodyfuzji, w których uwzględnia się fakt częstego sprzężenia między obu rodzajami przepływów. Problematyka ta należy już do klasycznych zagadnień fizyki o bogatej literaturze i licznych rozwiązaniach zadań początkowo-brzegowych. Zagadnienie to ulega jednak istotnej komplikacji jeżeli na procesy transportu masy i ciepła zacznie oddziaływać pole naprężeń i deformacje ośrodka. Przyczynę tego stanu rzeczy należy szukać m.in. w innym typie równań opisujących przepływ pędu w ośrodku w stosunku do przepływu ciepła i masy.

W ogólności możliwe są dwa sposoby łącznego opisu transportu masy, ciepła i pędu (krętu) w ośrodku.

Pierwszy polega na poszukiwaniu uogólnień klasycznych równań termodyfuzji i równań mechaniki. Sposób ten jak wiadomo — prowadzi do równań termodyfuzji sprężystej, lepko-sprężystej itp. Wyróżnia się przy tym szkielet oraz dyfundujące względem niego cząstki o odmiennych własnościach kinematycznych i dynamicznych. Z drugiej strony możliwe jest odmienne podejście, kiedy każdemu rodzajowi cząstek przypisujemy równoprawną kinematykę oraz własności przepływu, które zapewniają występowanie zarówno dyfuzji jak i transportu ciepła. Podejście takie jest oczywiście typowe dla teorii mieszanin. Zauważmy, że równoprawne potraktowanie własności kinematycznych każdego ze składników mieszaniny kontrastuje ze stosunkowo prostym i zawężonym potraktowaniem kinematyki dyfundującej masy w termodyfuzji. Istotnie, w termodyfuzji analizuje się tylko kinematykę szkieletu, zaś migrację masy opisuje skalarowe pole koncentracji, którego gradient wyznacza dopiero przepływ dyfundującego składnika.

Podstawy teorii mieszanin pochodzą z prac C. Truesdella, a dalszy jej rozwój zawdzięczamy A. C. Eringenowi, J. D. Ingramowi, A. E. Greenowi, N. Millsowi. Termodynamiczne podstawy teorii podał I. Müller, zaś najpełniejszy wykład zawiera monografia R. Bowena [2]. Nieco inny był rozwój mechanicznych uogólnień termodyfuzji, które znajdujemy w pracach Ju. S. Podstrigacza z lat sześćdziesiątych oraz W. Nowackiego [7] i Aifantisa [1]. Wiele ciekawych wyników z termodyfuzji sprężystej a także z uwzględnieniem przepływu ładunku elektrycznego, uzyskano w ośrodku poznańskim, natomiast równania termodyfuzji lepko-sprężystej podano w pracy [6].

Konsekwencją formalną obu podejść są rozbudowane układy równań charakterystyczne dla zadań brzegowych teorii mieszanin i względnie proste równania termodynamiki. Istotnie, w teorii mieszanin ruch każdego składnika opisują trzy równania, którym odpowiadają w termodynamice równania ujmujące tylko ruch szkieletu oraz skalarowe równania transportu pozostałych składników.

Przedstawione porównanie sugeruje, że celowe jest określenie tej klasy przepływów wieloskładnikowej mieszaniny, która może być aproksymowana przez równania termodynamiki. Ponadto, poszukiwana w pracy odpowiedniość między lokalnymi postaciami bilansów teorii mieszanin i termodynamiki może pośrednio służyć do uzasadnienia poprawności równań termodynamiki.

W całej pracy korzystamy z tradycyjnych oznaczeń stosowanych np. w pracach [2, 4, 5, 8]

2. Równania bilansów mieszaniny wieloskładnikowej

Przedstawimy równania bilansów masy, pędu, energii dla każdego ze składników mieszaniny z osobna oraz dla całej mieszaniny w postaci globalnej i lokalnej. W literaturze przedmiotu znane są już dosyć złożone propozycje tych bilansów, w których uwzględnia się różne rodzaje oddziaływań. W niniejszym opracowaniu analizować będziemy jednak najprostszą postać tych bilansów, zakładając jedynie, że w członie źródłowym bilansu dla pojedynczego składnika wystąpi oddziaływanie z pozostałymi składnikami mieszaniny. Oddziaływanie to interpretujemy kolejno jako przekaz masy, pędu, energii i entropii od pozostałych składników.

Bilans masy dla pojedynczego składnika ma postać ($\alpha = 0, 1, 2 \dots n$)

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho^\alpha dV = R^\alpha; \quad \frac{\partial \rho^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho^\alpha v_k^\alpha) = R^\alpha, \quad (2.1)$$

zaś bilans masy dla całej mieszaniny

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV = 0, \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho^0 + \dots + \rho^n) + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho^0 v_k^0 + \dots + \rho^n v_k^n) = R^0 + \dots + R^n,$$

$$R^0 + \dots + R^n = 0,$$

czyli

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho w_k) = 0, \quad \text{przy czym}$$

$$\sum_\alpha R^\alpha = 0, \quad \rho w_k = \sum_\alpha \rho^\alpha v_k^\alpha, \quad \sum_\alpha \rho^\alpha u_k^\alpha = 0.$$

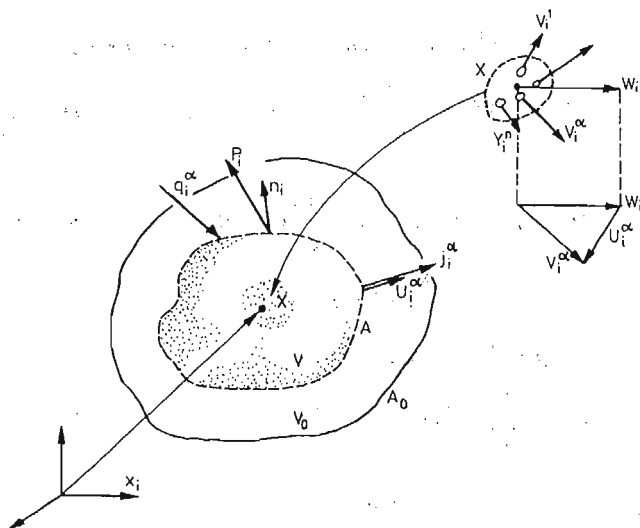
Prędkość v_i^α każdego ze składników mieszaniny można przedstawić jako sumę prędkości barycentrycznej w_k oraz przyrostu $u_k^\alpha (v_i^\alpha = w_k + u_k^\alpha)$

Bilans masy przyjmie wówczas formę

$$\frac{\partial \varrho^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} [\varrho^\alpha (w_k + v_k^\alpha)] = R^\alpha \quad (2.3)$$

Wprowadzając z kolei koncentrację $c^\alpha = \frac{\varrho^\alpha}{\varrho}$ składnika (α) i dokonując przekształceń

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\varrho c^\alpha) + \frac{\partial}{\partial x_k} (\varrho c^\alpha v_k^\alpha) &= R^\alpha, \\ \varrho \frac{\partial c^\alpha}{\partial t} + \varrho w_k \frac{\partial c^\alpha}{\partial x_k} + \varrho u_k^\alpha \frac{\partial c^\alpha}{\partial x_k} + c^\alpha \frac{\partial \varrho}{\partial t} + c^\alpha \frac{\partial}{\partial x_k} [\varrho (w_k + U_k^\alpha)] &= R^\alpha, \\ \varrho \frac{dc^\alpha}{dt} + c^\alpha \left(\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\varrho w_k) \right) + \varrho u_k^\alpha \frac{\partial c^\alpha}{\partial x_k} + c^\alpha \frac{\partial}{\partial x_k} (\varrho U_k^\alpha) &= R^\alpha, \\ \varrho \frac{dc^\alpha}{dt} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\varrho c^\alpha u_k^\alpha) &= R^\alpha, \end{aligned} \quad (2.4)$$



Rys. 1. Kinematyka mieszaniny

uzyskujemy następujące równanie bilansu masy dla składnika (α):

$$\varrho \frac{dc^\alpha}{dt} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\varrho c^\alpha u_k^\alpha) = R^\alpha, \quad j_k^\alpha = \varrho c^\alpha u_k^\alpha. \quad (2.5)$$

Bilans pędu dla komponenta (α) ma postać klasyczną z tym, że przekaz pędu od pozostałych składników ujmuje człon źródłowy Φ_i^α

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_V \varrho^\alpha v_i^\alpha dV &= \int_V (\varrho^\alpha F_i^\alpha + \Phi_i^\alpha) dV + \int_A p_i^\alpha dA \\ \varrho^\alpha \frac{dv_i^\alpha}{dt} &= -v_i^\alpha R^\alpha + \Phi_i^\alpha + \varrho^\alpha F_i^\alpha + t_{ij,j}^\alpha \end{aligned} \quad (2.6)$$

a bilans pędu dla całej mieszaniny przyjmie formę

$$\sum_{\alpha} \frac{d}{dt} \int_V \varrho^{\alpha} v_i^{\alpha} dV = \sum_{\alpha} \int_V (\varrho^{\alpha} F_{i,j}^{\alpha} + \Phi_i^{\alpha}) dV + \sum_{\alpha} \int_A t_{ij}^{\alpha} n_j dA, \quad (2.7)$$

$$\varrho \frac{dw_i}{dt} = \varrho F_i + (t_{ij} - \sum_{\alpha} \varrho^{\alpha} v_i^{\alpha} v_j^{\alpha})_{,j},$$

gdzie:

$$\varrho F_i = \sum_{\alpha} \varrho^{\alpha} F_i^{\alpha}, \quad \sum_{\alpha} \Phi_i^{\alpha} = 0, \quad t_{ij} = \sum_{\alpha} t_{ij}^{\alpha}, \quad t_{ij} = t_{ji}.$$

Bilans energii dla całej mieszaniny przedstawiamy w formie uwzględniającej również przekaz energii E^{α} do składnika (α), a pochodzący od pozostałych składników.

$$\sum_{\alpha} \frac{d}{dt} \int_V \varrho^{\alpha} (U^{\alpha} + K^{\alpha}) dV = \sum_{\alpha} \int_V (\varrho^{\alpha} r^{\alpha} + \varrho^{\alpha} F_i^{\alpha} v_i^{\alpha} + E^{\alpha}) dV + \sum_{\alpha} \int_A (t_{ij}^{\alpha} v_j^{\alpha} + q_i^{\alpha}) n_i dA \quad (2.8)$$

zaś po wykorzystaniu poprzednich bilansów i wprowadzeniu wielkości:

$$\varrho U = \sum_{\alpha} \varrho^{\alpha} U^{\alpha}, \quad \varrho K = \sum_{\alpha} \varrho^{\alpha} K^{\alpha}, \quad \varrho r = \sum_{\alpha} \varrho^{\alpha} r^{\alpha}, \quad q_i = \sum_{\alpha} q_i^{\alpha}$$

będzie

$$\varrho \frac{d}{dt} (U + K) = \varrho r + \varrho F_i w_i + \sum_{\alpha} \varrho^{\alpha} F_i^{\alpha} u_i^{\alpha} - q_{i,i} + (t_{ij} w_j)_{,i} + \sum_{\alpha} [(t_{ij}^{\alpha} u_j^{\alpha}) - \varrho^{\alpha} (U^{\alpha} + K^{\alpha}) u_i^{\alpha}]_{,i}. \quad (2.9)$$

W powyższym równaniu posilkowano się równościami

$$\sum_{\alpha} \varrho^{\alpha} F_i^{\alpha} v_i^{\alpha} = \sum_{\alpha} \varrho^{\alpha} F_i^{\alpha} w_i + \sum_{\alpha} \varrho^{\alpha} F_i^{\alpha} u_i^{\alpha} = \varrho F_i w_i + \sum_{\alpha} \varrho^{\alpha} F_i^{\alpha} u_i^{\alpha}, \quad (2.10)$$

$$\sum_{\alpha} t_{ij}^{\alpha} v_j^{\alpha} = t_{ij} w_j + \sum_{\alpha} t_{ij}^{\alpha} u_j^{\alpha}.$$

Bilans energii przedstawiliśmy tutaj dla całej mieszaniny, pomijając bilans dla pojedynczego składnika. Podobnie postąpimy w przypadku nierówności wzrostu entropii, którą podamy także dla całej mieszaniny.

Nierówność wzrostu entropii dla mieszaniny ma postać

$$\sum_{\alpha} \frac{d}{dt} \int_V \varrho^{\alpha} S^{\alpha} dV \geq \sum_{\alpha} \int_V \frac{\varrho^{\alpha} r^{\alpha}}{T} dV - \sum_{\alpha} \int_A \left(\frac{q_i^{\alpha}}{T} \right) n_i dA, \quad (2.11)$$

$$\varrho \frac{dS}{dt} \geq \frac{\varrho r}{T} - \left(\frac{q_i}{T} \right)_{,i} - \sum_{\alpha} (\varrho^{\alpha} u_i^{\alpha} S^{\alpha})_{,i}, \quad (2.12)$$

gdzie:

$$\varrho S = \sum_{\alpha} \varrho^{\alpha} S^{\alpha}.$$

W podanych równaniach przyjęto powszechnie stosowane oznaczenia, w szczególności zaś przez ρ , ρ^α , w_k , v_k^α , u_k^α , R^α , $\rho^\alpha F_i^\alpha$, Φ_i^α , t_{ij}^α , $\rho^\alpha U^\alpha$, $\rho^\alpha K^\alpha$, $\rho^\alpha S^\alpha$, $\rho^\alpha r^\alpha$, q^α oznaczono kolejno gęstości całej mieszaniny i składnika, prędkość średnią i składnika (α) oraz przyrost prędkości w stosunku do wartości średniej, źródło masy, siłę masową, przekaz pędu od pozostałych składników, tensor naprężenia składnika, energię wewnętrzną i kinetyczną, entropię, źródło oraz strumień ciepła składnika α .

3. Porównanie równań bilansów teorii mieszanin i termodyfuzji

Lokalne formy równań bilansów masy, pędu, energii i nierówność wzrostu entropii pozwalają na porównanie ich z analogicznymi równaniami występującymi w termodyfuzji. Istotnie, bilanse masy i energii posiadają postacie zbliżone, zaś w bilansie pędu mieszaniny występuje składnik $\sum_\alpha \rho^\alpha u_i^\alpha u_j^\alpha$ różniący ten bilans od analogicznego w termodyfuzji.

Przyjmujemy w równaniach bilansów mieszaniny, że siła masowa, energia wewnętrzna oraz entropia jednostki masy każdego z n składników są takie same, tzn. $F_i^1 = F_i^2 = \dots = F_i^n$, $U^1 = U^2 = \dots = U^n$, $S^1 = S^2 = \dots = S^n$. Założenie to prowadzi do następującego układu bilansów teorii mieszanin

$$\begin{aligned} \rho \frac{dc^\alpha}{dt} &= R^\alpha - (j_i^\alpha)_{,i} \\ \rho \frac{dw_i}{dt} &= \rho F_i + \left(t_{ij} - \sum_\alpha \rho^\alpha u_i^\alpha u_j^\alpha \right)_{,j} \\ \rho \frac{d}{dt} (U + K) &= \rho r + \rho F_i w_i + \left(t_{ij} w_j - q_i + \sum_\alpha t_{ij}^\alpha u_j^\alpha - \sum_\alpha K^\alpha \rho^\alpha u_i^\alpha \right)_{,i} \\ \rho \frac{dS}{dt} &\geq \frac{\rho r}{T} - \left(\frac{q_i}{T} \right)_{,i} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Przeanalizujemy teraz dalszy szczególny przepływ, kiedy $\sum_\alpha \rho^\alpha u_i^\alpha u_j^\alpha \approx 0$ Zachodzą tutaj dwie możliwości

(ϵ_1) istnieje jeden wyróżniony składnik o dominującej gęstości ρ^0 (np. szkielet ciała kapilarno-porowatego), tak, że zachodzi

$$[\rho^0 \gg \rho^\delta, \delta = 1, 2, \dots, n] \Rightarrow [|\rho^0 u_i^0| \rightarrow 0], \quad (3.2)$$

oraz:

$$\rho w_i \cong \rho^0 v_i^0,$$

tzn. prędkość średnia ρw_i jest zbliżona do prędkości składnika o gęstości ρ^0 , co ma miejsce w czasie migracji rozproszonego składnika w szkielecie.

(ϵ_2) istnieje kilka składników o porównywalnej masie $\rho^0 \sim \rho^1 \sim \dots \sim \rho^\beta \dots \sim \rho^k$ i identycznych prędkościach $v_i^0 = v_i^1 = \dots = v_i^k$ oraz zachodzi

$$[\rho^\beta \gg \rho^\gamma, \beta = 0, 1, \dots, k, \gamma = k+1, \dots, n] \Rightarrow [|\rho^\beta u_i^\beta| \rightarrow 0] \quad (3.3)$$

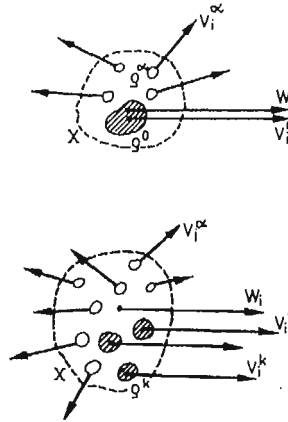
oraz

$$\rho w_i \cong \sum_{\beta} \rho^{\beta} v_i^{\beta}$$

Zauważmy, że konsekwencją przyjęcia ograniczeń (3.2) i (3.3) są również nierówności

$$\rho^0 K^0 \gg \rho^{\delta} K^{\delta}, \quad \delta = 1, 2, \dots, n \tag{3.4}$$

w przypadku (ε_1)



Rys. 2. Cząstka z wyróżnionym elementem

oraz:

$$\sum_{\beta} \rho^{\beta} K^{\beta} \gg \rho^{\gamma} K^{\gamma}, \quad \beta = 0, 1, \dots, k \quad \gamma = k+1, \dots, n \tag{3.5}$$

dla przypadku (ε_2) ,

które pozwalają pominąć składniki $\sum_{\alpha} \rho^{\alpha} u_i^{\alpha} K^{\alpha}$ w bilansie energii.

Jeżeli teraz dokonamy podstawienia wg relacji

$$\sum_{\alpha} (t_{ij}^{\alpha} u_j^{\alpha})_{,i} = \sum_{\alpha} \left(\frac{1}{\rho^{\alpha}} t_{ij}^{\alpha} \rho^{\alpha} u_j^{\alpha} \right)_{,i} = \sum_{\alpha} (M_{ijj}^{\alpha})_{,i} \tag{3.6}$$

lub

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} (t_{ij}^{\alpha} u_j^{\alpha})_{,i} &= \sum_{\alpha} \left[\frac{1}{\rho^{\alpha}} \left(t_{ij}^{\alpha} - \frac{1}{3} t_{ii}^{\alpha} \delta_{ij} \right) j_j^{\alpha} + \frac{1}{\rho^{\alpha}} \left(\frac{1}{3} t_{ii}^{\alpha} \right) j_j^{\alpha} \delta_{ij} \right]_{,i} = \\ &= \sum_{\alpha} \left[\frac{1}{\rho^{\alpha}} S_{ijj}^{\alpha} \right]_{,i} + \sum_{\alpha} \left[\frac{1}{\rho^{\alpha}} \frac{t_{ii}^{\alpha}}{3} j_j^{\alpha} \right]_{,i} = \\ &= \sum_{\alpha} (\bar{M}_{ijj}^{\alpha})_{,i} + \sum_{\alpha} (\bar{M}^{\alpha} j_i)_{,i} \end{aligned}$$

to tensor M_{ij}^{α} charakteryzować będzie przepływ masy wywołany gradientami pól naprężeń t_{ij}^{α} . Zauważmy przy tym, że przepływ ten ustanie, kiedy $t_{ij}^1 = \dots = t_{ij}^n$.

W klasycznej termodyfizji w ciecie stałym przepływ masy w bilansie energii reprezentuje strumień $M^\alpha j_i^\alpha$, gdzie M^α jest potencjałem chemicznym dyfundującego składnika a j_i^α strumieniem masy. Wynika stąd, że pełną zgodność równań bilansów termodyfuzji i teorii mieszanin możemy uzyskać jedynie w przypadku, kiedy $M_{ij}^\alpha = M^\alpha \delta_{ij}$.

Zachodzi wówczas

$$\sum_{\alpha} (M_{ij}^{\alpha} j_j^{\alpha})_{,i} = \sum_{\alpha} (M^{\alpha} \delta_{ij} j_j^{\alpha})_{,i} = \sum_{\alpha} (M^{\alpha} j_i^{\alpha})_{,i}, \quad (3.7)$$

czyli potencjał $M_{ij}^{\alpha} = \frac{1}{\varrho^{\alpha}} t_{ij}^{\alpha}$ należy zastąpić wyrażeniem $M^{\alpha} = \frac{1}{\varrho^{\alpha}} t^{\alpha}$, gdzie $t^{\alpha} = t_{ii}^{\alpha}$.

Uzyskamy wówczas następujący układ bilansów

$$\begin{aligned} \varrho \frac{dc^{\alpha}}{dt} &= R^{\alpha} - j_{k,k}^{\alpha}, \quad j_k^{\alpha} = \varrho^{\alpha} v_k^{\alpha}, \\ \varrho \frac{dw}{dt} &= \varrho F_i + t_{ik,k}, \\ \varrho \frac{d}{dt} (U + K) &= \varrho r + \varrho F_i w_i + (t_{kj} w_j - q_k - \sum_{\alpha} M^{\alpha} j_k^{\alpha})_{,k}, \\ \varrho \frac{dS}{dt} &\geq \frac{\varrho r}{T} - \left(\frac{q_k}{T} \right)_{,k} \end{aligned} \quad (3.8)$$

analogiczny jak w termodyfuzji.

Literatura

1. E. C. AIFANTIS, *Diffusion of a perfect fluid in a linear elastic stress field*, Mech. Res. Comm. 3, 245 - 250 1976,
2. R. M. BOWEN, *Theory of Mixtures*, in.: Continuum Physics, Acad. Pres New York 1976,
3. A. C. ERINGEN, J. D. INGRAM, *A continuum theory of chemically reacting media*, Int. J. Eng. Sci 5, 189 - 222 1967,
4. A. E. GREEN, P. M. NAGHDI, *A theory of mixtures*, Arch. Rat. Mech. and Analysis 24, 243 - 263, 1967
5. J. KUBIK, *Thermidiffusion flows in a solid with a dominant constituent*, Ruhr- Uni Bochum, IfM 44, 1985,
6. J. KUBIK, *Analogie i podobieństwo liniowych ośrodków odkształcalnych*, ZN Pol. Śl., Mon. 38, Gliwice 1975,
7. W. NOWACKI, *Certain problems of thermidiffusion in solids*, AMS, 23, 6, 1971,
8. I. MÜLLER, *Thermodynamik*. (Die Grundlagen der Materialtheorie) Bertelsmann Universitätsverlag Düsseldorf 1973,
9. K. WILMAŃSKI, *On thermodynamics and function of states of non-isolated systems*, Arch. Ration. Mech. and Analysis 45, 251 - 281, 1972,
10. K. WILMAŃSKI, *Podstawy termodynamiki fenomenologicznej*, PWN, Warszawa 1974.

Резюме

СООТВЕСТВИЕ УРАВНЕНИЙ ТЕРМОДИФУЗИИ И ТЕОРИИ СМЕСЕЙ

В статье сравнено уравнения теории смесей уравнениями термодиффузии в твердом теле. С этого сравнения следует, что для некоторых случаев теории смесей получаются уравнения похожие уравнениям термодиффузии.

S u m m a r y

RELATION BETWEEN EQUATIONS OF THERMODIFFUSION AND THOSE OF THE
THEORY OF MIXTURES

The equations of the theory of mixtures and those of the viscoelastic thermodiffusion are compared. It results from the comparison particular flows of the theory of mixtures supply the equations similar to the equations of the viscoelastic thermodiffusion.

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 18 kwietnia 1985 roku.
