

ся настолько, что жидкость можно считать обладающей очень короткой памятью, неустойчивость возникает через стационарное состояние.

Поступила 3 XI 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гарифуллин Ф. А. Устойчивость слоя упруговязкой жидкости при подогреве снизу.— ПМТФ, 1974, № 6.
2. Pipkin A. C. Small finite deformations of viscoelastic solids.— «Rev. Mod. Phys.», 1964, vol. 36, N 5.
3. Pipkin A. C., Owen D. R. Nearly viscometric flows.— «Phys. Fluids», 1967, vol. 10, N 4.
4. McIntire L. V., Schowalter W. R. Stability of viscoelastic fluids: plane Couette flow with superposed temperature gradient.— «Trans. Soc. Rheol.», 1970, vol. 14, N 4.
5. Гершуни Г. З., Жуховицкий Е. М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М., «Наука», 1972.
6. Kondo H. Effects of finite conductivity and finite thickness of the walls of a fluid tank on the convective instability.— «J. Meteorol. Soc. Japan», 1971, vol. 49, N 6.
7. Гершуни Г. З., Жуховицкий Е. М., Семакин И. Г. О конвективной неустойчивости жидкости в горизонтальном слое, разделяющем массивы разной теплопроводности.— «Учен. зап. Пермск. ун-та», 1971, № 248. Гидродинамика, вып. 3.
8. Vest C. M., Agraci V. S. Overstability of a viscoelastic fluid layer heated from below.— «J. Fluid Mech.», 1969, vol. 36, N 3.

ИУДК 530.161/162

### К ОБЩЕЙ ТЕОРИИ ТЕПЛОМАССОБМЕНА В ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ МЕХАНИЧЕСКИ РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ НАЛИЧИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В РАМКАХ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

А. С. Плешанов

(Москва)

Общий анализ влияния химических реакций на процессы переноса тепла и вещества был предметом исследований ряда авторов (см. библиографию в [1]). Такого рода анализ для механически равновесных систем в симметричной форме проведен в [2]. В данной работе показано, что описание химических процессов может осуществляться в определенном смысле независимо от процессов тепло-массопереноса.

Процессы в механически равновесной (покоящейся) системе, состоящей из  $k$  химических компонент  $K_i(i, i = 1, \dots, k)$ , между которыми проходят  $r$  независимых реакций  $R_s(s, t = 1, \dots, r)$ , описываются  $k$  уравнениями непрерывности

$$(1) \quad \rho \frac{\partial c_i}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{I}_i = \sum_s m_i v_{is} \theta_s,$$

где при прочих обозначениях  $c_i$  — массовая доля;  $\mathbf{I}_i$  — диффузионный поток;  $m_i$  — молекулярный вес, г/моль;  $\theta_s$  — скорость  $R_s$ , моль/см<sup>3</sup>·с;

$\nu_{is}$  — стехиометрический коэффициент  $K_i$  в  $R_s$ , условием механического равновесия

$$(2) \quad \nabla p = \rho z \mathbf{E},$$

где  $z$  — свободный заряд на единицу массы, и уравнением энергии в обычных обозначениях

$$(3) \quad \partial \rho \varepsilon / \partial t + \operatorname{div} \mathbf{q} = (\mathbf{j} \mathbf{E}).$$

Система (1)—(3) дополняется соотношением Гиббса

$$(4) \quad d\varepsilon + p dV = T ds + \sum_i \mu_i dc_i,$$

где  $\mu_i$  — химический потенциал на единицу массы, условием потенциальности электрического поля

$$(5) \quad \mathbf{E} = -\nabla \varphi$$

и уравнением Пуассона

$$(6) \quad \operatorname{div} \mathbf{D} = \rho z.$$

Кроме того, в низкочастотном приближении условие непрерывности электрического тока имеет вид

$$(7) \quad \operatorname{div} \mathbf{j} = 0.$$

Из (1) — (4) следует уравнение возникновения энтропии

$$(8) \quad \rho \frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div} \frac{1}{T} \left( \mathbf{q} - \sum_i \mu_i \mathbf{I}_i \right) = (\mathbf{q} \nabla) \frac{1}{T} - \\ - \sum_i (\mathbf{I}_i \nabla) \frac{\mu_i}{T} - \sum_s \theta_s \frac{A_s}{T} + \frac{1}{T} (\mathbf{j} \mathbf{E}),$$

где  $A_s = \sum_i \nu_{is} m_i \mu_i = \sum_i \nu_{is} M_i$  — химическое сродство. В дальнейшем удобно использовать функции Планка  $\bar{\mu}_i = \mu_i/T$  и  $\bar{A}_s = A_s/T$ . Введя электрохимический потенциал

$$\mu_i^* = \mu_i + z_i \varphi,$$

где  $z_i$  — заряд  $K_i$  на единицу массы, и обобщенный тепловой поток  $\mathbf{q}^* = \mathbf{q} + \mathbf{j} \varphi$ , приведем (8) к виду, не содержащему явно электрический член,

$$(9) \quad \rho \frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div} \frac{1}{T} \left( \mathbf{q} - \sum_i \mu_i^* \mathbf{I}_i \right) = (\mathbf{q}^* \nabla) \frac{1}{T} - \\ - \sum_i (\mathbf{I}_i \nabla) \bar{\mu}_i^* - \sum_s \theta_s \bar{A}_s.$$

При этом

$$\mathbf{q}^* - \sum_i \mu_i^* \mathbf{I}_i = \mathbf{q} - \sum_i \mu_i \mathbf{I}_i$$

и в силу сохранения электрического заряда при реакциях вида

$$\sum_i \nu_{is} m_i z_i \equiv \sum_i \nu_{is} Z_i = 0$$

имеет место  $\bar{A}_s^* = A_s$ .

8\*

Можно убедиться, что преобразованное соотношение Гиббса (4) при условии механического равновесия (2) в поле консервативных сил, согласно (5), имеет вид

$$dg^* = -sdT + \sum_i \mu_i^* dc_i,$$

где  $g$  — удельный собственно термодинамический потенциал. Обобщенное соотношение Гиббса — Дюгема записывается в форме

$$sdT + \sum_i c_i d\mu_i^* = 0.$$

И, наконец, имеем соотношение

$$h^* \nabla \frac{1}{T} = \sum_i c_i \nabla \bar{\mu}_i^*,$$

которое позволяет записать (9) в форме [2]

$$(10) \quad \rho \frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div} \frac{1}{T} \left( \mathbf{q} - \sum_i \mu_i \mathbf{I}_i \right) = - \sum_i (\mathbf{K}_i \nabla) \bar{\mu}_i^* - \sum_s \theta_s \bar{A}_s,$$

$$\text{где } \mathbf{K}_i^* = \mathbf{I}_i - c_i \mathbf{q}^* / h^*, h^* -$$

обобщенная энтальпия.

По поводу уравнений (9), (10) следует отметить, что они инвариантны относительно уровней отсчета  $\varphi$  и  $h^*$ . В частности, всегда можно определить  $h^*$  так, чтобы эта величина была положительной при любой  $T > 0$ .

Уравнение (10) совпадает с соответствующим уравнением [2] при введенных обобщениях  $\mu_i$  и  $\mathbf{K}_i$ . Опуская в дальнейшем индекс \*, имеем для возникновения  $s$  выражение [2]

$$(11) \quad \sigma = - \sum_i (\mathbf{K}_i \nabla) \bar{\mu}_i - \sum_s \theta_s \bar{A}_s,$$

из которого следуют общие кинетические уравнения термодинамики необратимых процессов

$$(12) \quad \theta_s = - \sum_t L_{st} \bar{A}_t;$$

$$(13) \quad \mathbf{K}_i = - \sum_j M_{ij} \nabla \bar{\mu}_j,$$

где  $L_{st} = L_{ts}$  и  $M_{ij} = M_{ji}$  — кинетические коэффициенты. Отсутствие корреляций между скалярными и векторными величинами в (12), (13) является следствием принципа Кюри. Оказывается, что в данном случае существует дополнительное уменьшение корреляций в уравнениях (13).

Пусть рассматриваемая система состоит из  $a$  различных сортов атомов  $A_l$  ( $l, m = 1, \dots, a$ ). По определению независимых реакций имеет место  $a = k - r$ . Упорядочим  $K_i$  таким образом, чтобы на первых  $a$  местах стояли  $A_l$ , а на остальных — молекулы  $K_{a+s} = \sum_l n_{l,a+s} A_l$ , где

$n_{l, a+s}$  — число  $A_l$  в  $K_{a+s}$ . Рассматривая в качестве независимых реакций реакции рекомбинации, перепишем (1) в виде

$$(14) \quad \rho = \frac{\partial c_l}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{I}_l = - \sum_s m_l n_{l,a+s} \theta_s;$$

$$(15) \quad \rho \frac{\partial c_{a+s}}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{I}_{a+s} = m_{a+s} \theta_s.$$

Комбинация (14), (15) дает вместо (14) уравнения

$$(16) \quad \rho \frac{\partial c_l^0}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{I}_l^0 = 0,$$

где

$$(17) \quad \begin{aligned} c_l^0 &= c_l + \sum_s \frac{n_{l,a+s} m_l}{m_{a+s}} c_{a+s}; \\ \mathbf{I}_l^0 &= \mathbf{I}_l + \sum_s \frac{n_{l,a+s} m_l}{m_{a+s}} \mathbf{I}_{a+s}. \end{aligned}$$

Таким образом, уравнения непрерывности (16) для общих чисел атомов в системе имеют вид обычных уравнений без химических членов. Перейдя в (11) к  $\mathbf{K}_l^0$  аналогично (17), получим

$$(18) \quad \sigma = - \sum_l (\mathbf{k}_l^0 \nabla) \bar{M}_l - \sum_s (\mathbf{k}_{a+s} \nabla) \bar{A}_s - \sum_s \theta_s \bar{A}_s,$$

где  $\mathbf{k}_i = \mathbf{K}_i/m_i$ . Кинетические уравнения, следующие из (18), в общем случае имеют вид (12), (13), т. е., в частности,

$$(19) \quad \begin{aligned} \mathbf{k}_l^0 &= - \sum_m M_{lm} \nabla \bar{M}_m - \sum_s M_{ls} \nabla \bar{A}_s, \\ \mathbf{k}_{a+s} &= - \sum_l M_{sl} \nabla \bar{M}_l - \sum_t M_{st} \nabla \bar{A}_t. \end{aligned}$$

Подвергнем переменные в (18), (19) некоторым линейным преобразованиям, оставляющим выражение (18) и уравнения (15), (16) инвариантными. Эти преобразования имеют вид

$$(20) \quad \begin{aligned} \bar{A}_s &= \sum_t a_{st} A'_t, \\ \theta_s &= \sum_t b_{st} \theta'_t, \quad \mathbf{k}_{a+s} = \sum_t b_{st} \mathbf{k}'_{a+t}, \\ \bar{M}_l &= \sum_m c_{lm} \bar{M}'_m, \quad \mathbf{k}_l^0 = \sum_m d_{lm} \mathbf{k}'_m, \end{aligned}$$

при этом 
$$\sum_{s'} a_{s's} b_{s't} = \delta_{st}, \quad \sum_{l'} c_{l'l} d_{l'm} = \delta_{lm},$$

где  $\delta_{st}$  и  $\delta_{lm}$  — символы Кронекера, так что неизвестными величинами в (20) являются  $r^2$  значений  $a_{st}$  и  $a^2$  значений  $c_{lm}$ . Подставляя выражения (20) в (18), (19), получим

$$\begin{aligned} \sigma &= - \sum_l (\mathbf{k}_l^{0'} \nabla) \bar{M}'_l - \sum_s (\mathbf{k}'_{a+s} \nabla) \bar{A}'_s - \sum_s \theta'_s \bar{A}'_s; \\ \mathbf{k}_l^{0'} &= - \sum_m M'_{lm} \nabla \bar{M}'_m - \sum_s M'_{ls} \nabla \bar{A}'_s; \\ \mathbf{k}'_{a+s} &= - \sum_l M'_{sl} \nabla \bar{M}'_l - \sum_t M'_{st} \nabla \bar{A}'_t, \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} M'_{lm} &= \sum_{l',m'} M_{l'm'} c_{l'l} c_{m'm}, \\ M'_{ls} &= \sum_{m,t} M_{mt} a_{ts} c_{ml} = M'_{st} = \sum_{m,t} M_{tm} a_{ts} c_{ml}, \\ M'_{st} &= \sum_{s',t'} M_{s't'} a_{s's} a_{t't}. \end{aligned}$$

Всегда можно выбрать значения  $a_{st}$  и  $c_{lm}$  так, чтобы выполнялись *ad* условий  $M'_{ls} = M'_{sl} = 0$ . Таким образом, в кинетических уравнениях (19) можно полагать, что корреляция между группной химическими членов  $\bar{A}_s$ ,  $\mathbf{k}_{a+s}$  и группой  $\bar{M}_l$ ,  $\mathbf{k}_l^0$  отсутствует.

В стационарном одномерном случае из (3), (5), (7) имеем

$$\mathbf{j} = \text{const}, \quad \mathbf{q}^* = \mathbf{q} + \mathbf{j}\varphi = \text{const},$$

а из (16)  $-\Gamma_l^0 = \text{const}$ , так что в линейном приближении  $\mathbf{k}_l^0 = \text{const}$ , и преобразованные уравнения (15) имеют вид

$$(21) \quad dk_{a+s}/dx = \vartheta_s.$$

Ввиду (12), (19) система уравнений (21) замкнута относительно функций Планка  $\bar{A}_s$  и записывается в виде

$$(22) \quad \frac{d}{dx} \sum_t M_{st} \frac{d}{dx} \bar{A}_t = \sum_t L_{st} \bar{A}_t.$$

При  $L_{st}, M_{st} = \text{const}$  решения (22) имеют вид

$$\bar{A}_s = \sum_t (C_{st}^+ e^{\lambda_t x} + C_{st}^- e^{-\lambda_t x}),$$

где  $r$  значений  $\lambda_t$  находятся из векового уравнения

$$|M_{st} \lambda^2 - L_{st}| = 0,$$

а из  $2r^2$  постоянных интегрирования  $C_{st}^{\pm}$  независимыми являются лишь  $2r$  величин, через которые выражаются остальные, согласно (22). Используя далее полученные решения, можно выразить  $z$  через  $\varphi$  и решить последнее уравнение (6).

Конкретный выбор независимых реакций достаточно произволен, при этом отличие от 0 перекрестных коэффициентов  $L_{st} (s \neq t)$  следует понимать как учет возможных зависимых реакций, не рассматриваемых в явном виде в рамках термодинамики необратимых процессов.

Далее, использование в качестве переменных функций Планка  $\bar{M}_l$  и  $\bar{A}_s$  делает возможным естественное обобщение проведенного анализа на случай неизотермических систем, когда температуры различных  $K_i$  не совпадают.

Отличие данного рассмотрения от аналогичного исследования [2] заключается в том, что в [2] производится диагонализация матриц  $||L_{st}||$  и  $||M_{ij}||$  и совершается переход к формальным переменным, смысл которых неясен, в то время как в данной работе анализ ведется в физических переменных (функциях Планка  $\bar{M}_l$  и  $\bar{A}_s$ ), что и позволяет сделать вывод об определенной автономности химических процессов. В общем случае все кинетические коэффициенты зависят от  $T$  и концентраций, так что полного расщепления исходной системы уравнений добиться невозможно.

Поступила 6 X 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. де Гроот, П. Мазур. Неравновесная термодинамика. М., «Мир», 1964.
2. Brown W. B. The thermodynamics of steady conduction-diffusion reaction states of multicomponent fluid systems.— «Trans. Faraday Soc.», 1958, vol. 54, pt 6, p. 772.