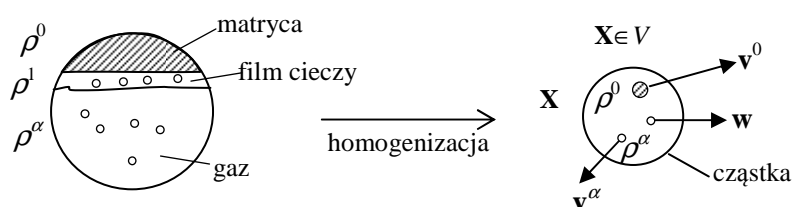


TERMOMECHANIKA CIAŁ WIELOSKŁADNIKOWYCH

21. Klasyczny ośrodek wieloskładnikowy

Dotychczasowe rozważania odnosiły się do klasycznego ośrodka jednoskładnikowego, który dobrze opisuje zmiany zachodzące w metalach i tworzywach. Tymczasem większość spotykanych w inżynierii i biologii materiałów posiada strukturę wieloskładnikową i wielofazową (rys. 21.1). Przykładem mogą być beton, ceramika, drewno, gdzie sąsiadują z sobą cząstki fazy stałej ($\alpha = 0$) z cieczą i gazami wypełniającymi pory ($\alpha = 1, 2, \dots$). Najprostszy opis tego typu materiałów i przepływów daje termodyfuzja.



Rys. 21.1. Model ciała wieloskładnikowego

W klasycznych ujęciach *termodyfuzji* analizuje się procesy transportu masy w wieloskładnikowych mieszaninach cieczy i gazów. Korzysta się przy tym jednak z ujęć I i II zasady termodynamiki w uproszczonym ciele jednorodnym.

Wymienione zasady mają klasyczną formę:

$$\text{I} \quad dU = dQ + dL \quad (21.1)$$

$$\text{II} \quad dS = \frac{dQ}{T} \quad (21.2)$$

$$\text{I}' \quad dU = TdS + pdV + \sum_{\alpha} M^{\alpha} dc^{\alpha} \quad \alpha = 0, 1, 2, \dots, n \quad (21.3)$$

Następnie postuluje się *energię wewnętrzną* w postaci

$$U = U(S, V, c^{\alpha}) \quad (21.4)$$

Różniczka energii wewnętrznej dU wynosi

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV + \sum_{\alpha} \frac{\partial U}{\partial c^{\alpha}} dc^{\alpha} \quad (21.5)$$

Podstawiając różniczkę dU do równania (II') otrzymamy

$$(T - \frac{\partial U}{\partial S})dS + (p - \frac{\partial U}{\partial V})dV + \sum_{\alpha} (M^{\alpha} - \frac{\partial U}{\partial c^{\alpha}}) dc^{\alpha} = 0 \quad (21.6)$$

Spełnienie tej równości dla dowolnego wyboru pól S, V i c^{α} , czyli entropii, objętości i stężeń prowadzi do równań konstytutywnych termodyfuzji

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, \quad p = \frac{\partial U}{\partial V}, \quad M^{\alpha} = \frac{\partial U}{\partial c^{\alpha}}$$

Wiele lat trwały próby przeniesienia wyników z *klasycznej termodynamiki* na *procesy nierównowagowe*. Wprowadzono w tym celu koncepcję tak zwanej lokalnej równowagi termodynamicznej układu do analizy procesów nierównowagowych. W koncepcji tej przyjmuje się, że stan nierównowagowy można aproksymować ciągiem zmian równowagowych. Założenie to, aczkolwiek wewnętrznie sprzeczne, po uzupełnieniu w 1931r. przez Onsagera wyrażeniem określającym dyssypację w procesie posłużyło do pierwszego opisu liniowych procesów nierównowagowych. W chwili obecnej wiadomo, że jest to zbyt uproszczone przybliżenie rzeczywistości, które jest jednak zupełnie poprawne ilościowo w zagadnieniach termosprężystych, elektrosprężystych, zawodzi zaś we wszystkich procesach w których dochodzi do reakcji chemicznych, przemian fazowych i reologii.

Obecnie w miejsce równania na różniczkę zupełną energii wewnętrznej dU mamy nierówność, która powinna być słuszna dla każdego wyboru $\dot{S}, \dot{\varepsilon}_{ij}, \dot{c}^{\alpha}$

$$\begin{aligned} (T - \frac{\partial U}{\partial S})\dot{S} + (\sigma_{ij} - \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}})\dot{\varepsilon}_{ij} + \sum_{\alpha} (M^{\alpha} - \frac{\partial U}{\partial c^{\alpha}})\dot{c}^{\alpha} - \frac{q_i T_{,i}}{T_0} - \\ - \sum_{\alpha} M^{\alpha} R^{\alpha} - \sum_{\alpha} j_i^{\alpha} M_{,i}^{\alpha} \geq 0 \end{aligned} \quad (21.7)$$

Można również porównać wyrażenie na różniczkę zupełną energii wewnętrznej- jak się to proponuje w klasycznej termodynamice z nierównością rezydualną, aby stwierdzić, że podejście zaproponowane przez W. Nolla i

B. Colemana w 1971r. jest szersze, ponieważ zawiera m.in. sprecyzowane ograniczenia na procesy transportu i dyssypację wewnętrzną.

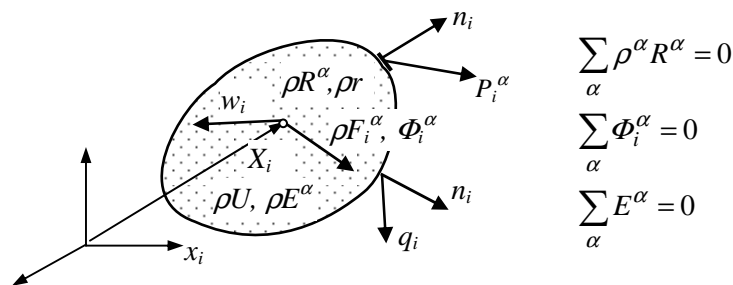
22. Materiały kapilarno - porowate

Oprócz wzmiankowanych poprzednio mieszanin gazów i cieczy, będziemy opisywali typowe materiały wielofazowe o złożonej strukturze. Przykładem takich materiałów mogą być kamienie, betony, ceramika czy materiały biologiczne, w których *oddziałują na siebie faza stała, ciekła i gazowa*. Materiały te posiadają duże znaczenie w technice i biologii, stąd też zbudowanie ich modelu jest istotne z inżynierskiego punktu widzenia.

W teorii ośrodka wieloskładnikowego w pierwszej kolejności identyfikujemy poszczególne składniki układu o różnych własnościach fizykochemicznych np. ciecze dyfundujące, pary, media agresywne. Każdy z tych elementów będzie występował w różnych proporcjach w poszczególnych cząstkach ośrodka. Następnie dokonujemy zabiegu homogenizacji polegającego na przyjęciu, iż każdy z elementów α jest tak rozmieszczony, że jego gęstość

$\rho^\alpha = \lim_{V^\alpha \rightarrow 0} \frac{M^\alpha}{V^\alpha}$ podobnie jak i V^α są ciągłymi funkcjami położenia i czasu.

Założenie to pozwala w opisach matematycznych stosować aparat funkcji ciągłych. Po homogenizacji otrzymujemy model ośrodka wieloskładnikowego, gdzie w każdym punkcie będą występowały wszystkie składniki materiału.



Rys. 22.1. Oddziaływania w ośrodku wieloskładnikowym

Teorie ośrodka **wieloskładnikowego** budujemy tak jak ośrodka jednoskładnikowego, *postulując spełnienie bilansów masy, pędu, energii i entropii dla każdego ze składników oddzielnie, a po ich zsumowaniu mamy otrzymać równania, które będą identyczne jak klasyczne zasady zachowania masy, pędu, krętu, energii i nierówności wzrostu entropii*. Oznacza to, że globalnie ośrodek posiada klasyczne własności, natomiast między składnikami

będzie dochodzić do oddziaływań np. wymiany masy ρR^α , pędu Φ_i^α i energii E^α . Należy więc w części źródłowej bilansów wprowadzić nowe składniki opisujące te oddziaływania i to tak, aby $\sum_\alpha \rho R^\alpha = 0$, $\sum_\alpha \Phi_i^\alpha = 0$, $\sum_\alpha E^\alpha = 0$

23. Zasady zachowania

Mieszanina jako całość powinna spełniać podstawowe dla procesów termomechanicznych zasady zachowania masy, pędu, krętu, energii i entropii. Z tej też przyczyny podamy najpierw całkowe formy *zasad zachowania*:

$$\text{masy} \quad \frac{d}{dt} \int_V \rho dV = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + (\rho w_k)_{,k} = 0 \quad (23.1)$$

$$\text{pędu} \quad \frac{d}{dt} \int_V \rho w_k dV = \int_V \rho F_k dV + \int_A P_k dA \quad \rightarrow \quad (23.2)$$

$$\rightarrow \rho \frac{dw_k}{dt} = \rho F_k + \sigma_{kj,j}, \quad \sigma_{kj} n_j = P_k \quad (23.3)$$

$$\text{krętu} \quad \frac{d}{dt} \int_V \varepsilon_{ijk} x_j \rho w_k dV = \int_V \varepsilon_{ijk} x_j \rho F_k dV + \int_A \varepsilon_{ijk} x_j P_k dA \rightarrow \sigma_{ij} = \sigma_{ji} \quad (23.4)$$

$$\text{energii} \quad \frac{d}{dt} \int_V \rho (U + K) dV = \int_V (\rho r + \rho F_k w_k) dV + \int_A (P_i w_i - q_i n_i) dA \quad (23.5)$$

$$\rightarrow \rho \frac{d}{dt} (U + K) = \rho r + \rho F_i w_i + (\sigma_{ij} w_i)_{,j} - q_{i,i} \quad (23.6)$$

i nierówności wzrostu entropii

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho S dV = \int_V \frac{\rho r}{T} dV - \int_A \frac{q_i}{T} n_i dA + \int_V \rho R dV \quad , \quad \int_V \rho R dV \geq 0 \quad (23.7)$$

24. Globalne i lokalne bilanse masy składników

Globalny bilans masy składnika $\alpha (\alpha = 0, 1, 2, \dots, n)$ ma postać

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho^\alpha dV = \int_V \rho R^\alpha dV \quad (24.1)$$

Po wprowadzeniu pochodnej pod całką otrzymamy

$$\int_V \left[\frac{\partial \rho^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho^\alpha v_k^\alpha) \right] dV = \int_V \rho R^\alpha dV \quad (24.1')$$

Lokalne postacie parcjalnych bilansów masy składnika $\alpha = 0, \dots, \alpha, \dots, n$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho^0}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho^0 v_k^0) &= \rho R^0 \\ &\vdots \\ \frac{\partial \rho^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho^\alpha v_k^\alpha) &= \rho R^\alpha \\ &\vdots \\ \frac{\partial \rho^n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho^n v_k^n) &= \rho R^n \end{aligned} \quad (24.1'')$$

Po zsumowaniu *parcjalnych* bilansów masy uzyskamy zasadę zachowania masy

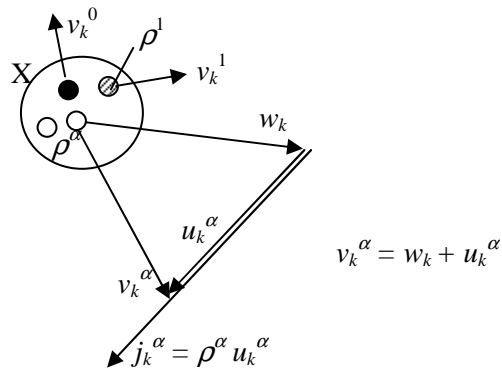
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} \rho w_k = 0 \quad \text{lub} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{w}) = 0 \quad (24.2)$$

gdzie

$$\rho = \sum_{\alpha=0}^n \rho^\alpha, \quad \rho w_k = \sum_{\alpha} \rho^\alpha v_k^\alpha, \quad w_k = \frac{1}{\rho} \sum_{\alpha} \rho^\alpha v_k^\alpha, \quad \sum_{\alpha} \rho R^\alpha = 0$$

Wektor w_k w przypadku mieszaniny cieczy jest wprost **prędkością konwekcyjną** ośrodka, v_k^α - prędkością **parcjálną**, u_k^α - prędkością **dyfuzyjną** a j_k^α - **strumieniem masy**. Zachodzą relacje definiujące u_k^α i j_k^α

$$u_k^\alpha = v_k^\alpha - w_k \quad j_k^\alpha = \rho^\alpha u_k^\alpha$$



Rys.24.1. Prędkości: parcjalne, barycentryczne i dyfuzyjne

Przepływy szczególne:

I *Bezdyfuzyjne*, kiedy to prędkości u_k^α dla każdego α są równe zero.

Mamy wtedy do czynienia z kompozytem wieloskładnikowym, tzn. $v_k^\alpha = w_k$

II Przepływy dyfuzyjne *bez konwekcji* określają warunki

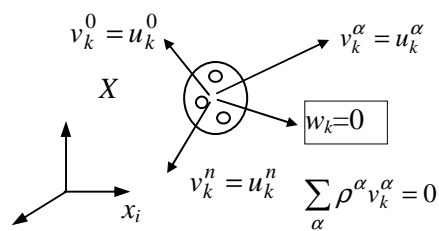
$$v_k^\alpha = u_k^\alpha \quad (w_k = 0) \quad (24.3)$$

III Przepływ z *dominującym składnikiem* jeżeli $\rho^0 \gg \rho^\alpha$ tj. $\rho \cong \rho^0$ wtedy (por.[17, 18])

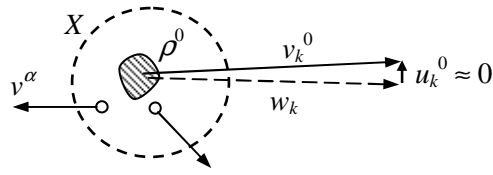
$$\rho w_k = \rho^0 v_k^0 + \rho^1 v_k^1 + \rho^n v_k^n \cong \rho^0 v_k^0 \Rightarrow w_k \cong v_k^0 \quad (24.4)$$

Oznacza to, iż *prędkość barycentryczna pokrywa się z prędkością szkieletu* v_k^0 .

Przepływy takie występują w ciałach kapilarno-porowatych



Rys. 24.2. Przepływ dyfuzyjny bez konwekcji



Rys. 24.3. Przepływ z dominującym składnikiem

W szczególności, w masywnym szkielecie jego prędkość v_k^0 jest prawie równa prędkości barycentrycznej $w_k \cong v_k^0$.

Trzeci z analizowanych przypadków posiada zasadnicze znaczenie w opisie procesów technologicznych i eksploatacyjnych zachodzących w powszechnie stosowanych w technice ciałach *kapilarno-porowatych*. Ten przypadek będzie więc podstawowy dla dalszych opisów termomechanicznych zachodzących w ciałach wieloskładnikowych i wielofazowych.

W dalszych rozważaniach wygodniej jest wprowadzić w miejsce gęstości ρ^α **koncentrację** c^α (udział masowy).

Będzie

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho^\alpha dV = \int_V \rho R^\alpha dV \quad \rightarrow \quad \frac{\partial \rho^\alpha}{\partial t} + \text{div}(\rho^\alpha \mathbf{v}^\alpha) = \rho R^\alpha \quad (24.5)$$

Wprowadzając koncentrację $c^\alpha = \frac{\rho^\alpha}{\rho}$ otrzymamy

$$\rho \frac{dc^\alpha}{dt} + \text{div} \mathbf{j}^\alpha = \rho R^\alpha \quad \text{lub} \quad \rho \frac{dc^\alpha}{dt} + (\rho^\alpha u_k^\alpha)_{,k} = \rho R^\alpha \quad (24.6)$$

Uzyskane równanie dyfuzji

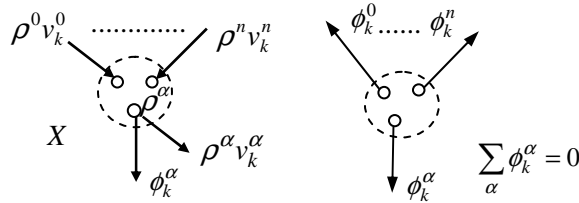
$$\rho \frac{\partial c^\alpha}{\partial t} + \rho \mathbf{w} \text{ grad } c^\alpha + \text{div} \mathbf{j}^\alpha = \rho R^\alpha \quad (24.7)$$

ujmuje łącznie wpływ niestacjonarności, konwekcję, dyfuzję i źródło masy.

25. Bilanse pędu

Parcjalny bilans pędu składnika (α) ma formę zbliżoną do klasycznego bilansu pędu, z tym, że w źródle pędu ρF_k^α pojawia się nowy składnik – przekaz pędu ϕ_k^α od pozostałych składników.

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho^\alpha v_k^\alpha dV = \int_V (\rho^\alpha F_k^\alpha + \phi_k^\alpha) dV + \int_A P_k^\alpha dA \quad (25.1)$$



Rys. 25.1. Przekazy pędu między składnikami

Po zsumowaniu pędów po wszystkich składnikach w parcjalnych bilansach pędów i uwzględnieniu, że $\sum_{\alpha} \phi_k^\alpha = 0$ uzyskamy

$$\sum_{\alpha} \frac{d}{dt} \int_V \rho^\alpha v_k^\alpha dV = \sum_{\alpha} \int_V (\rho^\alpha F_k^\alpha + \phi_k^\alpha) dV + \sum_{\alpha} \int_A P_k^\alpha dA \quad (25.2)$$

Po wprowadzeniu operacji różniczkowania pod całką otrzymamy

$$\sum_{\alpha} \int_V \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho^\alpha v_k^\alpha) + \frac{\partial}{\partial x_n} (\rho^\alpha v_k^\alpha v_n^\alpha) \right] dV = \int_V (\sum_{\alpha} \rho^\alpha F_k^\alpha + \sum_{\alpha} \phi_k^\alpha) dV + \int_A \sum_{\alpha} P_k^\alpha dA \quad (25.2')$$

$$\rho \frac{\partial w_k}{\partial t} + \rho w_n \frac{\partial w_k}{\partial x_n} = \rho F_k + \sigma_{kn,n} - \sum_{\alpha} (\rho^\alpha u_k^\alpha u_n^\alpha)_{,n}, \quad \rho F_k = \sum_{\alpha} \rho^\alpha F_k^\alpha \quad (25.3)$$

Ostateczna forma bilansu pędu ciała wieloskładnikowego jest następująca

$$\rho \frac{dw_k}{dt} = \rho F_k + \sigma_{kn,n} - \sum_{\alpha} (\rho^\alpha u_k^\alpha u_n^\alpha)_{,n}, \quad (25.3')$$

Zauważmy, iż po zsumowaniu parcjalnych bilansów pędów otrzymujemy prawie klasyczne równanie ruchu, w którym $\sigma_{kn} = \sum_{\alpha} \sigma_{kn}^{\alpha}$, czyli

$$\sigma_{kn,n} = \sigma_{kn,n} - \sum_{\alpha} \left(\rho^{\alpha} u_k^{\alpha} u_n^{\alpha} \right)_{,n} \quad (25.4)$$

W równaniach ruchu ośrodka wieloskładnikowego pojawił się nowy człon,

$$\sum_{\alpha} \left(\rho^{\alpha} u_k^{\alpha} u_n^{\alpha} \right)_{,n} - \text{tensor ciśnień dyfuzyjnych.}$$

który jest iloczynem tensorowym wektorów prędkości dyfuzyjnych. W interpretacji fizycznej tensor ten odpowiada przykładowo wzajemnym oddziaływaniom, jakie wywierają na siebie cząstki pyłu w mieszaninie gazu. Podobna wielkość pojawia się w zawieszinie lub roztworze koloidalnym. W ciele stałym tensor ciśnień dyfuzyjnych (w układzie heterogenicznym) można pominąć ponieważ $\sigma_{kn} \cong \sigma_{kn}$ co wynika z równania (24.4)

$$\sum_{\alpha} \rho^{\alpha} u_k^{\alpha} u_n^{\alpha} = \rho^0 u_k^0 u_n^0 + \rho^1 u_k^1 u_n^1 + \dots \approx 0 \quad (25.5)$$

W efekcie otrzymamy klasyczną postać bilansu pędu.

26. Bilanse energii

Analizować będziemy sumaryczny bilans energii składników mieszaniny, który ma formę podobną do klasycznej. Pojawią się w nim oprócz sumy bilansów parcjalnych *przekazy energii* E^{α} między składnikami mieszaniny.

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \frac{d}{dt} \int_V \rho^{\alpha} (U^{\alpha} + K^{\alpha}) dV = \\ = \sum_{\alpha} \int_V \left(\rho^{\alpha} r^{\alpha} + \rho F_i v_i + E^{\alpha} \right) dV + \sum_{\alpha} \int_A \left(P_i^{\alpha} v_i^{\alpha} - q_i^{\alpha} n_i \right) dA \end{aligned} \quad (26.1)$$

Wprowadzając operację różniczkowania pod znak całki otrzymamy

$$\begin{aligned} & \int_V \sum_{\alpha} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} [\rho^{\alpha} (U^{\alpha} + K^{\alpha})] + \frac{\partial}{\partial t} [\rho^{\alpha} (U^{\alpha} + K^{\alpha})] v_k^{\alpha} \right\} dV = \\ & = \int_V \left\{ \rho \frac{d}{dt} (U + K) + \sum_{\alpha} [\rho^{\alpha} (U^{\alpha} + K^{\alpha}) v_k^{\alpha}]_{,j} \right\} dV \end{aligned} \quad (26.2)$$

W wyniku przeprowadzonych obliczeń uzyskamy całkową formę

$$\begin{aligned} & \int_V \rho \frac{d}{dt} (U + K) dV = \int_V (\rho r + \rho F_i w_i) dV + \int_A P_i w_i dA + \\ & + \sum_{\alpha} \int_A [P_i^{\alpha} v_i^{\alpha} - \rho^{\alpha} (U^{\alpha} + K^{\alpha}) u_i^{\alpha} n_i - q_i^{\alpha} n_i] dA \end{aligned} \quad (26.3)$$

zasady zachowania energii w ciele wieloskładnikowym. Równanie to ujmuje też zmiany wywołane przepływami energii i masy w ośrodku.

W rozważaniach wykorzystaliśmy przekształcenia

$$\sum_{\alpha} \rho^{\alpha} F_i^{\alpha} v_i^{\alpha} = \sum_{\alpha} \rho^{\alpha} F_i^{\alpha} w_i + \sum_{\alpha} \rho^{\alpha} F_i^{\alpha} u_i^{\alpha} = \rho F_i w_i + F \sum_{\alpha} \rho^{\alpha} u_i^{\alpha} = \rho F_i w_i \quad (26.4)$$

Natomiast z całki powierzchniowej w (26.3) po przyjęciu, że $\sigma_{ki}^{\alpha} n_i = P_k^{\alpha}$ i

$$\sigma_{ki}^{\alpha} = p^{\alpha} \delta_{ki} \quad \text{oraz} \quad \frac{1}{2} \rho \frac{d}{dt} (w_k w_k) = \rho \left(\frac{1}{2} \frac{dw_k}{dt} w_k + \frac{1}{2} w_k \frac{dw_k}{dt} \right) = \rho \frac{dw_k}{dt} w_k$$

otrzymamy

$$\begin{aligned} & \int_A \left\{ P_i w_i + \sum_{\alpha} \left[\frac{p^{\alpha}}{\rho^{\alpha}} - (U^{\alpha} + K^{\alpha}) \right] \rho^{\alpha} u_k^{\alpha} - q_i n_i \right\} dA = \\ & = \int_V \left\langle (\sigma_{ij} w_i)_{,j} + \sum_{\alpha} \left\{ \left[\frac{p^{\alpha}}{\rho^{\alpha}} - (U^{\alpha} + K^{\alpha}) \right] j_k^{\alpha} \right\}_{,k} - q_{i,i} \right\rangle dV \end{aligned} \quad (26.5)$$

Ostatecznie **lokalna forma bilansu energii** jest następująca

$$\rho \frac{dU}{dt} = \rho r - q_{i,i} + \sigma_{ij} d_{ij} + \sum_{\alpha} \rho \frac{dc^{\alpha}}{dt} M^{\alpha} - \sum_{\alpha} M^{\alpha} \rho R^{\alpha} - \sum_{\alpha} j_k^{\alpha} M_{,k}^{\alpha} \quad (26.6)$$

Z równania tego wynika, iż zmiana energii wewnętrznej może być wywołana przyczynami *cieplnymi* (źródło ciepła i przyrost strumienia), *mocą mechaniczną* ($\sigma_{ij}d_{ij}$) oraz przyczynami związanymi z *dyfuzją* a to: zmianą energii wewnętrznej w wyniku zmian stężeń oraz źródeł masy, zmianami parcjtalnej energii kinetycznej, ciśnień oraz entropii. Wreszcie ostatni składnik określa przemianę energii wynikającą ze strumienia masy.

27. Entropia

Analogicznie jak w przypadku pędu i energii postąpimy z bilansem entropii, uwzględniając wymianę entropii Q^α między składnikami, przy czym $\sum_\alpha Q^\alpha = 0$.

Dla sumy oddziaływujących z sobą składników postulujemy *bilans entropii* w postaci

$$\sum_\alpha \frac{d}{dt} \int_V \rho^\alpha S^\alpha dV = \sum_\alpha \int_V \left(\frac{\rho^\alpha r^\alpha}{T} + Q^\alpha \right) dV - \sum_\alpha \int_A \frac{q_i^\alpha}{T} n_i dA + \sum_\alpha \int_V \rho R^\alpha dV \quad (27.1)$$

Pomijając w rozważaniach nieujemną wewnętrzną produkcję entropii ρR^α otrzymamy nierówność wzrostu entropii układu wieloskładnikowego.

Wprowadzając następnie operację różniczkowania pod znak całki uzyskamy

$$\int_V \left[\rho \frac{dS}{dt} + \sum_\alpha \left(\rho^\alpha u_k^\alpha S^\alpha \right)_{,k} \right] dV \geq \int_V \frac{\rho r}{T} dV - \int_A \left(\frac{q_{i,i}}{T} + \frac{q_i T_{,i}}{T^2} \right) dA \quad (27.2)$$

Lokalna postać *nierówności wzrostu entropii* przyjmie formę

$$\rho \frac{dS}{dt} T + T \sum_\alpha \left(\rho^\alpha u_k^\alpha S^\alpha \right)_{,k} \geq \rho r - q_{i,i} + \frac{q_i T_{,i}}{T} \quad (27.3)$$

stąd, po przyjęciu, że $S^0 = \dots = S^\alpha = S$ i pominięciu składnika związanego z dyfuzyjnym przenoszeniem entropii otrzymamy jej klasyczną formę

$$\rho \frac{dS}{dt} T - \rho r + q_{i,i} - \frac{q_i T_{,i}}{T} \geq 0 \quad (27.4)$$

Nierówność rezydualną dla ciała wieloskładnikowego uzyskamy z bilansu energii (26.6) i nierówności wzrostu entropii (27.3)

$$-\rho \frac{dU}{dt} + \rho \frac{dS}{dt} T + \sigma_{ij} d_{ij} + \sum_{\alpha} \rho \frac{dc^{\alpha}}{dt} M^{\alpha} - \sum_{\alpha} \rho R^{\alpha} M^{\alpha} - \sum_{\alpha} j_k^{\alpha} M_{,k}^{\alpha} - \frac{q_i T_{,i}}{T} \geq 0 \quad (27.5)$$

Nierówność ta ujmuje przemiany energii wewnętrznej w procesie. Powinna być ona słuszna dla każdego rzeczywistego procesu termodynamicznego, określonego przez zmiany *entropii, odkształceń i stężeń*.

Z nierówności tej wynika również określenie *potencjału chemicznego* M^{α} . Jest to mianowicie przyrost energii wewnętrznej wywołany jednostkową zmianą stężenia składnika α . Istotnie, w rozważaniach wprowadziliśmy w sposób formalny *potencjał chemiczny* $M^{\alpha} = U^{\alpha} + K^{\alpha} - \frac{p^{\alpha}}{\rho^{\alpha}} + TS^{\alpha}$ jako sumę

cząstkowej energii wewnętrznej, kinetycznej oraz mechanicznej. Od gradientu tych wielkości zależęć będzie przepływ masy w ośrodku. Biorąc pod uwagę, iż z przepływami masy mamy do czynienia w każdym procesie wytwarzania materiału, jego eksploatacji oraz destrukcji wnosimy o ich podstawowym znaczeniu w tych rozważaniach.

W nierówności (27.5) składnik $\sum_{\alpha} \rho R^{\alpha} M^{\alpha}$ uwzględnia wpływ *przemian fazowych, reakcji chemicznych i tworzenia się nowych składników*.

Wreszcie na końcu są dwa człony związane z wystąpieniem strumienia masy j_k i strumienia ciepła q_i .

28. Analiza nierówności rezydualnej

W ogólnym przypadku analizowane tu procesy termomechaniczne w ciele opisuje zbiór pól określających stan układu:

$$\mathbf{x}(\mathbf{X}, t), \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{X}, t), \rho \mathbf{F}(\mathbf{X}, t), \rho r(\mathbf{X}, t), \mathbf{q}(\mathbf{X}, t), \rho U(\mathbf{X}, t), \rho S(\mathbf{X}, t), T(\mathbf{X}, t), \rho R(\mathbf{X}, t), \\ \rho R^{\alpha}(\mathbf{X}, t), \mathbf{j}^{\alpha}(\mathbf{X}, t), M^{\alpha}(\mathbf{X}, t).$$

Zbiór wyszczególnionych pól nazywamy *procesem termomechanicznym*, jeżeli spełnia on układ równań zasad zachowania masy, pędu, krętu, energii i nierówność wzrostu entropii.

Omówimy obecnie własności procesów termomechanicznych jakie wynikają z nierówności rezydualnej

$$-\rho \frac{dU}{dt} + \rho \frac{dS}{dt} T + \sigma_{ij} d_{ij} + \sum_{\alpha} \rho \frac{dc^{\alpha}}{dt} M^{\alpha} - \sum_{\alpha} j_k^{\alpha} M_{,k}^{\alpha} - \frac{q_i T_{,i}}{T} - \sum_{\alpha} \rho R^{\alpha} M^{\alpha} \geq 0 \quad (28.1)$$

W dalszych rozważaniach dotyczących głównie entalpii ρH i entalpii swobodnej ρG w pochodnych $\frac{d}{dt}$ pomijamy składowe konwekcyjne

$$\frac{d(\cdot)}{dt} = \frac{\partial(\cdot)}{\partial t} + \frac{\partial(\cdot)}{\partial x_k} \frac{\partial x_k}{\partial t} \approx \frac{\partial(\cdot)}{\partial t} \quad (28.2)$$

Nierówność rezydualna (28.1) przyjmie wówczas formę

$$-\rho \dot{U} + \rho \dot{S} T + \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij} + \sum_{\alpha} \rho \dot{c}^{\alpha} M^{\alpha} - \sum_{\alpha} \rho R^{\alpha} M^{\alpha} - \sum_{\alpha} j_i^{\alpha} M_{,i}^{\alpha} - q_i \frac{T_{,i}}{T} \geq 0 \quad (28.3)$$

a). Zbadamy najpierw następstwa przyjęcia, iż *energia wewnętrzna* zależy dodatkowo od *strumieni* q_i , j_i i *źródła* ρR^{α} , czyli

$$U = U(S, \varepsilon_{ij}, c^{\alpha}, q_i, j_i^{\alpha}, \rho R^{\alpha}) \quad (28.4)$$

Obliczmy w tym celu pochodną energii wewnętrznej $\rho \dot{U}$ dla rozszerzonego o $j_i^{\alpha}, q_i, \rho R^{\alpha}$ zbioru pól historii. Wynik wstawimy do nierówności rezydualnej otrzymując nierówność

$$\begin{aligned} & -\rho \left(\frac{\partial U}{\partial S} - T \right) \dot{S} - \left(\rho \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{,j}} - \sigma_{ij} \right) \dot{\varepsilon}_{ij} - \sum_{\alpha} \left(\rho \frac{\partial U}{\partial c} - \rho M^{\alpha} \right) \dot{c}^{\alpha} + \\ & -\rho \frac{\partial U}{\partial q_i} \dot{q}_i - \rho \frac{\partial U}{\partial j_i} \dot{j}_i - \sum_{\alpha} \rho \frac{\partial U}{\partial R^{\alpha}} \dot{R}^{\alpha} - \sum_{\alpha} j_i^{\alpha} M_{,i}^{\alpha} - q_i \frac{T_{,i}}{T} \geq 0 \end{aligned} \quad (28.5)$$

Aby nierówność ta była tożsamościowo spełniona dla dowolnego wyboru pól niezależnych historii $(S, \varepsilon_{ij}, \dots)$ to poszczególne składniki w nawiasach muszą zniknąć.

Wynika stąd, że energia wewnętrzna U nie jest zależna od q_i, j_i^{α} i R^{α}

$$\rho U \neq \rho U(\dots, q_i, j_i^\alpha, R^\alpha) \quad (28.6)$$

b). Analizować będziemy następnie procesy szczególne związane tylko ze **źródłem masy** ρR^α . Procesy te opisują przemiany strukturalne składników, typowe dla procesów wytwarzania.

Jeżeli w analizowanym procesie zachodzi

$$\rho r = 0, \quad T_{,i} = 0, \quad \varepsilon_{ij} = \text{const}, \quad c^\alpha = \text{const}, \quad S = \text{const}, \quad M_{,i} = 0$$

to z (28.5) pozostaje

$$-\rho \frac{dU}{dt} - \sum_{\alpha} \rho R^\alpha M^\alpha \geq 0 \quad (28.7)$$

W kinetyce reakcji chemicznych i przemian fazowych składników wprowadza się *współczynniki stechiometryczne* v^α , które pozwalają określać wzajemne proporcje składników biorących udział w przemianie. Na ich podstawie można określić źródło masy ρR^α w zależności od nowej zmiennej - *postępu przemiany* ξ . Zachodzi

$$\rho R^\alpha = v^\alpha \frac{d\xi}{dt}, \quad \text{stad} \quad -\rho \frac{dU}{dt} - \sum_{\alpha} v^\alpha M^\alpha \frac{d\xi}{dt} \geq 0 \quad \text{a w konsekwencji}$$

$$-\sum_{\alpha} v^\alpha M^\alpha \frac{d\xi}{dt} \geq 0 \quad (28.8)$$

Widać stad, że zachodząca w ośrodku reakcja chemiczna jest przyczyną dyssypacji energii z układu.

c). W odróżnieniu od zmiennych $q_i, j_i^\alpha, R^\alpha$, które występują w nierówności rezydualnej, a od których nie może być zależna energia wewnętrzna istnieją też inne zmienne, których istnienie wynika z eksperymentu. Zmienne te opisują przemiany wewnętrzne w materiale np. zmiany parametrów fizycznych, mikrouszkodzenia materiału itp.

Omówimy więc obecnie opis przemian energetycznych w ośrodku, kiedy to zmiany energii wewnętrznej ρU będą zależne od **zmiennej wewnętrznej**: π^β nie występującej w nierówności (27.5)

Założymy, że $U = U(S, \varepsilon_{ij}, c^\alpha, \pi^\beta)$ stad po podstawieniu $\rho \dot{U}$ do nierówności rezydualnej pojawi się nowy składnik w nierówności (28.5)

$$-\sum_{\beta} \rho \frac{\partial U}{\partial \pi^{\beta}} \dot{\pi}^{\beta} \quad (28.9)$$

Co do tych zmiennych stwierdzamy, że zasadność ich istnienia może być słuszna tylko w dwóch przypadkach:

- kiedy mają one udział w *dysypacji energii*, czyli zachodzi

$$-\sum_{\beta} \rho \frac{\partial U}{\partial \pi^{\beta}} \dot{\pi}^{\beta} \geq 0 \quad (28.10)$$

oraz

- kiedy istnieją zależności wiążące je z *pozostałymi zmiennymi niezależnymi* typu

$$\dot{\pi}^{\beta} = \sum_{\alpha} A^{\alpha\beta} \dot{c}^{\alpha} \quad \dot{\pi}^{\beta} = B_{ij}^{\beta} \dot{\varepsilon}_{ij} \quad \dot{\pi}^{\beta} = C^{\beta} \dot{S} \quad (28.11)$$

lub

$$\dot{\pi}^{\beta} = B_{ij}^{\beta} \dot{\varepsilon}_{ij} + \sum_{\alpha} A^{\alpha\beta} \dot{c}^{\alpha} + C^{\beta} \dot{S}$$

W tym przypadku zmienne π^{β} wpływają pośrednio na zmianę energii wewnętrznej przez zmiany $\varepsilon_{ij}, c^{\alpha}, S$

Istotnie, obliczając pochodne złożone $\frac{\partial U}{\partial \pi^{\beta}} \dot{\pi}^{\beta}$ otrzymamy człony, które wprowadzone do nierówności rezydualnej dają dodatkowo składniki typu

$$-\sum_{\beta} \rho \frac{\partial U}{\partial \pi^{\beta}} \left(B_{ij}^{\beta} \dot{\varepsilon}_{ij} + \sum_{\alpha} A^{\alpha\beta} \dot{c}^{\alpha} + C^{\beta} \dot{S} \right) - \sum_{\alpha} j_i^{\alpha} M_{,i}^{\alpha} - q_i \frac{T_{,i}}{T} \geq 0 \quad (28.12)$$

Grupując następnie składniki stojące przy pochodnych $\dot{\varepsilon}_{ij}, \dot{c}^{\alpha}$ i \dot{S} otrzymamy zmodyfikowaną postać nierówności rezydualnej

$$\begin{aligned} & \rho \left(-\frac{\partial U}{\partial S} - \sum_{\beta} \frac{\partial U}{\partial \pi^{\beta}} C^{\beta} + T \right) \dot{S} + \left(-\rho \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} - \sum_{\beta} \rho \frac{\partial U}{\partial \pi^{\beta}} B_{ij}^{\beta} + \sigma_{ij} \right) \dot{\varepsilon}_{ij} + \\ & + \sum_{\alpha} \left(-\rho \frac{\partial U}{\partial c^{\alpha}} - \sum_{\beta} \rho \frac{\partial U}{\partial \pi^{\beta}} A^{\alpha\beta} + M^{\alpha} \right) \dot{c}^{\alpha} - \sum_{\alpha} j_i^{\alpha} M_{,i}^{\alpha} - q_i \frac{T_{,i}}{T} \geq 0 \end{aligned} \quad (28.13)$$

Postępując jak poprzednio otrzymamy równania konstytutywne procesu termomechanicznego

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} + \sum_{\beta} \frac{\partial U}{\partial \pi^{\beta}} C^{\beta} \quad , \quad \sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} + \sum_{\beta} \rho \frac{\partial U}{\partial \pi^{\beta}} B_{ij}^{\beta} \quad , \quad (28.14)$$

$$M^{\alpha} = \frac{\partial U}{\partial c^{\alpha}} + \sum_{\beta} \frac{\partial U}{\partial \pi^{\beta}} A^{\alpha\beta}$$

Opis zmian wewnętrznych poprzez wprowadzenie tzw. *parametrów wewnętrznych* pozwala ujmować większość interesujących nas problemów fizycznych spotykanych w technologiach wytwarzania np. przemiany fazowe, spękanie materiałów, rozpuszczanie składników itp. Jeżeli przemiany te nie prowadzą do dyssypacji energii- co jest idealistycznym założeniem – to muszą się one wyrażać przez pozostałe zmienne procesu, a więc $\varepsilon_{ij}, c^{\alpha}, S$. W konsekwencji równania fizyczne mają formę klasycznych równań powiększonych o dodatkowe człony, w których zawsze występuje pochodna $\frac{\partial U}{\partial \pi^{\beta}}$. Istnieje również drugi skrajny przypadek, kiedy cała moc związana ze

zmianą parametru wewnętrznego π^{β} dyssypuje się z układu. Oczywiście w realnych warunkach będą jednocześnie zachodziły oba te przypadki łącznie. Wtedy pewna część mocy związanej z parametrem wewnętrznym będzie wpływała na zmianę energii wewnętrznej a pozostała będzie podlegała dyssypacji. Zapiszemy to w formie postulatu

$$\dot{\pi}^{\beta} = \dot{\pi}_{(e)}^{\beta} + \dot{\pi}_{(i)}^{\beta} \quad (28.15)$$

We wzorze (28.15) składowa π_e^{β} związana jest ze zmianą energii wewnętrznej, zaś π_i^{β} z dyssypacją.

Z analizy bilansów energii a głównie nierówności rezydualnej wynika też kilka praktycznych wniosków co do określania funkcji materiałowych, współczynników przewodności cieplnej i dyfuzyjnej.

29. Równoważne ujęcia procesów w ciałach wieloskładnikowych

W analizie procesów termomechanicznych korzystamy z różnego zbioru historii procesu. Każdy z zestawów historii prowadzi do innej formy nierówności rezydualnej. W rozważaniach termomechanicznych wprowadzamy przy tym nowe potencjały termodynamiczne, takie jak *energię swobodną* ρA , *entalpię* ρH czy *entalpię swobodną* ρG . Wyszczególnione przypadki będziemy obecnie rozważać.

Analizować będziemy procesy wykorzystujące:

– **energię swobodną** wraz z przypisaną jej nierównością rezydualną

$$\rho A = \rho U - \rho T S, \quad \rho A = \rho A(T, \varepsilon_{ij}, c^\alpha) \quad (29.1)$$

$$\begin{aligned} & -\rho \frac{dA}{dt} - \rho S \frac{dT}{dt} + \sigma_{ij} d_{ij} + \sum_{\alpha} \rho \frac{dc^\alpha}{dt} M^\alpha - \sum_{\alpha} \rho R^\alpha M^\alpha - \\ & - \sum_{\alpha} j_i^\alpha M_{,i}^\alpha - q_i \frac{T_{,i}}{T} \geq 0 \end{aligned} \quad (29.2)$$

Analogicznie można wprowadzić **entalpię** ρH uzależnioną od energii wewnętrznej ρU relacją

$$\rho H = \rho U - \sigma_{ij} \varepsilon_{ij}, \quad \rho H = \rho H(S, \sigma_{ij}, c^\alpha) \quad (29.3)$$

oraz **entalpię swobodną** określoną wyrażeniem

$$\rho G = \rho U - \rho T S - \sigma_{ij} \varepsilon_{ij}, \quad \rho G = \rho G(T, \sigma_{ij}, c^\alpha) \quad (29.4)$$

Przypisane potencjałom ρH i ρG nierówności rezydualne przyjmą postać

$$-\rho \dot{H} + \rho \dot{S} T - \dot{\sigma}_{ij} \varepsilon_{ij} + \sum_{\alpha} \rho \dot{c}^\alpha M^\alpha - \sum_{\alpha} \rho R^\alpha M^\alpha - \sum_{\alpha} j_i^\alpha M_{,i}^\alpha - q_i \frac{T_{,i}}{T} \geq 0 \quad (29.5)$$

$$-\rho \dot{G} - \rho \dot{S} T - \dot{\sigma}_{ij} \varepsilon_{ij} + \sum_{\alpha} \rho \dot{c}^\alpha M^\alpha - \sum_{\alpha} \rho R^\alpha M^\alpha - \sum_{\alpha} j_i^\alpha M_{,i}^\alpha - q_i \frac{T_{,i}}{T} \geq 0 \quad (29.6)$$

Natomiast dalsze rozważania prowadzące do równań konstytutywnych procesu wymagają sprecyzowania odpowiednich potencjałów

$$\begin{aligned} \rho A &= \rho A(T, \varepsilon_{ij}, c^\alpha) = \rho A(\mathcal{A}_1), \quad S = S(\mathcal{A}_1), \quad \sigma_{ij} = \sigma_{ij}(\mathcal{A}_1), \quad M^\alpha = M^\alpha(\mathcal{A}_1) \\ \rho H &= \rho H(S, \sigma_{ij}, c^\alpha) = \rho H(\mathcal{A}_2), \quad T = T(\mathcal{A}_2), \quad \varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}(\mathcal{A}_2), \quad M^\alpha = M^\alpha(\mathcal{A}_2) \\ \rho G &= \rho G(T, \sigma_{ij}, c^\alpha) = \rho G(\mathcal{A}_3), \quad S = S(\mathcal{A}_3), \quad \varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}(\mathcal{A}_3), \quad M^\alpha = M^\alpha(\mathcal{A}_3) \end{aligned} \quad (29.7)$$

W najprostszej formie potencjały te są ciągłymi funkcjami zmiennych niezależnych określających proces termomechaniczny, natomiast w materiałach z pamięcią przechodzą w funkcjonały zależne od historii procesu.

30. Równowaga termodynamiczna

W dotychczasowych rozważaniach pojawiło się już pojęcie *równowagi termodynamicznej*. Nie było ono jednak jasno sprecyzowane. Obecnie podejmiemy ten problem analizując dopuszczalne przez nierówność rezydualną procesy szczególne. Jednym z nich będą *przemiany równowagowe*. Ich zbadanie pozwoli lepiej ocenić charakter zmian podstawowych potencjałów termodynamicznych w trakcie procesu. Zauważmy, iż z analizy bilansów procesu otrzymujemy nierówność rezydualną, która służy do analizy zmian procesu oraz precyzowania równań konstytutywnych i charakteru dysypacji. W szczególności zaś uzyskamy z niej warunki określające dojście do równowagi termodynamicznej:

I. *Energia wewnętrzna* ρU spełnia nierówność rezydualną postaci

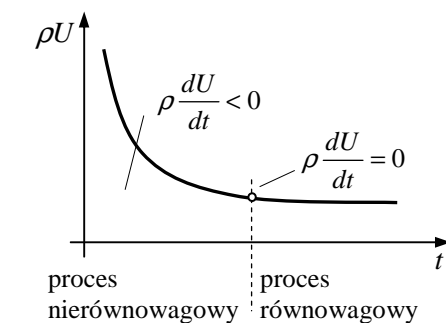
$$-\rho \frac{dU}{dt} + \rho \frac{dS}{dt} T + \sigma_{ij} d_{ij} + \sum_{\alpha} \rho \frac{dc^{\alpha}}{dt} M^{\alpha} - \sum_{\alpha} \rho R^{\alpha} M^{\alpha} - \sum_{\alpha} j_i^{\alpha} M_{,i}^{\alpha} - \frac{q_i T_{,i}}{T} \geq 0 \quad (30.1)$$

Analizować będziemy przebieg procesu, kiedy

$$M_{,i}^{\alpha} = 0, \quad T_{,i} = 0, \quad R^{\alpha} = 0$$

$$\frac{dS}{dt} = 0, \quad d_{ij} = 0 \quad \text{czyli deformacje pozostają stałe} \quad (30.2)$$

$$\frac{dc^{\alpha}}{dt} = 0$$



Rys. 30.1. Zmiany energii wewnętrznej

Z wyjściowej nierówności zostaje jedynie oszacowanie zmian energii wewnętrznej

$$-\rho \frac{dU}{dt} \geq 0 \quad (30.3)$$

Wynika stąd ważny wniosek, iż w czasie przebiegu procesu energia ρU będzie się zmniejszała, a w chwili uzyskania przez układ równowagi termodynamicznej $\rho U = \min.$ Przebieg ten zinterpretowano na rys. 30.1.

II. **Energia swobodna** ρA związana jest z nierównością resydualną

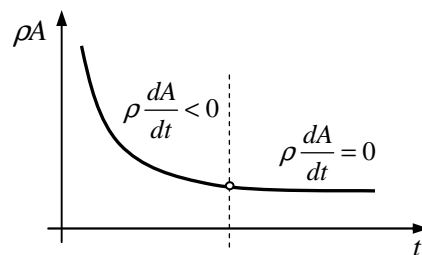
$$\begin{aligned} -\rho \frac{dA}{dt} - \rho S \frac{dT}{dt} + \sigma_{ij} d_{ij} + \sum_{\alpha} \rho \frac{dc^{\alpha}}{dt} M^{\alpha} - \sum_{\alpha} \rho R^{\alpha} M^{\alpha} - \\ - \sum_{\alpha} j_i^{\alpha} M_{,i}^{\alpha} - q_i \frac{T_{,i}}{T_0} \geq 0 \end{aligned} \quad (30.4)$$

Jeżeli zachodzi

$$M_{,i}^{\alpha} = 0, \quad T_{,i} = 0, \quad R^{\alpha} = 0, \quad \frac{dc^{\alpha}}{dt} = 0, \quad d_{ij} = 0, \quad \frac{dT}{dt} = 0 \quad (30.5)$$

wówczas energia swobodna maleje $-\rho \frac{dA}{dt} \geq 0$, aż do osiągnięcia stanu

$$\text{równowagowego, kiedy } \rho \frac{dA}{dt} = 0 \quad (30.6)$$



Rys. 30.2. Zmiany energii swobodnej przy zdążaniu układu do równowagi

III. Z *entalpią* ρH łączymy nierówność

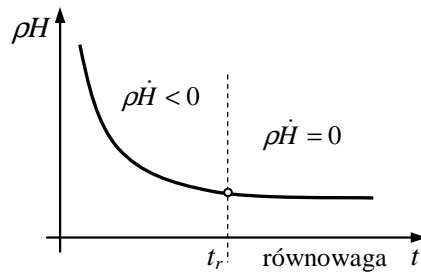
$$-\rho\dot{H} + \rho\dot{S}T - \dot{\sigma}_{ij}\varepsilon_{ij} + \sum_{\alpha} \rho\dot{c}^{\alpha}M^{\alpha} - \sum_{\alpha} \rho R^{\alpha}M^{\alpha} - \sum_{\alpha} j_i^{\alpha}M_{,i}^{\alpha} - q_i \frac{T_{,i}}{T_0} \geq 0 \quad (30.7)$$

W przypadku szczególnego procesu, kiedy

$$M_{,i}^{\alpha} = 0, \quad T_{,i} = 0, \quad R^{\alpha} = 0, \quad \dot{c}^{\alpha} = 0, \quad \dot{\sigma}_{ij} = 0, \quad \rho\dot{S} = 0 \quad (30.8)$$

otrzymujemy ograniczenie dla prędkości zmian entalpii

$$-\rho\dot{H} \geq 0 \quad (30.9)$$



Rys. 30.3. Zmiany entalpii w procesie zmierzającym do równowagi

IV. *Entalpia swobodna* ρG (*funkcja Gibbsa*) związana jest z nierównością

$$-\rho\dot{G} + \rho\dot{S}T - \dot{\sigma}_{ij}\varepsilon_{ij} + \sum_{\alpha} \rho\dot{c}^{\alpha}M^{\alpha} - \sum_{\alpha} \rho R^{\alpha}M^{\alpha} - \sum_{\alpha} j_i^{\alpha}M_{,i}^{\alpha} - q_i \frac{T_{,i}}{T_0} \geq 0 \quad (30.10)$$

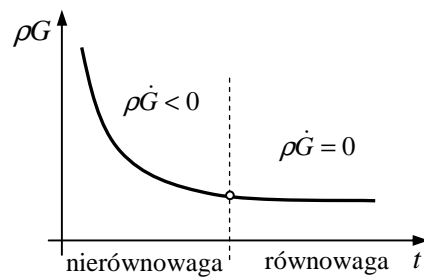
W szczególności, jeżeli

$$M_{,i}^{\alpha} = 0, \quad T_{,i} = 0, \quad R^{\alpha} = 0, \quad \dot{T}^{\alpha} = 0, \quad \dot{\sigma}_{ij} = 0, \quad \dot{c}^{\alpha} = 0 \quad (30.11)$$

to zachodzi nierówność

$$-\rho\dot{G} \geq 0 \quad (30.12)$$

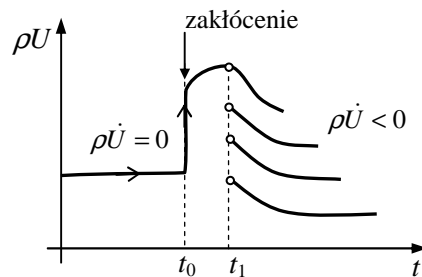
Zauważmy, że naprężenia są wtedy stałe, ale deformacje mogą rosnąć, co odpowiada procesom pełzania materiału.



Rys. 30.4. Zmiany entalpii swobodnej

Widać więc, iż w stanach równowagi potencjały ρU , ρA , ρH i ρG przyjmują wartość minimalną.

W szczególności, kiedy wystąpią zakłócenia stanu równowagowego w chwili t_0 i układ zostanie wytrącony ze stanu równowagi przez bodziec działający w interwale $[t_0, t_1]$, a następnie przyczyna zmian zniknie, to układ będzie podążał do stanu równowagowego na innym poziomie energii (rys. 30.5).



Rys. 30.5. Zakłócenia stanu równowagowego

Analiza przejścia ze stanów nierównowagi termodynamicznej do równowagi ma olbrzymie znaczenie przy opisie bardzo wielu procesów technologicznych m.in. zmian struktury materiału, procesów zniszczeń, szacowania trwałości materiału.

31. Analiza procesów szczególnych

Analizować będziemy obecnie szczególne postacie nierówności rezydualnej, które mają zastosowanie przy opisach procesów technologicznych oraz badaniu własności materiałów.

a). Najpierw analizować będziemy proces narastania deformacji w ciele o **własnościach niesprężystych** (*c* - lepkich, *p* - plastycznych)

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^e + \varepsilon_{ij}^c + \varepsilon_{ij}^p \quad (31.1)$$

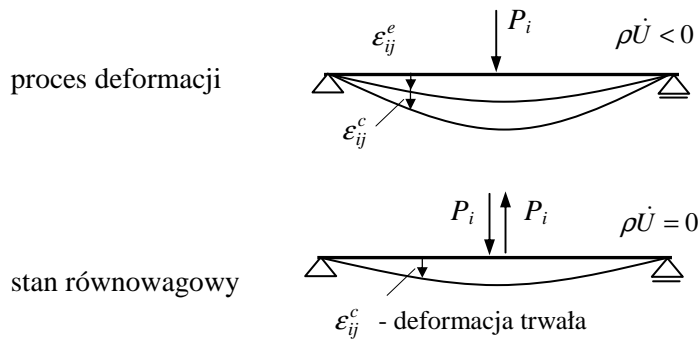
w którym pomijamy dodatkowo przepływy ciepła i masy. Zachodzą wtedy równości

$$\dot{T} = 0, \quad \dot{c}^\alpha = 0, \quad \rho R^\alpha = 0, \quad T_{,i} = 0, \quad M_{,i}^\alpha = 0 \quad (31.2)$$

Nierówność rezydualna ma wówczas formę $-\rho \frac{dU}{dt} + \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij} \geq 0$

Warunek $\dot{\varepsilon}_{ij} = 0$ prowadzi do stanu równowagowego w układzie, wtedy

$$\frac{dU}{dt} = 0 \quad (31.3)$$



Rys. 31.1. Narastanie deformacji trwałych w układzie

Zauważmy iż stan ten nie wyklucza jednak zarówno procesów relaksacji jak i istnienia trwałych deformacji.

b). Analogicznie w przypadku *entalpii swobodnej* zachodzi nierówność

$$-\rho \dot{G} - \dot{\sigma}_{ij} \varepsilon_{ij} \geq 0 \quad (31.4)$$

zaś stan równowagowy układ można uzyskać przy $\sigma_{ij} = const.$ a zmiennych deformacjach.

c). Najprostsze modele procesów występujące w *technologiach wytwarzania* materiałów uwzględniają tylko źródła i strumienie masy. W trakcie procesu wytwarzania słuszną jest wówczas nierówność rezydualna zawężona do przepływów masy, kiedy $\rho U = \rho U(c^\alpha, \xi)$ przy $T = const.$, $\sigma_{ij} = 0$ lub $d_{ij} = 0$

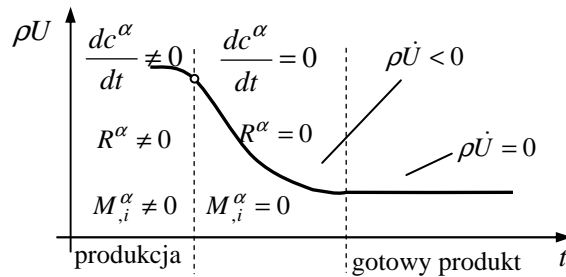
$$-\rho \frac{dU}{dt} + \sum_{\alpha} \rho \frac{dc^{\alpha}}{dt} M^{\alpha} - \sum_{\alpha} \rho R^{\alpha} M^{\alpha} - \sum_{\alpha} j_i^{\alpha} M_{,i}^{\alpha} \geq 0 \quad (31.5)$$

Moc źródeł masy $\sum_{\alpha} \rho R^{\alpha} M^{\alpha}$ wynosi $\sum_{\alpha} \rho R^{\alpha} M^{\alpha} = \sum_{\alpha} M^{\alpha} \rho v^{\alpha} \frac{d\xi}{dt} = p \frac{d\xi}{dt}$

gdzie ξ ($0 < \xi < 1$) jest postępowaniem przemiany, a $p = \sum_{\alpha} v^{\alpha} M^{\alpha} \rho$ jej

powinowactwem.

Natomiast po zakończeniu procesu układ (gotowy produkt) będzie dążył do stanu równowagowego.

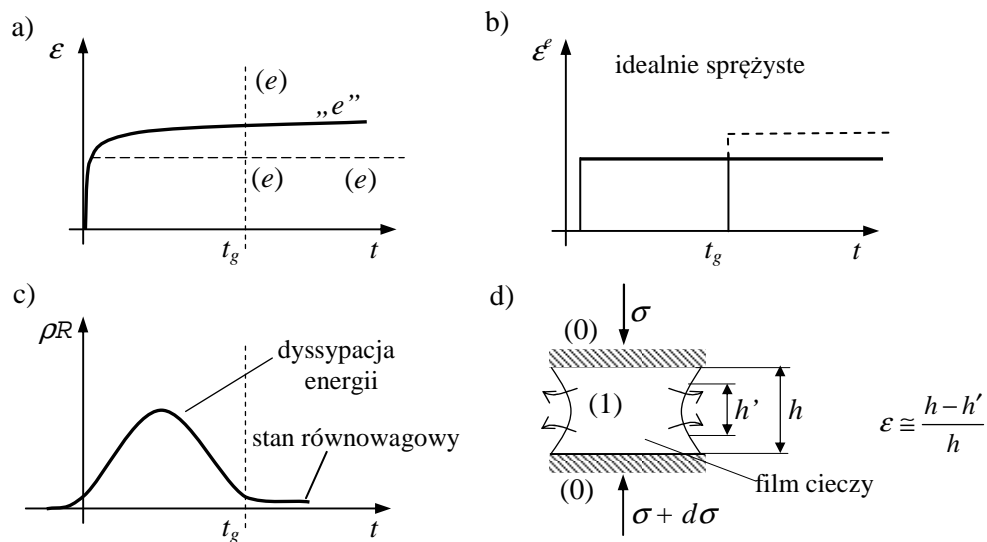


Rys. 31.2. Przemiany energetyczne w czasie dyfuzji

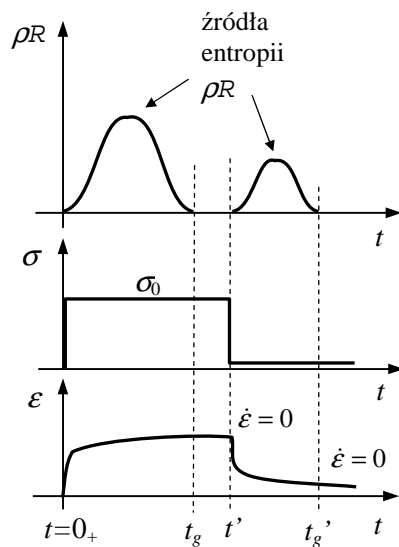
d). Kolejny przypadek ujmuje **procesy pełzania i relaksacji** w materiale kapilarno - porowatym, w którym obok siebie występują składniki w fazie stałej, ciekłej i gazowej. W szczególności analizować będziemy deformacje w tzw. *kontaktach koagulacyjnych*, w których oddziaływania między składnikami fazy stałej (0) zachodzą za pośrednictwem filmu cieczy (1).

Badać będziemy tu typowe dla reologii procesy pełzania i relaksacji z punktu widzenia termomechaniki ciał wieloskładnikowych. Analizujemy deformacje *kontaktu koagulacyjnego* w ciele kapilarno-porowatym. W chwili $t=0$ nastąpił przyrost naprężenia $d\sigma$ i rozpoczął się jednocześnie proces nierównowagowy, który na samym początku biegnie bardzo intensywnie, natomiast po pewnym czasie kontakt dochodzi do równowagi

termodynamicznej, ale przy innej wartości odkształceń i temperatury przemiany. Natomiast na wykresie odkształcenie - czas, prędkość odkształceń będzie malała, a od pewnej chwili t_g kontakt zachowuje się powtórnie jak sprężysty, czyli układ jest znów w równowadze termodynamicznej.



Rys. 31.3. Przemiany energetyczne w trakcie pełzania



Rys. 31.4. Przemiany energetyczne w procesie dociążania i odciążania

Bardziej złożony przypadek narastania odkształceń w kontakcie koagulacyjnym (rys. 31.3.d) przedstawiono na wykresach 31.4. Wystąpiło tu dwukrotne zaburzenie stanu równowagowego w chwili $t=0_+$ i t' . Natomiast układ powrócił do stanu równowagowego w chwili t_g i t'_g .

32. Zakończenie

Przedstawione w opracowaniu zagadnienia termomechaniki stanowią syntezę metod mechaniki ciał odkształcalnych i termodynamiki procesów nieodwracalnych. Obecnie teoria ta jest w pełnym rozwoju dając poręczne modele i opisy wielu zadań fizyki continuum.

Z szerokiego kręgu zagadnień termomechaniki wybrano problemy możliwie proste, a mające zastosowanie nie tylko w *mechanice konstrukcji* ale i przy tworzeniu *termomechanicznych modeli procesów technologicznych*. Ten drugi, częściowo praktyczny aspekt termomechaniki jest obecnie bodajże ważniejszy od pierwszego. Istotnie, w modelach procesów technologicznych korzysta się z uśrednionych po objętości bilansów masy, pędu i energii oraz równań opisujących proces, podobnie jak w mechanice konstrukcji analizuje się uproszczone modele prętowe w miejsce trójwymiarowych. Omówione w opracowaniu problemy termomechaniki mogą stanowić podstawę do kreowania takich modeli. Ich rola w rozwiązywaniu skomplikowanych problemów jakie niesie współczesna technologia jest nie do przecenienia.

Ograniczona objętość opracowania spowodowała, iż pominięto w nim znaczne obszary teorii równań konstytutywnych m.in. opisy materiałów z pamięcią, problemy dynamiczne, a szczególnie falowe. Uznano jednak, iż powinny się w nim znaleźć zagadnienia ciał wieloskładnikowych i wielofazowych jako nieodzowne przy opisie procesów technologicznych. Tu poczyniono kolejne ograniczenia przy opisach przemian fazowych - raczej sygnalizując istotę tych procesów niż dając ich pełny opis. Należy sądzić, iż będziemy nadal świadkami różnorodnych zastosowań termomechaniki w rozwiązywaniu problemów stojących przed inżynierią.

Zagadnienia

1. Przeanalizować ruch cząstek i strumienie masy w dwuskładnikowej mieszaninie. Podać ograniczenia na strumienie masy.

2. Podać formę bilansu entropii (27.1) mieszaniny dwuskładnikowej w przypadku, kiedy źródła wewnętrznej produkcji entropii składników spełniają równanie $\rho R^1 = -\rho R^2$.

3. Przeanalizować proces zmian deformacji w zginanej belce w której występuje tylko jednoosiowy stan naprężeń $\sigma_{11} \neq 0$ spełniający ograniczenia (31.2).

4. Przeprowadzić analogiczne rozważania wychodząc z entalpii swobodnej ρG .