

mental data for pipes intensifiers is made. It is shown that the use of intensifiers increases the hydraulic resistance of such surfaces compared with smooth surfaces. It is found that a geometry placement of intensifiers on the surface and size of Reynolds number in the external flow has a significant influence on the value of hydraulic resistance.

**Beam pipes, semi-cylindrical intensifiers, mathematical modeling, hydraulic resistance.**

УДК 536 (075.8)

## АНАЛИЗ ОТДЕЛЬНЫХ ВОПРОСОВ ЭНТРОПИИ

**Б.Х. Драганов, доктор технических наук**

Приведена общая характеристика энтропии с позиции классической термодинамики. Изложены основы свободной энергии Гиббса и свободной энергии Гельмгольца, химического потенциала. Выполнен анализ локальной энтропии, минимума производства энтропии, баланса энтропии на основе положений неравновесной термодинамики.

**Энтропия, необратимые процессы, изобарно-термический потенциал, изохорно-термический потенциал, термодинамические сила и потоки.**

**Цель исследований** – анализ энтропии для равновесных и неравновесных процессов и оценка степени генерации энтропии.

**Материалы и методика исследований.** Анализ энтропии в рамках классической термодинамики приведен в ряде работ, среди которых следует выделить авторов: Р. Беккер, А.А. Гухман, А.Ф. Булендра, И. Пригожин. Вместе с тем следует отметить, что такие вопросы, как локальная энтропия, минимум генерации энтропии, свободная энергия Гиббса и др. не нашли должного изложения.

Метод исследования основан на основных положениях феноменологической термодинамики.

**Результаты исследований.** Эволюция произвольного состояния к состоянию равновесия происходит в результате необратимых процессов. В состоянии равновесия эти процессы прекращаются. Таким образом, неравновесное состояние можно определить как такое, в котором необратимые процессы вынуждают систему эволюционировать к состоянию равновесия.

Изменение энтропии можно представить как сумму двух слагаемых:

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (1)$$

где  $d_e S$  – изменение энтропии системы, обусловленное обменом энергии и веществом;  $d_i S$  – изменение энтропии, обусловленное необратимыми процессами внутри системы.

**Локальное производство энтропии.** Второй закон термодинамики должен быть локальным законом. Разделим систему на  $r$  частей. Тогда

$$d_i S = d_i S^1 + d_i S^2 + \dots + d_i S^r \geq 0, \quad (2)$$

где  $d_i S^k$  – производство энтропии  $k$ -й части, причем для каждого  $k$

$$d_i S^k \geq 0. \quad (3)$$

Несомненно, утверждение, что производство энтропии в каждой части системы, вызванное необратимыми процессами, – положительная величина, является более строгим, чем классическая формулировка второго закона (энтропия изолированной системы может только расти или оставаться без изменения). Заметим, что второй закон термодинамики в такой формулировке не требует, чтобы система была изолирована. Это справедливо для всех систем независимо от граничных условий.

Локальное увеличение энтропии в непрерывных средах может быть определено с помощью плотности энтропии  $s(x,t)$ . Как и в случае полной энтропии  $ds = d_i s + d_e s$ , причем  $d_i s \geq 0$ . Определим локальное производство энтропии так:

$$\sigma(x,t) \equiv \frac{d_i s}{dt} \geq 0; \quad (4)$$

$$\frac{d_i s}{dt} = \int_V \sigma(x,t) dV. \quad (5)$$

Для необратимых процессов, которые можно изучить экспериментально, неравновесная термодинамика основана на явном выражении для  $\sigma$ . Прежде чем выводить это выражение, запишем явные уравнения баланса локальной энергии и локальных концентраций.

**Минимум производства энтропии.** В термодинамической системе различным силам  $F_k$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ) соответствуют различные потоки  $I_k$ . Система может находиться вдали от равновесия, удерживая некоторые силы  $F_k$  ( $k = 1, 2, \dots, s$ ) при фиксированных ненулевых значениях и оставляя остальные силы  $F_k$  ( $k = s + 1, \dots, n$ ) свободными. В этом случае потоки, соответствующие удержанным силам, достигают постоянных значений ( $I_k = \text{const}$ , где  $k = 1, 2, \dots, s$ ), в то время как свободные силы приводят соответствующие потоки к нулевому значению  $I_k = 0$  ( $k = s+1, \dots, n$ ).

В линейном режиме полное производство энтропии систем для потоков энергии и вещества  $ds/dt = \int \sigma dV$  (где  $\sigma$  – генерация энтропии) в равновесном состоянии достигает минимального значения. Это положение

ние, так называемое «принцип наименьшей диссипации энтропии», был предложен Рэлеем.

**Свободная энергия Гиббса и химический потенциал.** Большой вклад в термодинамику химических процессов внес Дж.У. Гиббс. Он рассматривал гетерогенную систему, состоящую из нескольких гомогенных частей, каждая из которых содержала вещества  $S_1, S_2, \dots, S_n$  с массами  $m_1, m_2, \dots, m_n$ .

Полагая, что изменения энергии  $dU$  некоторой гомогенной части должно быть пропорционально массе вещества  $dm_1, dm_2, \dots, dm_n$ , Гиббс предложил уравнение, которое выполняется в любой гомогенной части системы:

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n, \quad (6)$$

где  $\mu_k$  – химический потенциал.

Химические реакции неудобно описывать с помощью изменения масс реагентов. Гораздо привычнее и удобнее использовать для этого изменения числа молей, так как скорости химических реакций и законы диффузии легче всего формулировать с помощью молярных величин. Запишем соотношение (6), выразив количество вещества в молях:

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots + \mu_n dN_n. \quad (7)$$

Принимая во внимания зависимость (7), получим

$$d_i S = -\frac{1}{T} \sum_1^n \mu_k d_i N_k > 0. \quad (8)$$

Для закрытой системы  $d_e N_k = 0$ . Скорость химической реакции по компоненту  $k$  определяется величиной  $dN_k / dt$ , поэтому производство энтропии можно записать так:

$$d_i S = -\frac{1}{T} \sum_1^n \mu_k \frac{dN_k}{dt} > 0 \quad (9)$$

Чтобы показать различие между внешними силами и внешней средой, выразим материальные изменения в молях  $dN_k$  в виде:

$$dN_k = d_i N_k + d_e N_k, \quad (10)$$

где  $d_i N_k$  – изменения вследствие необратимых процессов,  $d_e N_k$  – изменения, вызванные обменом веществ с внешней средой.

Соотношение (10) позволяет записать изменение энтропии для такого процесса:

$$\begin{aligned} d_i S &= \frac{dU + pdV}{T} - \left( \frac{\mu_2 - \mu_1}{T} \right) d\xi \\ &= \frac{dU + pdV}{T} + \frac{A}{T} d\xi \end{aligned} \quad (11)$$

Если  $dU + pdV = 0$ , то перенос частиц приводит к изменению энтропии:

$$d_i S = - \left( \frac{\mu_2 - \mu_1}{T} \right) d\xi > 0. \quad (12)$$

Согласно второму началу термодинамики эта величина должна быть положительной, т.е. перенос частиц происходит из области с высоким химическим потенциалом в область с низким химическим потенциалом. Это и есть процесс диффузии: частицы из области с высокой концентрацией переходят в область с низкой концентрацией.

Выше рассматривались гомогенные системы. Термодинамические зависимости можно сформулировать с помощью энтропии  $sT(x)$ ,  $m_k(x)$ , которая есть функцией температуры и плотностей числа молей.

Выразим плотности энтропии и энергии как функции локальной температуры  $T(x)$  и плотностей числа молей  $n_k(x)$  (обе величины доступны для прямых измерений):

$$\begin{aligned} u &= u(T(x), n_k(x)) ; \\ s &= s(T(x), n_k(x)) ; \end{aligned} \quad (13)$$

Полную энтропию и полную энергию системы получают интегрированием соответственно плотности энтропии и плотности энергии по объему системы:

$$\begin{aligned} S &= \int_V s(T(x), n_k(x)) dV ; \\ U &= \int_V u(T(x), n_k(x)) dV . \end{aligned} \quad (14)$$

Так как система в целом не находится в термодинамическом равновесии, полная энтропия  $S$  в общем случае не является функцией полной энергии  $U$  и полного объема  $V$ . Тем не менее, термодинамическое описание остается возможным, если температура вполне определена в каждой точке пространства.

Изохорно-изотермический потенциал  $F = F(V, T, N, x_i)$  является свободной энергией Гельмгольца. Между свободной энергией Гиббса и свободной энергией Гельмгольца существует зависимость:

$$\begin{aligned} F &= U - TS, \\ H &= V + pG, \\ G &= F + pV. \end{aligned} \quad (15)$$

С помощью этих зависимостей определяются условия термодинамического равновесия системы и ее устойчивость.

**Энтропия процессов неравновесной термодинамики.** Эволюция произвольного состояния к состоянию равновесия происходит в результате необратимых процессов. Температура во всех частях системы, находящейся в таком состоянии, становится одинаковой.

Однако равномерное распределение температуры не входит в число тех требований, при выполнении которых энтропия или энергия системы становится вполне определенной. Для неравновесных систем, в которых температура распределена неравномерно, но локально вполне определена, мы можем ввести плотности таких термодинамических величин (потенциалов), как энергия и энтропия. Например, плотность энергии

$$u(T(x), n_k(x)) = \text{внутренняя энергия на единицу объема} \quad (16)$$

может быть определена через локальную температуру  $T$  и молярную плотность  $n_k(x)$  = число молей на единицу объема.

Аналогичным образом можно определить плотность энтропии  $s(T, n_k)$ . Тогда полную энергию  $U$ , полную энтропию  $S$  и полное число молей  $N$  системы можно выразить через соответствующие плотности:

$$S = \int_V s[T(x), n_k(x)] dV ; \quad (17)$$

$$U = \int_V u[T(x), n_k(x)] dV ; \quad (18)$$

$$N = \int_V n_k(x) dV . \quad (19)$$

В общем случае каждая из этих переменных – полная энергия  $U$ , энтропия  $S$ , число молей  $N$  и объем  $V$  – не является более функцией трех других переменных. В общем случае необратимое изменение  $d_i S$  связано с потоком некоторой величины  $dX$ , например теплоты или вещества, за время  $dt$ . Для  $dX = dQ$ , где  $dQ$  – количество теплоты, которое передано за время  $dt$ ; для  $dX = dN$ , где  $dN$  – количество молей вещества, которые перешли (преобразовались) за время  $dt$ . И в том, и в другом случаях изменения энтропии можно представить в виде:

$$d_i S = F dX , \quad (20)$$

где  $F$  – термодинамическая сила.

В этом формализме термодинамические силы должны быть записаны в виде функций термодинамических переменных, таких, как температура и концентрация. Для потока вещества соответствующая термодинамическая сила может быть выражена по аналогии. Все необратимые процессы можно описать на языке термодинамических сил и термодинамических потоков. Изменения энтропии есть сумма всех изменений, вызванных необратимыми потоками  $dX_k$ , что позволяет обобщить:

$$d_i S = \sum_k F_k dX_k \geq 0 \quad \text{или} \quad \frac{d_i S}{dt} = \sum_k F_k \frac{dX_k}{dt} \geq 0. \quad (21)$$

Неравенство (21) выражает второе начало термодинамики. Производство энтропии каждым необратимым процессом равно произведению соответствующей термодинамической силы  $F_k$  и потока  $J_k = dX_k/dt$ .

**Уравнение баланса энтропии.** При выводе уравнения баланса энтропии следует исходить из уравнения сохранения энергии баланса по числу молей. Последнее уравнение содержит выражения для потока энтропии  $J_S$  и производства энтропии  $\sigma$ , которое вызвано необратимыми процессами, как теплопроводность, диффузия и химическая реакция. Уравнения баланса энтропии имеет вид:

$$\frac{ds}{dt} + \nabla \cdot J_S = \sigma \quad (22)$$

Для получения явного вида  $J_S$  и  $\sigma$  поступим так. Для упрощения рассмотрим систему при отсутствии внешних полей и диссипации кинетической энергии, обусловленной конвекцией или диффузией. Из соотношения Гиббса  $Tds = du - \sum \mu_k dn_k$  – следует, что

$$\frac{ds}{dt} = -\frac{1}{T} \frac{du}{dt} - \sum_k \frac{\mu_k}{T} \frac{dn_k}{dt} \quad (23)$$

Теперь с учетом уравнения баланса числа молей и уравнения баланса внутренней энергии, где  $d(KE)/dt = 0$ , выражение может быть записано как

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \nabla \cdot J_u + \sum_k \frac{\mu_k}{T} \nabla \cdot J_k - \sum_{k,j} \frac{\mu_k}{T} \nu_{jk} v_j \quad (24)$$

Это же уравнение может быть упрощено и записано в виде (27), если учесть следующие замечания. Прежде всего, сродство  $A_j$  реакции  $j$  имеет вид

$$A_j = -\sum_k \mu_k \nu_{jk} \quad (25)$$

Во-вторых, если  $g$  – скалярная функция, а  $J$  – вектор, то

$$\nabla \cdot (gJ) = J \cdot (\Delta g) + g(J \cdot \Delta) \quad (26)$$

С учетом (25) и (26) и после некоторых несложных преобразований можно переписать уравнение баланса энтропии (24) в таком виде:

$$\frac{ds}{dt} + \nabla \cdot \left( \frac{J_u}{T} - \sum_k \frac{\mu_k J_k}{T} \right) = J_u \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_k J_k \cdot \nabla \frac{\mu_k}{T} + \sum_j \frac{A_j \nu_j}{T} \quad (27)$$

Сравнивая это уравнение с (26), получаем, что

$$J_S = \left( \frac{J_u}{T} - \sum_k \frac{\mu_k J_k}{T} \right) \quad (28)$$

$$\sigma = J_u \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_k J_k \cdot \nabla \frac{\mu_k}{T} + \sum_j \frac{A_j \nu_j}{T} \geq 0 \quad (29)$$

Это выражение – один из вариантов записи второго закона:  $\sigma > 0$ .

**Уравнение Гиббса - Дюгема.** Одно из важных соотношений в термодинамике – это уравнение Гиббса-Дюгема, которое показывает, что все интенсивные переменные  $T, p$  и  $\mu_k$  независимы. Уравнение Гиббса-Дюгема выводится из фундаментального уравнения (6) Гиббса. Кроме того, используется соотношение о том, что энтропия – экстенсивная функция от  $U, V, N_k$ :

$$U = Ts - pV + \sum_k \mu_k N_k . \quad (30)$$

Или в дифференциальной форме:

$$dU = Tds + SdT - Vdp - pdV + \sum_k (\mu_k dN_k + N_k d\mu_k) . \quad (31)$$

Это уравнение соглашается с уравнением (6), если

$$SdT - Vdp + \sum_k N_k d\mu_k = 0 . \quad (32)$$

Соотношения (32) называется уравнением Гиббса-Дюгема. Оно показывает, что изменения интенсивных параметров  $T, p$  и  $\mu_k$  не могут быть независимы.

### Выводы

Энтропия охватывает все аспекты превращения вещества, изменения энергии и химического потенциала. Все процессы являются неравновесными и степени отклонения от равновесного состояния определяются величиной генерацией энтропии. Освещены отдельные вопросы (локальное производство энтропии; минимум производства энтропии; принципы свободной энергии; энтропия неравновесной термодинамики; энтропия фазовых систем и др.), которые важны для анализа современных природных явлений. Результаты исследований позволяют более точно определить основные характеристики энтропии.

### Список литературы

1. Драганов Б.Х. Аналіз окремих характеристик ентропії / Б.Х. Драганов, Н.В. Чепурна // Науковий вісник НУБіП України, Серія «Техніка та енергетика АПК». – 2012. – Вип. 174, ч. 2. – С.79– 82.
2. Квасников И.А. Термодинамика и статическая физика / И.А. Квасников. – М.: УРСС 2002. – 240 с.
3. Колмогоров А.Н. ДАН СССР / А.Н.Колмогоров. – М: Мир, 1958. – Т. 118. – 861 с.
4. Николис Дж. Динамика иерархических систем: эволюционное представление / Дж. Николис. – М: Мир, 1989. – 488 с.
5. Пригожин И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кондепуди; пер. с англ. Ю.А. Данилова и В.В. Белого. – М.: Мир, 2002. – 460 с.
6. Трайбус М. Термостатика и термодинамика / М. Трайбус. – М: Энергия, 1970. – 502 с.
7. Boltzmann L. Populare Schriften. – Leipzig, 1905.

8. De Groot S.K., Mazur P. Non – Equilibrium Thermodynamics. – Amsterdam: North Holland, 1969.
9. Emseley I. The Elements. – Oxford: Oxford University Press, 1989.
10. Gibbs J.W. Elementary Principles in Statical Mechanics – New – Hawen: Yale University Press, 1902.
11. Gibbs J.W. On the equilibrium of hetere.
12. Kett T. K., Anderson D. K., Ternary isothermal dissusion and the validity of the Onsager reciprocal relations. // I. Phys. Ehem, 73, 1968. – P. 1268 – 1274.
13. Petrosky T. , Prigogine I. Chaos Solution and Fractals. 7. (1996) – P. 445 – 495.
14. Prigogine I. Etude Thermodynamique des Proceses Irreversibles. – Liege Desover, 1947.
15. Prigogine I. Introduction in Thermodynamics of Inreversible Proceses. – N. Y.: Jon Wiley. – 1967.

*Наведена загальна характеристика ентропії з позиції класичної термодинаміки. Викладено основи вільної енергії Гіббса та вільної енергії Гельмгольца, хімічного потенціалу. Виконано аналіз локальної ентропії, мінімуму виробництва ентропії, балансу ентропії на основі положень нерівноважної термодинаміки.*

***Ентропія, незворотні процеси, ізобарно-термічний потенціал, ізохорно-термічний потенціал, термодинамічні сила та потоки.***

*The general characteristics of the entropy from the perspective of classical thermodynamics. The foundations of the Gibbs free energy and Helmholtz free energy, chemical potential. The analysis of the local entropy production minimum entropy, entropy balance on the basis of non-equilibrium thermodynamics.*

***Entropy, irreversible processes, isobaric-thermal potential, isochoric-thermal potential, the thermodynamic force and flow.***

УДК 621.365

## **ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗПОДІЛУ ТЕМПЕРАТУРИ В ЗАВАНТАЖЕННІ ЦИЛІНДРИЧНОГО ІНДУКТОРА**

***І.П. Кондратенко, доктор технічних наук  
В.П. Лисенко, кандидат технічних наук  
Д.С. Комарчук, аспірант\****

*Запропоновано методику розрахунку завантаження індуктора в установці для термообробки насіння ріпаку. Досліджено розподіл температурного поля завантаження по довжині індуктора. Значення температури завантаження вздовж та по радіусу індуктора практично однаково. Це свідчить про рівномірність розподілу магнітної індукції по*

---

\* Науковий керівник – кандидат технічних наук, професор В.П. Лисенко

© І.П. Кондратенко, В.П. Лисенко, Д.С. Комарчук, 2013