

Приведенное уравнение баланса энергии — альтернативный подход¹

E.1. О различных способах определения энтропии и химического потенциала

В третьей и пятой главах книги даны два определения химического потенциала, существенно отличающиеся друг от друга (см. разд. 3.3 и 5.8, соответственно). Оба эти определения отличаются от определения химического потенциала, принятого в литературе. Это порождает целый ряд вопросов. Первый и главный вопрос: почему химический потенциал можно вводить разными способами? За этим вопросом логично следует и второй вопрос: можно ли энтропию вводить различными способами? Как отмечалось в третьей главе, нельзя сначала определить внутреннюю энергию, а затем химический потенциал и энтропию; все эти понятия могут быть введены только одновременно. Это означает, в частности, что если мы иначе введем понятия энтропии и химического потенциала, то изменится и смысловое содержание внутренней энергии. Поэтому первые два вопроса порождают третий вопрос: допустимы ли различные способы определения внутренней энергии? Отвечая на поставленные вопросы, прежде всего следует принять во внимание тот факт, что энтропия и химический потенциал, так же как и внутренняя энергия, являются неизмеримыми величинами. Поэтому нет никаких физических экспериментов, которые помогли бы ответить на вопрос, что такое внутренняя энергия, энтропия и химический потенциал. Следовательно, можно утверждать, что перечисленные величины допустимо вводить разными способами. Но, если согласиться с последним утверждением, возникает следующий естественный

¹ Приложение написано Е. Н. Вильчевской и Е. А. Ивановой; при написании раздела E.3 использовался материал неопубликованной работы П. А. Жилина. (*Примеч. ред.*)

вопрос: какой способ определения этих величин предпочтительнее? Ответ, что это не имеет значения, вряд ли кого-нибудь устроит. По нашему мнению, конструктивным решением проблемы является анализ целесообразности использования того или иного определения энтропии и химического потенциала (а следовательно, и внутренней энергии) при построении конкретной модели среды. Этот анализ должен быть основан на сравнении тех следствий, к которым приводят различные способы определения обсуждаемых величин. Далее мы проводим такой анализ в отношении химического потенциала на примере среды со структурными изменениями.

Е.2. Приведенное уравнение баланса энергии

Рассмотрим уравнение баланса энергии, полученное в третьей главе (см. подразд. 3.2.6),

$$\eta \frac{\delta \mathcal{U}}{\delta t} = \eta \mathcal{U} \frac{\delta z}{\delta t} + \mathbf{T}^T \cdot \cdot (\nabla \mathbf{V} + \mathbf{E} \times \boldsymbol{\omega}) + \mathbf{M}^T \cdot \cdot \nabla \boldsymbol{\omega} + \nabla \cdot \mathbf{h} + \eta \mathbf{q}. \quad (\text{E.1})$$

Здесь \mathcal{U} есть плотность внутренней энергии; \mathbf{T} , \mathbf{M} — тензоры силовых и моментных напряжений; \mathbf{V} , $\boldsymbol{\omega}$ — векторы трансляционной и угловой скорости; \mathbf{q} — подвод энергии в единицу времени; \mathbf{h} — вектор потока энергии,

$$z \equiv \ln \left[\frac{\rho(\mathbf{x}, t) \eta_0(\mathbf{x})}{\rho_0(\mathbf{x}) \eta(\mathbf{x}, t)} \right],$$

где η — плотность распределения частиц; ρ — плотность массы.

Для тензоров силовых и моментных напряжений используем представления, принятые в третьей главе,

$$\mathbf{T} = -(\mathbf{p}_e + \mathbf{p}_f) \mathbf{E} + \boldsymbol{\tau}_e + \boldsymbol{\tau}_f, \quad \mathbf{M} = \mathbf{M}_e + \mathbf{M}_f, \quad \text{tr } \boldsymbol{\tau}_e = \text{tr } \boldsymbol{\tau}_f = 0, \quad (\text{E.2})$$

где индексом “e” отмечена упругая (не зависящая от скоростей) составляющая напряжений, а индексом “f” обозначена диссипативная часть напряжений. Воспользовавшись (E.2), перепишем уравнение (E.1) в форме

$$\begin{aligned} \eta \frac{\delta \mathcal{U}}{\delta t} = & \eta \mathcal{U} \frac{\delta z}{\delta t} - \mathbf{p}_e \nabla \cdot \mathbf{V} + \boldsymbol{\tau}_e^T \cdot \cdot (\nabla \mathbf{V} + \mathbf{E} \times \boldsymbol{\omega}) + \mathbf{M}_e^T \cdot \cdot \nabla \boldsymbol{\omega} + \\ & + \nabla \cdot \mathbf{h} + \eta \mathbf{q} - \mathbf{p}_f \nabla \cdot \mathbf{V} + \boldsymbol{\tau}_f^T \cdot \cdot (\nabla \mathbf{V} + \mathbf{E} \times \boldsymbol{\omega}) + \mathbf{M}_f^T \cdot \cdot \nabla \boldsymbol{\omega}. \end{aligned} \quad (\text{E.3})$$

Из уравнения баланса энергии, записанного в форме (E.3), не видно, от каких аргументов зависит внутренняя энергия. Поэтому данное уравнение нуждается в дальнейшем преобразовании к специальному виду, называемому

приведенным уравнением баланса энергии. Как отмечалось в третьей главе, переход от уравнения баланса энергии в форме (E.3) к приведенному уравнению баланса энергии не является формальным преобразованием, но существенно опирается на интуитивные представления. Подход, разработанный в третьей главе, заключается в следующем. В качестве измеряемых параметров выбирается плотность распределения частиц в пространстве η и температура ϑ . В качестве сопряженных переменных выбирается химический потенциал ψ и энтропия \mathcal{H} . Затем принимается равенство (3.58), которое имеет вид

$$\eta\vartheta\frac{\delta\mathcal{H}}{\delta t} + \eta\frac{\delta\psi}{\delta t} = \nabla \cdot \mathbf{h} + \eta q - p_f \nabla \cdot \mathbf{V} + \boldsymbol{\tau}_f^T \cdot \cdot (\nabla \mathbf{V} + \mathbf{E} \times \boldsymbol{\omega}) + \mathbf{M}_f^T \cdot \cdot \nabla \boldsymbol{\omega}.$$

С учетом последнего равенства уравнение баланса энергии (E.3) принимает вид

$$\eta\frac{\delta\mathcal{U}}{\delta t} = \eta\mathcal{U}\frac{\delta z}{\delta t} - p_e \nabla \cdot \mathbf{V} + \boldsymbol{\tau}_e^T \cdot \cdot (\nabla \mathbf{V} + \mathbf{E} \times \boldsymbol{\omega}) + \mathbf{M}_e^T \cdot \cdot \nabla \boldsymbol{\omega} + \eta\vartheta\frac{\delta\mathcal{H}}{\delta t} + \eta\frac{\delta\psi}{\delta t}.$$

Такая форма уравнения баланса энергии называется *приведенным уравнением баланса энергии*.

Заметим, что вместо равенства (3.58) можно принять равенство

$$\eta\vartheta\frac{\delta\mathcal{H}}{\delta t} + \tilde{\psi}\frac{\delta\eta}{\delta t} = \nabla \cdot \mathbf{h} + \eta q - p_f \nabla \cdot \mathbf{V} + \boldsymbol{\tau}_f^T \cdot \cdot (\nabla \mathbf{V} + \mathbf{E} \times \boldsymbol{\omega}) + \mathbf{M}_f^T \cdot \cdot \nabla \boldsymbol{\omega} \quad (\text{E.4})$$

или равенство

$$\eta\vartheta\frac{\delta\mathcal{H}}{\delta t} + \eta\bar{\psi}\frac{\delta z}{\delta t} = \nabla \cdot \mathbf{h} + \eta q - p_f \nabla \cdot \mathbf{V} + \boldsymbol{\tau}_f^T \cdot \cdot (\nabla \mathbf{V} + \mathbf{E} \times \boldsymbol{\omega}) + \mathbf{M}_f^T \cdot \cdot \nabla \boldsymbol{\omega}. \quad (\text{E.5})$$

Величины ψ , $\tilde{\psi}$ и $\bar{\psi}$ имеют различный физический смысл. Однако все они являются величинами, сопряженными плотности частиц η (или переменной z , непосредственно связанной с η), и поэтому могут трактоваться как химический потенциал. Величина ψ введена в рассмотрение в третьей главе. Величина $\tilde{\psi}$ соответствует химическому потенциалу, который обычно рассматривается в литературе. Величина $\bar{\psi}$ соответствует химическому потенциалу, который был введен в рассмотрение в пятой главе данной книги.

E.3. Об одной трактовке химического потенциала

Введенное в третьей главе равенство (3.58), а также аналогичные ему равенства (E.4) и (E.5) представляют собой обобщенные уравнения теплопроводности и диффузии. При этом под диффузией понимается диффузия

безмассовых частиц. Если диффундирующие частицы обладают массой, то сплошную среду следует рассматривать как двухкомпонентную; при описании такой среды необходимо формулировать уравнения динамики как для основной компоненты, так и для диффундирующей. В случае, когда вторая компонента представлена безмассовыми частицами, среду можно рассматривать как однокомпонентную. При этом для описания процесса диффузии вводятся две дополнительные скалярные характеристики — плотность распределения частиц и химический потенциал.

Предположим, что изменение плотности числа частиц связано не с диффузией, а со структурными изменениями, например, с образованием трещин и пор в материале или с процессом консолидации частиц в сыпучей среде. В этом случае второй компоненты в виде безмассовых частиц нет, однако плотность числа частиц и массовая плотность являются независимыми характеристиками среды. Возникает вопрос: есть ли необходимость в этом случае вводить химический потенциал как независимую характеристику состояния среды, или можно этого не делать? Чтобы ответить на поставленный вопрос, проанализируем, к каким следствиям ведет отказ от введения химического потенциала как некоторой дополнительной переменной.

Итак, откажемся от равенств (3.58), (Е.4), (Е.5), содержащих химический потенциал, и примем равенство

$$\eta \vartheta \frac{\delta \mathcal{H}}{\delta t} = \nabla \cdot \mathbf{h} + \eta q - p_f \nabla \cdot \mathbf{V} + \boldsymbol{\tau}_f^T \cdot \cdot (\nabla \mathbf{V} + \mathbf{E} \times \boldsymbol{\omega}) + \mathbf{M}_f^T \cdot \cdot \nabla \boldsymbol{\omega}. \quad (\text{Е.6})$$

Принимая равенство (Е.6), мы, тем не менее, считаем плотность массы и плотность частиц независимыми величинами. Как показано в третьей главе (см. подразд. 3.2.2), эти величины удовлетворяют уравнениям

$$\frac{\delta \rho}{\delta t} + \rho \nabla \cdot \mathbf{V} = 0, \quad \frac{\delta \eta}{\delta t} + \eta \nabla \cdot \mathbf{V} = \chi(\mathbf{x}, t) \quad \Rightarrow \quad \frac{\delta z}{\delta t} = -\frac{\chi(\mathbf{x}, t)}{\eta(\mathbf{x}, t)}, \quad (\text{Е.7})$$

где $\chi(\mathbf{x}, t)$ есть скорость производства частиц в данной точке.

Прежде чем переходить к обсуждению тех следствий, к которым приводит принятие равенства (Е.6), приведем цитату из неопубликованной работы П. А. Жилина, имеющую непосредственное отношение к этому равенству.

“Подобное введение температуры и энтропии может показаться слишком примитивным. Но оно всегда возможно, хотя и лишает энтропию налета романтики и кажущейся фундаментальности. В частности, для введения энтропии равенством (Е.6) не требуется введения понятия равновесного процесса. В этой связи подчеркнем, что принятое определение энтропии, как нетрудно

убедиться, полностью решает все задачи, которые возлагаются на энтропию при ее традиционном введении. Значение нового определения энтропии, по нашему мнению, заключается в ясном осознании ее смысла, что играет важную роль при написании определяющего уравнения для внутренней энергии, поскольку позволяет в полной мере использовать интуитивные представления. Определение энтропии как логарифма вероятности чего-то, не имеющего прямого отношения к рассматриваемым проблемам (в сплошной среде не рассматриваются ни атомы, ни отдельные частицы), напротив, затрудняет использование интуитивных представлений о характере рассматриваемых процессов. По крайней мере, так кажется автору данной работы. Об этом же говорит и огромное количество спекулятивных рассуждений, связанных с энтропией, которые можно встретить в литературе. Разумеется, все сказанное ни в коей мере не умаляет значения, например, кинетической теории газов, где также можно использовать определение (E.6), но в дополнение к нему можно получить дополнительные результаты и их интерпретации”.

С учетом (E.6) уравнение баланса энергии (E.3) принимает вид

$$\eta \frac{\delta \mathcal{U}}{\delta t} = \eta \mathcal{U} \frac{\delta z}{\delta t} - p_e \nabla \cdot \mathbf{V} + \boldsymbol{\tau}_e^T \cdot \cdot (\nabla \mathbf{V} + \mathbf{E} \times \boldsymbol{\omega}) + \mathbf{M}_e^T \cdot \cdot \nabla \boldsymbol{\omega} + \eta \vartheta \frac{\delta \mathcal{H}}{\delta t}. \quad (\text{E.8})$$

Проведя преобразования, обсуждавшиеся в третьей главе, приведем уравнение (E.8) к виду

$$\begin{aligned} \eta \frac{\delta \mathcal{U}}{\delta t} = & \eta \mathcal{U} \frac{\delta z}{\delta t} - p_e \frac{\rho}{\rho_0} \frac{\delta \zeta}{\delta t} - (\mathbf{g}^{-1} \cdot \boldsymbol{\tau}_e^T + \mathbf{g}^{-1} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{M}_e^T) \cdot \cdot \frac{\delta \mathbf{g}}{\delta t} + \\ & + \mathbf{M}_e^T \cdot \cdot \frac{\delta \mathbf{F}}{\delta t} + \frac{1}{2} \left[(\mathbf{M}_e^T \cdot \mathbf{F} - \boldsymbol{\tau}_e)_{\times} \times \mathbf{P} \right]^T \cdot \cdot \frac{\delta \mathbf{P}}{\delta t} + \eta \vartheta \frac{\delta \mathcal{H}}{\delta t}, \end{aligned} \quad (\text{E.9})$$

где \mathbf{P} — тензор поворота; \mathbf{F} и \mathbf{g} — меры деформации, определенные уравнениями (3.9) и (3.17), соответственно; $\zeta \equiv \rho_0/\rho$.

Из уравнения (E.9) видим, что внутренняя энергия есть функция следующих независимых аргументов

$$\mathcal{U} = \mathcal{U}(z, \zeta, \mathcal{H}, \mathbf{g}, \mathbf{F}, \mathbf{P}).$$

Заметим, что роль химического потенциала здесь играет сама плотность внутренней энергии. Покажем, что переменную z можно исключить из числа аргументов внутренней энергии. Точнее говоря, зависимость от этой переменной можно учесть в явном виде. Действительно, из уравнения (E.9) следует

$$\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial z} = \mathcal{U} \quad \Rightarrow \quad \mathcal{U} = \mathcal{U}_*(\zeta, \mathcal{H}, \mathbf{g}, \mathbf{F}, \mathbf{P}) \frac{\rho_0}{\eta_0} \exp z \quad \Rightarrow \quad \mathcal{U} = \frac{\rho}{\eta} \mathcal{U}_*. \quad (\text{E.10})$$

Подставляя (Е.10) в равенство (Е.9), получаем окончательную форму приведенного уравнения баланса энергии

$$\begin{aligned} \rho \frac{\delta \mathcal{U}_*}{\delta t} = & -\frac{p_e}{\zeta} \frac{\delta \zeta}{\delta t} + \eta \vartheta \frac{\delta \mathcal{H}}{\delta t} - (\mathbf{g}^{-1} \cdot \boldsymbol{\tau}_e^\top + \mathbf{g}^{-1} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{M}_e^\top) \cdot \cdot \frac{\delta \mathbf{g}}{\delta t} + \\ & + \mathbf{M}_e^\top \cdot \cdot \frac{\delta \mathbf{F}}{\delta t} + \frac{1}{2} \left[(\mathbf{M}_e^\top \cdot \mathbf{F} - \boldsymbol{\tau}_e)_\times \times \mathbf{P} \right]^\top \cdot \cdot \frac{\delta \mathbf{P}}{\delta t}. \end{aligned} \quad (\text{Е.11})$$

Заметим, что при выводе уравнения баланса энергии (Е.9) использовалась аксиома аддитивности внутренней энергии по частицам. Переход от уравнения (Е.9) к уравнению (Е.11) возможен только в том случае, когда в системе нет безмассовых частиц. При этом не имеет значения, связаны плотность массы и плотность частиц соотношением $\rho = m_0 \eta$ или они являются независимыми характеристиками состояния среды.

Из приведенного уравнения баланса энергии (Е.11) немедленно вытекают соотношения Коши–Грина

$$\begin{aligned} p_e = & -\frac{\partial \rho_0 \mathcal{U}_*}{\partial \zeta}, \quad \vartheta = \frac{1}{\zeta \eta} \frac{\partial \rho_0 \mathcal{U}_*}{\partial \mathcal{H}}, \\ \zeta \boldsymbol{\tau}_e = & -\frac{\partial \rho_0 \mathcal{U}_*}{\partial \mathbf{g}} \cdot \mathbf{g}^\top - \frac{\partial \rho_0 \mathcal{U}_*}{\partial \mathbf{F}} \cdot \mathbf{F}^\top, \quad \zeta \mathbf{M}_e = \frac{\partial \rho_0 \mathcal{U}_*}{\partial \mathbf{F}}, \end{aligned} \quad (\text{Е.12})$$

а также ограничения, которым должна удовлетворять плотность внутренней энергии,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mathcal{U}_*}{\partial \mathbf{g}} \right)^\top \cdot \cdot \mathbf{g} + \left(\frac{\partial \mathcal{U}_*}{\partial \mathbf{F}} \right)^\top \cdot \cdot \mathbf{F} = 0, \\ \left(\frac{\partial \mathcal{U}_*}{\partial \mathbf{g}} \right)^\top \cdot \cdot (\mathbf{B} \cdot \mathbf{g}) + \left(\frac{\partial \mathcal{U}_*}{\partial \mathbf{P}} \right)^\top \cdot \cdot (\mathbf{B} \cdot \mathbf{P}) + \left(\frac{\partial \mathcal{U}_*}{\partial \mathbf{F}} \right)^\top \cdot \cdot (\mathbf{B} \cdot \mathbf{F} - \mathbf{F} \cdot \mathbf{B}) = 0, \end{aligned} \quad (\text{Е.13})$$

где \mathbf{B} — произвольный антисимметричный тензор. Подробнее о том, как получаются ограничения на внутреннюю энергию, см. в разделе 3.3.

Обратим внимание на то, что функция $\rho_0 \mathcal{U}_*$ не зависит от \mathbf{z} . Это означает, что от плотности частиц зависит только определяющее уравнение для температуры. Уравнение теплопроводности (Е.6) зависит от плотности частиц только за счет слагаемого $\eta \vartheta \frac{\delta \mathcal{H}}{\delta t}$, а химический потенциал, роль которого играет плотность внутренней энергии \mathcal{U} , вообще не попадает ни в какие уравнения.

Как отмечалось ранее, при выводе уравнения баланса энергии (Е.9) использовалась аксиома аддитивности внутренней энергии по частицам. По-

сколько температура и энтропия являются энергетическими характеристиками, то предполагая аддитивность внутренней энергии по частицам, логично предположить и аддитивность энтропии по частицам. Именно это предположение приводит к тому, что слагаемое, содержащее температуру и энтропию, входит в уравнение (E.9) с множителем η . Если, следуя общепринятым идеям, принять аксиому аддитивности внутренней энергии по массе, то логично будет предположить, что энтропия — тоже аддитивная функция массы. Именно так и делается в пятой главе² при введении в рассмотрение температуры и энтропии (см. разд. 5.7).

Итак, вместо равенства (E.6) примем равенство

$$\rho \vartheta \frac{\delta \mathcal{H}_*}{\delta t} = \nabla \cdot \mathbf{h} + \rho q_* - p_f \nabla \cdot \mathbf{V} + \boldsymbol{\tau}_f^T \cdot \cdot (\nabla \mathbf{V} + \mathbf{E} \times \boldsymbol{\omega}) + \mathbf{M}_f^T \cdot \cdot \nabla \boldsymbol{\omega}. \quad (\text{E.14})$$

Тогда приведенное уравнение баланса энергии (E.11) примет вид

$$\begin{aligned} \rho \frac{\delta \mathcal{U}_*}{\delta t} = & -\frac{p_e}{\zeta} \frac{\delta \zeta}{\delta t} + \rho \vartheta \frac{\delta \mathcal{H}_*}{\delta t} - (\mathbf{g}^{-1} \cdot \boldsymbol{\tau}_e^T + \mathbf{g}^{-1} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{M}_e^T) \cdot \cdot \frac{\delta \mathbf{g}}{\delta t} + \\ & + \mathbf{M}_e^T \cdot \cdot \frac{\delta \mathbf{F}}{\delta t} + \frac{1}{2} \left[(\mathbf{M}_e^T \cdot \mathbf{F} - \boldsymbol{\tau}_e)_{\times} \times \mathbf{P} \right]^T \cdot \cdot \frac{\delta \mathbf{P}}{\delta t}. \end{aligned} \quad (\text{E.15})$$

При этом все соотношения Коши–Грина (E.12), кроме соотношения, связывающего температуру и энтропию, остаются без изменения; последнее приобретает вид

$$\vartheta = \frac{\partial \mathcal{U}_*}{\partial \mathcal{H}_*}.$$

В результате получается, что уравнение теплопроводности (E.14) вообще не зависит от плотности частиц. Таким образом, при данной постановке задачи влияние механических и тепловых процессов на изменение плотности частиц может быть учтено только посредством задания функции χ (источникового члена в уравнении баланса частиц). Обратное влияние в данной постановке задачи не учитывается.

E.4. Производство тепла, вызванное структурными изменениями в материале

Рассмотрим уравнение баланса энергии (E.3). Преобразуем слагаемое $\eta \mathcal{U} \frac{\delta z}{\delta t}$ в правой части этого уравнения, приняв во внимание (E.7). В резуль-

² Безмассовые частицы в пятой главе не рассматриваются, поэтому нет никакого противоречия с третьей главой.

тате уравнение (Е.3) примет вид

$$\begin{aligned} \eta \frac{\delta \mathcal{U}}{\delta t} = & -p_e \nabla \cdot \mathbf{V} + \boldsymbol{\tau}_e^T \cdot \cdot (\nabla \mathbf{V} + \mathbf{E} \times \boldsymbol{\omega}) + \mathbf{M}_e^T \cdot \cdot \nabla \boldsymbol{\omega} + \\ & + \nabla \cdot \mathbf{h} + \eta q - \chi \mathcal{U} - p_f \nabla \cdot \mathbf{V} + \boldsymbol{\tau}_f^T \cdot \cdot (\nabla \mathbf{V} + \mathbf{E} \times \boldsymbol{\omega}) + \mathbf{M}_f^T \cdot \cdot \nabla \boldsymbol{\omega}. \end{aligned} \quad (\text{E.16})$$

Очевидно, что слагаемое $\chi \mathcal{U}$ представляет собой подвод (отвод) энергии за единицу времени, вызванный структурными изменениями в материале, связанными с изменением плотности частиц.

Введем в рассмотрение температуру и энтропию, приняв равенство

$$\eta \vartheta \frac{\delta \mathcal{H}}{\delta t} = \nabla \cdot \mathbf{h} + \eta q - \chi \mathcal{U} - p_f \nabla \cdot \mathbf{V} + \boldsymbol{\tau}_f^T \cdot \cdot (\nabla \mathbf{V} + \mathbf{E} \times \boldsymbol{\omega}) + \mathbf{M}_f^T \cdot \cdot \nabla \boldsymbol{\omega}. \quad (\text{E.17})$$

Очевидно, что (Е.17) отличается от принятого ранее равенства (Е.6) только наличием слагаемого $-\chi \mathcal{U}$. Посмотрим, к каким следствиям приводит данное изменение в определении термодинамических величин.

С учетом (Е.17) приведенное уравнение баланса энергии (Е.16) принимает вид

$$\begin{aligned} \eta \frac{\delta \mathcal{U}}{\delta t} = & -\frac{p_e}{\zeta} \frac{\delta \zeta}{\delta t} - (\mathbf{g}^{-1} \cdot \boldsymbol{\tau}_e^T + \mathbf{g}^{-1} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{M}_e^T) \cdot \cdot \frac{\delta \mathbf{g}}{\delta t} + \\ & + \mathbf{M}_e^T \cdot \cdot \frac{\delta \mathbf{F}}{\delta t} + \frac{1}{2} \left[(\mathbf{M}_e^T \cdot \mathbf{F} - \boldsymbol{\tau}_e)_{\times} \times \mathbf{P} \right]^T \cdot \cdot \frac{\delta \mathbf{P}}{\delta t} + \eta \vartheta \frac{\delta \mathcal{H}}{\delta t}. \end{aligned} \quad (\text{E.18})$$

Согласно уравнению (Е.18) внутренняя энергия является функцией следующих независимых аргументов

$$\mathcal{U} = \mathcal{U}(\zeta, \mathcal{H}, \mathbf{g}, \mathbf{F}, \mathbf{P}).$$

Из (Е.18) вытекают соотношения Коши–Грина

$$\begin{aligned} p_e = & -\eta \zeta \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \zeta}, \quad \vartheta = \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \mathcal{H}}, \\ \boldsymbol{\tau}_e = & -\eta \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \mathbf{g}} \cdot \mathbf{g}^T - \eta \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \mathbf{F}} \cdot \mathbf{F}^T, \quad \mathbf{M}_e = \eta \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \mathbf{P}}, \end{aligned} \quad (\text{E.19})$$

а также ограничения, которым должна удовлетворять плотность внутренней энергии \mathcal{U} , в точности совпадающие с полученными ранее ограничениями (Е.13) для плотности внутренней энергии \mathcal{U}_* .

Заметим, что при таком подходе внутренняя энергия уже не играет роль химического потенциала в том смысле, который приписывался ему в разделе Е.3. Вместе с тем, в уравнении теплопроводности (Е.17) присутствует слагаемое, связанное с изменением плотности частиц, и это слагаемое зависит от внутренней энергии.

E.5. Сравнение различных подходов

Проведенное исследование показало, что в случае, когда в системе нет безмассовых частиц, но тем не менее плотность числа частиц и плотность массы являются независимыми величинами, можно не вводить в рассмотрение химический потенциал как некоторую дополнительную характеристику состояния среды. При этом, разумеется, нет никаких оснований категорично утверждать, что в подобных ситуациях химический потенциал как дополнительную переменную вводить не нужно. Выбор того или иного подхода должен базироваться на анализе особенностей конкретной задачи и тех возможностей, которые содержат в себе различные подходы.

Проведем сравнение подхода, основанного на уравнениях (3.58), (E.4), (E.5), вводящих в рассмотрение химический потенциал как независимую характеристику среды, с подходами, основанными на уравнениях (E.6) и (E.17).

Поскольку уравнения (3.58), (E.4), (E.5) являются однотипными, рассмотрим, например, уравнение (E.4). Согласно методу, разработанному в третьей главе (см. разд. 3.5), это уравнение следует переписать в виде двух равенств

$$\eta^\vartheta \frac{\delta \mathcal{H}}{\delta t} + Q = \nabla \cdot \mathbf{h}_1 + \eta \mathbf{q}_1 - p_1 \nabla \cdot \mathbf{V} + \boldsymbol{\tau}_f^T \cdot (\nabla \mathbf{V} + \mathbf{E} \times \boldsymbol{\omega}) + \mathbf{M}_f^T \cdot \nabla \boldsymbol{\omega}, \quad (\text{E.20})$$

$$\tilde{\psi} \frac{\delta \eta}{\delta t} - Q = \nabla \cdot \mathbf{h}_2 + \eta \mathbf{q}_2 - p_2 \nabla \cdot \mathbf{V}. \quad (\text{E.21})$$

В этих уравнениях введено дополнительное слагаемое Q , которое описывает скорость обмена энергиями в процессах теплопроводности и диффузии, и, кроме того, принято $\mathbf{h} = \mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2$; $\mathbf{q} = \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2$; $p_f = p_1 + p_2$. Для величин \mathbf{h}_i , \mathbf{q}_i , p_i ($i = 1, 2$) и Q необходимо сформулировать определяющие уравнения. При этом следует учитывать следующие нюансы.

Если заданы выражение для внутренней энергии и источник член в уравнении баланса частиц (E.7), то уже сформулированы два уравнения для величин η и $\tilde{\psi}$, а именно уравнение баланса частиц и соотношение Коши–Грина, связывающее плотность частиц и химический потенциал. Следовательно, слагаемое $\tilde{\psi} \frac{\delta \eta}{\delta t}$ в уравнении диффузии уже определено, а это означает, что определяющие уравнения для \mathbf{h}_2 , \mathbf{q}_2 , p_2 и Q не могут выбираться произвольно, а должны удовлетворять некоторому ограничению.

Если определяющие уравнения для \mathbf{h}_2 , \mathbf{q}_2 , p_2 и Q и выражение для внутренней энергии заданы произвольно, то величины η и $\tilde{\psi}$, фактически, определяются уравнением диффузии и соответствующим соотношением Коши–Грина. В этом случае уравнение баланса частиц (E.7) служит для определения источника члена χ .

Возможен третий вариант: произвольно заданы определяющие уравнения для \mathbf{h}_2 , \mathbf{q}_2 , \mathbf{p}_2 и Q и выражение для источникового члена χ в уравнении баланса частиц. В этом случае ограничение накладывается на выражение для внутренней энергии.

Выбор функций, которые следует задавать, является проблемой, решение которой не очевидно. Если экспериментальных данных достаточно для того, чтобы сформулировать определяющие уравнения для \mathbf{h}_2 , \mathbf{q}_2 , \mathbf{p}_2 и Q , то подход, основанный на уравнениях (3.58), (Е.4), (Е.5), видимо, является предпочтительным. Если экспериментальные данные отсутствуют, то следует выбрать подход, не требующий задания большого количества определяющих уравнений. В этом случае представляют интерес два подхода, изложенные в данном Приложении, поскольку они требуют задания только функции χ и не накладывает никаких ограничений на выражение для внутренней энергии. Постановка задачи оказывается проще. Но при этом, разумеется, ряд задач исключается из рассмотрения.