

ТУРБУЛЕНТНОСТЬ.

НОВАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ И ТЕОРЕМА ВЕКТОРНОГО АНАЛИЗА О СООТНОШЕНИИ ДВИЖЕНИЙ

Юрий Михайлович Кочетков, д.т.н.

Дана новая интерпретация второго закона термодинамики и определены предельные значения энтропии, вероятности состояния термодинамической системы и потенциала Гиббса.

Доказана теорема векторного анализа о соотношении движений.

New interpretation of the second law of thermodynamics is given and limiting values of entropy, probability of a condition of thermodynamic system and potential of Gibbs are defined.

The theorem of the vector analysis of a parity of movements is proved.

Ключевые слова: турбулентность, второе Начало термодинамики, энтропия, потенциал Гиббса.

Keywords: turbulence, the second Beginning of thermodynamics, entropy, potential of Gibbs.

Работая предметно со вторым Началом термодинамики, невольно задумываешься о его природе, о фундаментальном значении энтропии и о её исключительности по сравнению с другими важными термодинамическими характеристиками. Ведь что известно об энтропии точно - это то, что она не меняется при расширении газа. То - что при равновесных режимах также $dS = 0$. А также из основополагающего условия, которое давно было отмечено эмпирически, что тепло всегда идет от более горячего тела к более холодному, а значит, процесс всегда идет в направлении возрастания энтропии. Вот, пожалуй, и все. Далее - следствия. В молекулярной физике энтропию определили как логарифм числа допустимых состояний системы. Говорят, что энтропия служит мерой беспорядка в системе [1]. Чем больше у системы допустимых состояний, тем больше энтропия. При определении энтропии отмечается функциональная зависимость её от числа частиц в системе и от энергии системы. Чем больше частиц в системе, и чем разнообразнее локальные энергии в системе, тем больше допустимых состояний в системе, и тем больше энтропия. Энтропия показывает меру отличия системы от системы, находящейся в наиболее вероятном состоянии. Что это за наиболее вероятное состояние? Это такое состояние, когда концентрация частиц в объеме такая, которая соответствует равномерному распределению частиц по всему объему. Это такая ситуация, когда наиболее вероятное распределение плотности частиц в объеме является равномерным распределением и т.д. Поэтому, наиболее вероятное состояние системы является равновесным состоянием, а система удовлетворяет уравнению состояния.

Второе Начало термодинамики формулируется по-разному. Наиболее ясная и понятная математическая формулировка была дана и представлена в виде неравенства:

$$TdS \geq dQ.$$

Совмещая первое и второе Начала термодинамики, получают другое более информативное неравенство:

$$TdS \geq dU + PdV.$$

Имеется и чисто математический подход к формулированию второго Начала [2]. Это - подход Каратеодори, основанный на постулате адиабатной недостижимости (у Клаузиуса - постулат о невозможности самопроизвольного перехода тепла от более холодного тела к более нагретому). Звучит эта формулировка таким образом: "В любой близости всякого состояния системы тел существуют смежные состояния, которые не могут быть достигнуты адиабатным путем". Смысл этого положения ясен. Если

сколь угодно близко от данного состояния существуют другие состояния, недостижимые адиабатным путем, то, следовательно, пфафхова форма dQ - голономна. Другими словами, принцип Каратеодори в конечном итоге постулирует недоказуемое положение о том, что пфафхова форма dQ от многих переменных всегда голономна.

Существо формулировки Каратеодори в этом случае сводится к утверждению о том, что существует интегрирующий множитель для пфафховой формы dQ (пфафхова форма dQ - голономна) и этим множителем является $1/T$. При этом правая часть уравнения $dS = dQ/T$ является полным дифференциалом.

Формулировка Каратеодори расширяет область осмысления функции энтропия, и с математической точки зрения объясняет многие нюансы.

Известны другие формулировки второго Начала термодинамики [3], последовавшие из теории тепловых двигателей.

Карно: "В замкнутом контуре тепловая энергия может превратиться в механическую только при наличии разности температур источника тепла и холодильника".

Томсон: "Теплота, содержащаяся в окружающей среде, не может быть превращена в работу теплового двигателя".

Оствальд: "Perpetuum mobile II рода невозможен".

Из всех формулировок следует, что в любом замкнутом круговом процессе изменение энтропии равно нулю. Другими словами: "Только в том случае термодинамическая система будет работать, если она замкнута и образует термодинамический цикл".

Если система не замкнута, то принцип возрастания энтропии дополняется принципом постоянного рассеивания энергии, её обесцениванием. Величина рассеянной энергии может быть выражена из интеграла второго Начала как разности энтропии:

$$\int_1^2 dS = S_2 - S_1.$$

К сожалению, современная термодинамика не может рекомендовать значение нижнего предела, и его берут произвольно. Часто это делают для нормальных условий.

Интерпретация второго Начала термодинамики

Дадим еще одну интерпретацию второго Начала термодинамики. Для этого запишем обобщенное соотношение, характеризующее первый и второй закон:

$$TdS \geq dU + PdV.$$

Сначала сделаем преобразование в левой части, домножив

и разделив левый член на газовую постоянную R :

$$RTd(S/R) = RTd(ST/RT) \geq dU + PdV.$$

Преобразуем правую часть, заменив $V = 1/\rho$:

$$RTd(ST/RT) \geq dU - P/\rho^2 d\rho.$$

Выразим внутреннюю энергию через теплоемкость при постоянном объеме и показатель адиабаты:

$$RTd(ST/RT) \geq C_V dT - P/\rho^2 d\rho.$$

Разделив левую и правую части, получим:

$$d(ST/RT) \geq (C_V/R)(dT/T) - P/\rho RT d\rho.$$

Или:

$$d(S/R) \geq (1/(k-1))d\ln T - d\ln \rho.$$

Преобразуем к виду:

$$d \frac{S}{R} \geq d \ln \frac{T^{1/(k-1)}}{\rho} = d \ln \left(\frac{T}{\rho^{k-1}} \right).$$

В случае адиабатического процесса, то есть когда содержание в скобках равно константе, неравенство превращается в:

$$d \frac{S}{R} \geq 0.$$

Другими словами, равновесное состояние наступает, когда $d(S/R) = 0$. В этом случае будет справедливо уравнение состояния Клапейрона-Менделеева. Уравнение равновесия можно интерпретировать как:

$$\int_1^2 d \frac{S}{R} = \frac{S_2}{R} - \frac{S_1}{R} = 0.$$

Но! Поскольку мы не знаем нижнего предела, логично принять его равным R . Все-таки это уравнение состояния, а энтропия для этого случая будет равна именно газовой постоянной. Различности совпадают. Все в порядке. Тогда:

$$\frac{S_2}{R} - 1 = 0. \text{ Или } \frac{S}{R} = 1 \text{ и } S = R.$$

То есть для равновесного случая энтропия будет всегда равна R ? Да! Это гипотеза. Для неравновесного случая $S > R$. И в общем случае второе Начало можно будет интерпретировать неравенством $S > R$. Вспоминая о константе Больцмана, запишем:

$$k \ln W \geq kN_0,$$

где N_0 - число Авогадро, и тогда второе Начало переписывается в виде:

$$\ln W \geq N_0.$$

Второе Начало теперь можно сформулировать так: "Значение логарифма числа состояний термодинамической системы в наиболее вероятной конфигурации равно числу Авогадро для равновесного случая, и всегда больше для неравновесного".

Или другой вариант формулировки: "Энтропия при равновесном состоянии системы равна газовой постоянной и всегда больше её при неравновесном процессе".

Следствие из второго Начала термодинамики

В работе [4] приведено новое уравнение импульсов, содержащее релаксационный член:

$$\frac{d\vec{j}}{d\tau} = -\text{grad}P + \frac{4}{3}v \text{grad} \text{div} \vec{j} - v \text{rot} \text{rot} \vec{j} - P \text{grad} \ln \left(\rho^{\frac{k+1}{k-1}} \cdot e^{\frac{Q_p - ST}{RT}} \right).$$

Раскрывая субстанциональную производную, получаем уравнение аналогичное [5]. В этом уравнении выделяем члены, содержащие rot:

$$\frac{\partial \vec{j}}{\partial \tau} + \frac{1}{\rho} \text{grad} \frac{j^2}{2} + \text{grad} \left(P - \frac{4}{3}v \text{div} \vec{j} \right) - P \text{grad} \ln \left(\rho^{\frac{k+1}{k-1}} \cdot e^{\frac{Q_p - ST}{RT}} \right) + \frac{1}{\rho} [\text{rot} \vec{j} \times \vec{j}] + \frac{\mu}{\rho} \text{rot} \text{rot} \vec{j} = 0.$$

Применяя второй закон термодинамики к этому уравнению, для равновесного и замороженного случая $S = R$, получаем равновесное уравнение, записанное для импульсов. Теперь это уравнение не зависит от энтропии, и справедливо только для случая равновесного и замороженного течений. Сразу отметим, что релаксационный член в обоих случаях обращается в ноль, и уравне-



Иоганн Фридрих Пфафф, математик



Константин Каратеодори, математик



Николя Леонар Сади Карно, физик и математик

ние в пределе приобретает вид уравнения Навье-Стокса. Если теперь на это уравнение воздействовать оператором дивергенция, то получим:

$$\text{div} \frac{1}{\rho} \text{grad} \frac{j^2}{2} + \Delta \left(P - \frac{4}{3}v \text{div} \vec{j} \right) - \frac{1}{\rho} (j \cdot \text{rot} \text{rot} \vec{j} - \text{rot} \vec{j} \cdot \text{rot} \vec{j}) = 0.$$

Выделяем из уравнения правую скобку:

$$\vec{j} \cdot \text{rot} \text{rot} \vec{j} - \text{rot} \vec{j} \cdot \text{rot} \vec{j}.$$

Обращаем внимание, что она характеризует вторую теорему турбулентности о соотношении движений [6], которая была доказана для скоростей и получена в условиях сохранения энергии, то есть из физических принципов. Если теперь эту теорему доказать путем математических преобразований, то она приобретет статус теоремы векторного анализа наравне с теоремами Остроградского-Гаусса и Стокса. Прделаем это далее для скоростей, и распространим на любой вектор.

Универсальная теорема векторного анализа о соотношении движений

Итак, первоначально будем оперировать соотношением:

$$\vec{V} \cdot \text{rot} \text{rot} \vec{V} - \text{rot} \vec{V} \cdot \text{rot} \vec{V}.$$

Понятно, что каждый член записанного двучлена являются скалярной величиной. Договоримся понимать $1/2 \text{rot} \vec{V} = \vec{\omega}$, что является давно декларированным для плоского вихря. Тогда сразу отметим, что если возникает вихрь и он устойчив, то радиус вихря будет постоянной величиной: $\omega R = V$, тогда, подставляя угловую скорость в двучлен, получим:

$$2V \text{rot} \frac{V}{R} = 4\omega^2.$$

Или: $2\omega \cdot 2\omega = 4\omega^2$. Равенство доказано.

Теперь если все-таки радиус меняется, тогда применим метод полной математической индукции, считая, что переменность обеспечивается некоторой числовой последовательностью. При этом в каждом конкретном случае фиксированное значение будет величиной постоянной.

Принцип доказательства методом полной математической индукции заключается в следующем. Пусть $A(n)$, зависящее от $n \in \mathbb{N}$ утверждение. Если доказано, что **a)** $A(1)$ выполняется; **б)** при условии, что $A(n)$ справедливо для некоторого n , верно также $A(n+1)$ (шаг индукции), то $A(n)$ справедливо для всех $n \in \mathbb{N}$. В нашем случае:

Если $R = 1$, то $\text{rot} \vec{V} = 2\omega$ - утверждение справедливо всегда;

Если $R = n$, то, как было показано ранее, при постоянстве R , утверждение будет так же справедливо, и $\text{rot}(V/n) = \text{rot} V$. Аналогично при $R = n+1$ утверждение так же будет справедливо:

$$(n+1) \text{rot} \frac{\vec{V}}{(n+1)} = \text{rot} \vec{V}.$$

Таким образом теорема доказана. Будем считать это доказательство достаточным в силу линейности самих параметров, представленных в явном виде.

Докажем эту же теорему, но уже для импульсов, с помощью формализма Гамильтона. Выразим кручение $\text{rot} \text{rot} \vec{j}$ через вектор набла (оператор Гамильтона - ∇):

$$\text{rot} \text{rot} \vec{j} = \nabla \times (\nabla \times \vec{j}) = \nabla (\nabla \cdot \vec{j}) - (\nabla \cdot \nabla) \cdot \vec{j} = \nabla (\nabla \cdot \vec{j}) - \nabla^2 \vec{j} = \text{grad} \text{div} \vec{j} - \Delta \vec{j}.$$

Аналогично преобразуем скалярное произведение:
 $\text{rot} \vec{j} \cdot \text{rot} \vec{j} = (\vec{\nabla} \times \vec{j}) \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{j}) = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \cdot \vec{j} \cdot \vec{j} - (\vec{\nabla} \cdot \vec{j})(\vec{\nabla} \cdot \vec{j}) = \vec{j} \cdot \text{grad} \text{div} \vec{j} - \Delta \vec{j} = \vec{j} \cdot \text{rot} \text{rot} \vec{j}$

Таким образом, получаем доказательство теоремы:
 $\vec{j} \cdot \text{rot} \text{rot} \vec{j} = \text{rot} \vec{j} \cdot \text{rot} \vec{j}$

М.В. Ломоносов сформулировал бы эту теорему в своей оде наверно так: "Импульс на кручение - суть квадрат вращения". Эта теорема, принимая статус теоремы векторного анализа, помимо всего прочего определяет связь между новыми фундаментальными понятиями. Это - ротор от импульса и ротор от ротора от импульса. Это - характеристики вращения и кручения. Об этом - специальный разговор. Здесь потребуются много понятийных определений. Но об этом позже.

И еще одна интрига

Рассмотрим подробно релаксационный член в уравнении импульсов:

$$-P \text{grad} \ln \left(\rho^{\frac{k+1}{k-1}} \cdot e^{-\frac{Q_p - ST}{RT}} \right) = -P \text{grad} \ln \left(\frac{P^{\frac{k+1}{k-1}}}{(RT)^{\frac{k+1}{k-1}}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \right)$$

Здесь введена энергия активации. Преобразуем это уравнение и обезразмерим его:

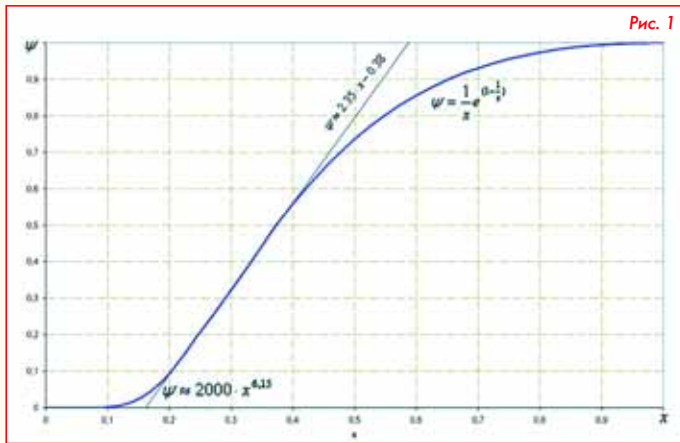
$$-\frac{k+1}{k-1} \cdot P \text{grad} \ln \left(\frac{P}{RT} \cdot e^{-\frac{E}{(k-1)RT}} \right) = -\frac{k+1}{k-1} \cdot P \text{grad} \ln \left(\frac{P}{X} \cdot e^{-\frac{1}{X}} \right),$$

где $X = \frac{T}{\left(\frac{E}{k-1} \right) R}$ - безразмерная температура.

Постоянные перед экспонентой сократились в силу операции логарифмирования. Обозначим зависимость от X по аналогии с [7] через ψ :

$$\psi = \frac{1}{X} \cdot e^{-\frac{1}{X}}$$

Зависимость для ψ в работе [7] была названа нормальной функцией насыщения, и она имеет вид, изображенный на рис. 1.



Кривая $\psi(X)$ имеет значения ноль в нуле и единицу в единице. Она также имеет нулевые производные в нуле и единице, и точку перегиба при $X = 1 - \sqrt{2}/2$. После сделанных преобразований за-

висимость константы равновесия по Гиббсу будет выглядеть следующим образом:

$$K = P\psi(X)$$

Очевидно, что при $X = 0$ (замороженное течение), $\text{grad} \ln K$, при условии $P = \text{const}$ (условия химических реакций в камере), будет равен нулю. При $X = 1$ так же равен нулю. При этом общая кривая $\text{grad} \ln K$ будет иметь максимум в точке $X = 1 - \sqrt{2}/2$.

Итак, что же получается. Если следовать Гиббсу, то в точке ноль, где предполагается минимум его потенциала, будет равновесное течение. Этот минимум находится в точке $T = 0$, то есть в том месте, где реакции условно заморожены. В этом же месте тогда действительным будет и равновесное течение. Эти режимы при низких температурах совпадают. При высоких температурах равновесное течение и замороженное будут сильно отличаться. И еще. Ведь Гиббс строго не доказал, что в минимуме будет равновесие. Рассуждение об уменьшении изобарно-изотермического потенциала совсем не означает, что вторая производная от него



Уильям Роуэн Гамильтон, математик

всегда должна быть положительной. Она может быть как положительной, так и отрицательной. При этом первое необходимое условие $G' = 0$ годится как для минимума функции, так и для ее максимума. Зависимость для константы равновесия, содержащая нормальную кривую насыщения, имеет и минимум и максимум. И в точке $X = 1$, где максимум, реализуется равновесное течение. Более того, оно действительно дает наибольшее значение параметров, так как только при $S = R$ величина потенциала Гиббса будет максимальной. Ведь связанная энергия ST в случае выполнения второго Начала будет минимальной и равной RT .

И еще. Записывая потенциал Гиббса через внутреннюю энергию, отмечаем $G = H - ST = U + RT - ST$, что максимальное значение этого потенциала будет равно внутренней энергии. То есть второе Начало теперь можно интерпретировать следующим образом: "Условие равновесия термодинамической системы будет в случае равенства потенциала Гиббса внутренней энергии системы":

$$G = U$$

Литература

1. Ч. Киттель. Статистическая термодинамика. М. Наука. 1977 г.
2. В.В. Сычев. Дифференциальные уравнения термодинамики. М. Наука. 1981 г.
3. Н.В. Иноземцев. Основы термодинамики и кинетики химических реакций. М. АН СССР. 1940 г.
4. Ю.М. Кочетков. Турбулентность. Вывод уравнения импульсов из начал термодинамики // Двигатель № 3, 2016 г.
5. Ю.М. Кочетков. Турбулентность сверхзвуковых течений. Памяти Гилевича // Двигатель № 2, 2013 г.
6. Ю.М. Кочетков. Турбулентность. Сжимаемость и вязкость // Двигатель № 5, 2011 г.
7. Н.Ю. Кочетков. Математические методы определения внутривалентных характеристик двухсоставных зарядов с целью прогноза параметров проектирования перспективных РДТТ. Кандидатская диссертация. М. Центр Келдыша, 2010 г.

Связь с автором: swgeorgy@gmail.com

ИНФОРМАЦИЯ

В конце 2016 г. в свет вышел сборник, включивший автобиографические статьи двух замечательных людей: В.М. Толоконникова и В.С. Косарева. В предисловии академик РАН О.Н. Фаворский отмечает, что основное предназначение этих статей - формирование у подрастающего поколения такого характера, который позволил бы им преодолеть все преграды и соблазны современного времени, стать высококлассными специали-

тами и руководителями высокого уровня. Хотя статьи и называются автобиографическими, но в них очень много места уделяется соратникам. Тем, кто помог авторам закалить характер и, как бы сейчас некоторые сказали, «сделать карьеру». Но они ни о какой карьере и не думали - просто самоотверженно работали на благо своих предприятий и страны, на укрепление её обороноспособности.

