

TERMODYNAMIKA FENOMENOLOGICZNA — STAN BADAŃ I PERSPEKTYWY

KRZYSZTOF WILMAŃSKI

IPPT PAN

1. Wstęp

1.1. Cel artykułu. Opis problemów, wchodzących w skład termodynamiki fenomenologicznej i stanowiących względnie krótki artykuł stanowi przedsięwzięcie beznadziejne. Wynika to zarówno z różnej treści podkładanej przez różnych badaczy pod pojęcie termodynamiki, jak i z olbrzymiego bogactwa materiału w każdej możliwej interpretacji tego terminu. Z tego powodu nie należy traktować przedstawianego artykułu jako pełnej prezentacji problemów termodynamiki, nawet w zakresie jej formalnych podstaw.

Wybór materiału został oparty na subiektywnych zainteresowaniach autora. Choć prezentowane problemy mają olbrzymią literaturę i tworzą burzliwie rozwijającą się dziedzinę nauki, nie wyczerpują one wszystkich trendów rozwojowych. Przykładowo, pomijamy całkowicie ten nurt w termodynamice, który został zapoczątkowany przez Onsagera i jest obecnie intensywnie rozwijany głównie przez szkołę belgijską z I. Prigoginem na czele. Wydaje się, że mimo dość istotnych różnic pomiędzy tym podejściem, a tzw. termodynamiką racjonalną, którą tu głównie prezentujemy, istnieją szanse na unifikację tych dwóch trendów bez szkody dla żadnego z nich.

Celem artykułu jest nie tylko określenie uzyskanych dotąd granic poznania w termodynamice oraz uwypuklenie polskiego wkładu, ale również pokazanie możliwości i konieczności dalszych prac w tej dziedzinie.

W tym punkcie pracy przedstawimy jeszcze zarys historii rozwoju termodynamiki. Punkt 2 zawiera omówienie stanu badań w zakresie aksjomatyzacji termodynamiki. W punkcie 3, najobszerniejszym, przedstawiamy szkic metody termodynamicznej w teorii materiałów, opartej na termodynamice racjonalnej. Punkt 4 stanowi uzupełnienie punktu 3 o te elementy teorii materiałów, które na ogół nie są traktowane jako część termodynamiki. Wreszcie w punkcie 5 omawiamy krótko trendy rozwojowe termodynamiki, możliwe do zaobserwowania w najnowszej literaturze przedmiotu.

Literatura, cytowana w pracy jest dalece niekompletna. W miarę możliwości cytowane są monografie, spośród prac opublikowanych w czasopismach naukowych wybrano jedynie te, które są najbardziej reprezentatywne dla danej dziedziny.

1.2. Wczesny okres rozwoju pojęć termodynamiki. Poczynając od najwcześniejszych prac z XVII wieku, dotyczących pojęcia ciepła, można w rozwoju termodynamiki wyróżnić trzy okresy. W okresie pierwszym, obejmującym wiek XVIII, interesowano się głównie aspektami poznawczymi, prowadzącymi do określenia tak podstawowych pojęć termodynamiki,

jak temperatura i ciepło. Następnie wiek XIX przyniósł burzliwy rozwój termodynamiki stosowanej, głównie ze względu na postępy technologii, a zwłaszcza budowę i zastosowanie maszyn parowych. Wreszcie, poczynając od końca XIX wieku, rozpoczął się nawrót do podstawowej problematyki poznawczej umieszczając na stałe termodynamikę wśród podstawowych działów fizyki.

Pierwsze próby liczbowego określenia podstawowego parametru termodynamicznego — temperatury — pochodzą od Galileusza (1564—1642), który skonstruował pierwszy termometr (gazowy). Konstrukcja Galileusza i jej udoskonalone wersje spowodowały rozwój spekulacji na temat istoty temperatury i ciepła. Już Galileusz i Newton spekulowali na temat ruchu małych cząstek jako uzasadnienia różnej ciepłoty ciał. Jednakże dopiero o 150 lat późniejsze prace Gibbsa wyjaśniły rzeczywisty związek pomiędzy temperaturą i energią kinetyczną molekuł. Przepływ ciepła natomiast próbowano wyjaśnić ruchem hipotetycznej substancji. Ostateczny dowód jej nieistnienia przeprowadził Thompson (1753—1814), który jednocześnie wskazał na związek pomiędzy transportem ciepła i pracą. Ostatecznie ilościowy związek tych dwóch pojęć ustalił Joule (1818—1889).

Jednocześnie, na skutek prac Boyle'a (1627—1691), Mariotte'a (1620—1684), Amon-tonsa (1663—1705), Charlesa (1746—1829), a przede wszystkim Bernoulli'ego (1760—1782) powstawała pierwsza teoria materiałów — teoria gazu idealnego. Jej pięknym uwieńczeniem były teorie molekularne Maxwell'a (1831—1879) i Boltzmanna (1844—1906).

Prace nad sposobem przekazywania ciepła doprowadziły do sformułowania **pierwszej zasady termodynamiki** — zasady zachowania energii. Została ona podana niezależnie przez Mayera (1814—1878) i Helmholtza (1821—1894).

Wiek XIX przyniósł również gwałtowny rozwój termodynamiki stosowanej. Było to związane z popularyzacją maszyny parowej. Pierwszą taką maszynę skonstruował Savery (1650—1715), jednakże powszechne zastosowanie znalazła dopiero maszyna Jamesa Watta (1736—1819). Ze względów czysto praktycznych zaczęto się zastanawiać nad uzyskaniem możliwie dużej sprawności, co doprowadziło Carnota (1796—1832) do pierwszego technicznego sformułowania **drugiej zasady termodynamiki**, opartego na pojęciu idealnego silnika cyklicznego. Prawie jednocześnie Clausius (1822—1888) określił ograniczenia, jakie druga zasada termodynamiki nakłada na przepływ ciepła.

Wszystkie te rezultaty doprowadziły pod koniec XIX wieku do zbudowania termodynamiki równowagowej w takiej postaci, w jakiej jest ona do dziś używana.

Na początku wieku XX prace Gibbsa, Plancka, Caratheodory'ego spowodowały dalszy rozwój termodynamiki, a w pierwszym rzędzie — zapoczątkowały próby konstrukcji teorii procesów termodynamicznych, zależnych od czasu. Współczesny stan wiedzy w tej dziedzinie omawiamy dalej w tej pracy.

2. Aksjomatyczne sformułowania termodynamiki

2.1. Teoria Gurtlna, Nolla, Williamsa. Aksjomatyzacja podstaw termodynamiki fenomenologicznej posiada dwa uzasadnienia. Po pierwsze, zapewnia ona wewnętrzną niesprzeczność budowanej teorii w takim stopniu, jak w innych działach matematyki. Po drugie, wskazuje na formalne ograniczenia zakresu stosowalności modelu.

Otrzymane dotąd wyniki nie stanowią pełnej aksjomatyzacji termodynamiki. Cel został osiągnięty jedynie w zakresie problemu istnienia pól fizycznych dla ośrodków ciągłych z tzw. **lokalnymi oddziaływaniami przestrzennymi**. Wynik ten, pochodzący od M. E. GURTINA, W. NOLLA i W. O. WILLIAMSA (por. K. WILMAŃSKI [1974]) przedstawiamy w zarysie poniżej.

Pozostaje natomiast do dziś otwarty problem aksjomatyzacji pełnej teorii procesów termodynamicznych. Pewne próby, oparte na geometryzacji przestrzeni stanów uogólnionych, przedstawiamy dalej w tym punkcie. Otrzymane w tym zakresie rezultaty giną na ogół w gąszczu matematycznych trudności technicznych i niepewnej interpretacji fizycznej.

Przejdźmy do opisu wyników, uzyskanych przez Gurtina, Nolla i Williamsa. O ile w mechanice analitycznej układu punktów materialnych podstawowym obiektem geometrycznym jest dowolny **skończony zbiór punktów materialnych**, to w teorii ośrodka ciągłego takim obiektem jest **podciało**, tzn. podzbiór pewnej trójwymiarowej różniczkowalnej, spełniający pewne ograniczenia algebraiczne i topologiczne. Taki wybór obiektu jest podyktowany względami praktycznymi — pomiarów w fizyce makroskopowej dokonuje się zawsze na układach trójwymiarowych o skończonej wielkości, a nie w każdym punkcie układu. W związku z tym opis analityczny układu prowadzi do funkcji określonych na rodzinie zbiorów, a nie funkcji punktowych. Metody rozwiązywania równań dla takich funkcji nie są na ogół znane i, w związku z tym, powstaje problem zastąpienia funkcji zbiorów przez funkcje punktów czyli **gęstości**. Jest on rozwiązywany przez twierdzenia o reprezentacji w ramach **teorii miary**.

Przedstawimy sposób postępowania na przykładzie **równania bilansu energii dla sztywnego przewodnika ciepła**. Niech B oznacza podzbiór trójwymiarowej przestrzeni euklidesowej, zajmowany przez badany układ. Utwórzmy rodzinę \mathcal{B} podzbiorów zbioru B taką, by każdy element tej rodziny był zbiorem mierzalnym (względem miary objętościowej Lebesgue'a) oraz taką, aby spełnione były warunki

$$(2.1) \quad \begin{aligned} 1) & \quad \emptyset \in \mathcal{B}, \quad B \in \mathcal{B}, \\ 2) & \quad P_1, P_2 \in \mathcal{B} \Rightarrow P_1 \vee P_2 \in \mathcal{B}, \quad P_1 \wedge P_2 \in \mathcal{B}, \\ 3) & \quad P \in \mathcal{B} \Rightarrow P^d \in \mathcal{B} \end{aligned}$$

gdzie

$$(2.2) \quad \begin{aligned} P_1 \vee P_2 & := P_1 \cup P_2 \\ P_1 \wedge P_2 & := \overline{\text{Int}(P_1 \cap P_2)} \\ P^d & := \overline{B \setminus P} \end{aligned}$$

oraz \emptyset oznacza zbiór pusty, \cup i \cap oznaczają, odpowiednio, sumę i iloczyn teorio-mnogościowy, \setminus oznacza różnicę teorio-mnogościową, Int jest wnętrzem zbioru w topologii trójwymiarowej przestrzeni euklidesowej, a kreska nad zbiorem oznacza jego domknięcie w tej topologii.

Zakłada się, że zjawiska, zachodzące w sztywnym przewodniku są opisane przez dwie funkcje

— energię podciał

$$(2.3) \quad E_i : \mathcal{B} \rightarrow R$$

— strumień energii między podciałami

$$(2.4) \quad K_t: \text{sep}(\mathcal{B} \times \mathcal{B}) \rightarrow R,$$

gdzie

$$(2.5) \quad \text{sep}(\mathcal{B} \times \mathcal{B}) := \{(P_1, P_2) \in \mathcal{B} \times \mathcal{B} \mid P_1 \wedge P_2 = \emptyset\}.$$

Funkcje te mają następującą interpretację fizyczną. Wartość $E_t(P)$ oznacza energię podciała P w chwili t , natomiast $K_t(P_1, P_2)$ oznacza ilość energii, przekazywanej w jednostce czasu z podciała P_2 do podciała P_1 w chwili t . Zakłada się, że funkcje te są powiązane następującym **równaniem bilansu energii**

$$(2.6) \quad \frac{dE_t}{dt}(P) + K_t(P, P^d) = 0 \quad \text{dla każdego } P \in \mathcal{B}$$

Oznacza ono, że zmiany energii w podciele P mogą powstawać jedynie na skutek przepływu energii między tym podciałem, a resztą przewodnika P^d . Celem aksjomatyzacji Gurtina, Nolla, Williama jest zastąpienie układu równań (2.6) przez układ równań, zachodzących w każdym punkcie $X \in B$. W tym celu należy dowieść, że funkcje E_t i K_t można napisać, na przykład, w postaci

$$(2.7) \quad E_t(P) = \int_P e_t(X) dv,$$

$$K_t(P, P^d) = \int_{\partial P} q_{s,t}(X) ds$$

gdzie całki mają sens całek Lebesgue'a względem, odpowiednio, miary objętościowej i powierzchniowej, ∂P jest brzegiem podciała P , który jest jednocześnie powierzchnią orientowalną i mierzalną. Funkcja e_t ma wtedy interpretację objętościowej gęstości energii, a funkcja $q_{s,t}$ oznacza strumień energii przez powierzchnię S na jednostkę powierzchni i jednostkę czasu.

Wynik (2.7) otrzymuje się przy pomocy twierdzenia Radona-Nikodyma, wykorzystując następujący aksjomat:

1) E_t jest funkcją **addytywną**, tzn.

$$(2.8) \quad E_t(P_1 \vee P_2) = E_t(P_1) + E_t(P_2) \quad \text{dla każdej pary } (P_1, P_2) \in \text{sep}(\mathcal{B} \times \mathcal{B}),$$

2) E_t jest funkcją **ciągłą** względem objętościowej miary Lebesgue'a, tzn. istnieje taka stała $\alpha_t > 0$, że dla każdego podciała $P \in B$

$$(2.9) \quad |E_t(P)| \leq \alpha_t v(P),$$

3) K_t jest funkcją **biaddytywną**, tzn.

$$(2.10) \quad K_t(P_1 \vee P_2, P_3) = K_t(P_1, P_2) + K_t(P_2, P_3),$$

$$K_t(P_1, P_2 \vee P_3) = K_t(P_1, P_2) + K_t(P_1, P_3),$$

dla każdej trójki podciał P_1, P_2, P_3 takiej, że

$$P_1 \wedge P_2 = \emptyset, \quad P_1 \wedge P_3 = \emptyset, \quad P_2 \wedge P_3 = \emptyset,$$

4) K_t jest funkcją **ciągłą** względem powierzchniowej miary Lebesgue'a, tzn. istnieje taka stała $\beta_t > 0$, że

$$(2.11) \quad |K_t(P_1, P_2)| \leq \beta_t s(P_1 \cap \partial P_2) \quad \text{dla każdej pary } (P_1, P_2) \in \text{sep}(\mathcal{B} \times \mathcal{B}).$$

Z powyższych założeń wynika nie tylko istnienie reprezentacji punktowych e_t , $q_{s,t}$ funkcji E_t , K_t , ale również twierdzenie Cauchy'ego o istnieniu wektora strumienia energii

$$(2.12) \quad q_{s,t}(x) = q_t(X) \cdot n,$$

gdzie n jest jednostkowym wektorem normalnym do powierzchni S w punkcie X . Twierdzenie to pozwala zapisać równanie bilansu (2.7) w klasycznej postaci **lokalnej**

$$(2.13) \quad \frac{de_t}{dt} + \text{Div } q_t = 0$$

w prawie każdym punkcie $X \in B$ (tzn. z wyjątkiem co najwyżej zbiorów o zerowej mierze objętościowej).

Prace GURTINA, NOLLA, WILLIAMS, SAMPAIO [1976, 1979], W. BARAŃSKIEGO [1972, 1974_{1,2}], K. WILMAŃSKIEGO [1978, 1979] i innych pozwalają nie tylko stwierdzić, że przedstawiony aksjomat jest warunkiem **konicznym i wystarczającym** dla zachodzenia lokalnego równania bilansu (2.13). Zawierają one również próby rozszerzenia tej aksjomatyki na pewne przypadki **nielokalnych oddziaływań przestrzennych** oraz niektóre problemy teorii ośrodków wieloskładnikowych. Wydaje się, że uzyskane w tej dziedzinie rezultaty pokrywają w pełni potrzeby, wynikające z konstrukcji różnych ciągłych modeli termodynamicznych. Z tego powodu nie należy oczekiwać dalszych istotnych badań w tej dziedzinie.

2.2. Geometryzacja przestrzeni stanów. System aksjomatów, opisany w poprzednim paragrafie dotyczy jedynie małej części problemów termodynamiki, związanych z opisem ośrodka ciągłego. Pełna aksjomatyzacja nie istnieje do dziś mimo wielu wysiłków w tym kierunku.

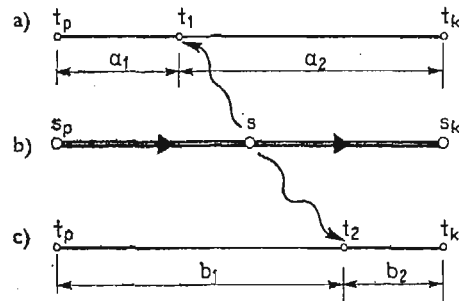
Przedstawimy zarys tego zagadnienia nie wnikając w dosyć skomplikowane szczegóły matematyczne. Punktem wyjścia jest pewien zbiór \mathcal{S} , którego elementy nazywamy **stanami układu**. Przykładem stanu układu jest para funkcji $(\chi(\cdot) \Theta(\cdot))$, które opisują konfigurację i rozkład temperatury ciała termomechanicznego B :

$$(2.14) \quad \begin{aligned} \chi(\cdot) : B &\rightarrow R^3 \\ \Theta(\cdot) : B &\rightarrow R^+. \end{aligned}$$

Jest oczywiste, że przestrzeń stanów \mathcal{S} jest ściśle związana z wybranym układem. Pewne cechy tej przestrzeni mają jednak charakter uniwersalny. Taką cechą jest **relacja dostępności** stanów. Fizycznie oznaczają ona możliwość ewolucji układu poprzez różne sekwencje stanów. Relacja dostępności z matematycznego punktu widzenia jest relacją częściowego porządku i wprowadza do przestrzeni stanów naturalną topologię. Topologią ta jest jednak zbyt słaba na to, by bez dodatkowych założeń można było określić tak podstawowe pojęcia, jak **proces termodynamiczny**. Przykład przedstawiamy na Rys. 1.

Rysunek 1b obrazuje przejście ze stanu s_p do stanu s_k przez pewną sekwencję stanów, zawierającą stan s . Przejście to jest opisane przez relację dostępności w przestrzeni \mathcal{S} . Rysunki 1a i 1c przedstawiają dwie różne fizyczne realizacje tego przejścia. W przypadku a) czas przejścia od stanu s_p do s jest równy a_1 , a ze stanu s do s_k — a_2 . W przypadku c) czas przejścia od stanu s_p do s wynosi b_1 , a od s do s_k — b_2 . Jest oczywiste, że a_1 nie musi

być równe b_1 , a a_2 nie musi być równe b_2 , mimo, że poszczególne odcinki zawierają te same stany. Przykład ten pokazuje, że relacja dostępności w \mathcal{S} musi być nie tylko relacją porządku, ale winna zawierać pewne dodatkowe elementy strukturalne. Problem próbowano rozwiązać wprowadzając klasy **parametryzacji** do przestrzeni \mathcal{S} , ale nie wydaje się, by uzyskano zadowalające rozwiązanie.



Rys. 1.

Omówiona powyżej przestrzeń stanów stanowi punkt wyjścia do wprowadzenia obiektów, które przynajmniej w szczególnych przypadkach mają znaną interpretację fizyczną taką, jak energia wewnętrzna, praca, strumień energii itd. Postęp w tej dziedzinie jest jeszcze mniejszy, niż w zakresie badań struktury przestrzeni \mathcal{S} .

Pierwszej próby geometryzacji termodynamiki dokonał C. CARATHEODORY [1909]. Próba ta została uwieńczona sukcesem w zakresie procesów bliskich stanom równowagi termodynamicznej. Wyniki Caratheodory'ego, szczególnie zaś dowód istnienia entropii i uniwersalnej funkcji temperatury, są do dziś istotnym elementem uogólnień termodynamiki na procesy nierównowagowe i stanowią jeden z testów sensowności uogólnienia.

Następne próby, wśród których należy wymienić prace G. FALKA, H. JUNGA [1959], R. GILESA [1964], H. A. BUCHDAHLA [1966], J. L. B. COOPERA [1967], nie doprowadziły do rozwiązania problemu geometryzacji termodynamiki.

Pewien postęp w tej dziedzinie spowodowały prace polskie (por. K. WILMAŃSKI [1971, 1972_{1,2}, 1976], M. ELŻANOWSKI [1973, 1974, 1976, 1977]). Połączenie tych wyników z propozycją W. A. DAY'A [1975, 1977_{1,2}, 1977₃] stwarza możliwości rozwiązania problemu (por. M. ŠILHAVY [1978, 1980], choć brak jest jeszcze ostatecznych sformułowań).

Elementy geometryczne zawierają również propozycje B. D. COLEMANA i D. R. OWENA [1974, 1975, 1976] oraz J. SERRINA [1979], choć większość uzyskanych wyników dotyczy termodynamicznego modelowania jednoskładnikowego ośrodka termomechanicznego.

Naszkicowany powyżej problem wciąż czeka na rozwiązanie. Dziedzina ta będzie się z pewnością dalej rozwijać — również ze względów praktycznych. Jednym z nich jest określenie statusu i zakresu stosowalności termodynamiki racjonalnej, którą przedstawiamy w następnym punkcie pracy.

3. Termodynamika racjonalna

3.1. Struktura równań. Termin termodynamika racjonalna został wprowadzony przez C. Truesdella pod koniec lat 60-ych dla określenia naturalnego rozszerzenia nieliniowej

mechaniki ośrodków ciągłych na problemy procesów nieodwracalnych w takich ośrodkach. Rozwój tej dziedziny jest nierozłącznie związany z teorią materiałów, którą nieco szerzej omawiamy w punkcie 4. Obok problemów, związanych z opisem konkretnych materiałów, termodynamika zawiera również szereg zagadnień o charakterze ogólnym. Należą do nich zwłaszcza

- określenie klasy procesów dopuszczalnych z punktu widzenia drugiej zasady termodynamiki
- wyznaczenie klasy tzw. funkcji uniwersalnych, umożliwiających makroskopową interpretację wyników pomiarów.

Dla rozwiązania tych problemów opracowano w ramach termodynamiki racjonalnej strategię działania, opartą na twierdzeniu Liu, które przedstawiamy w następnym paragrafie. Strategia ta polega na wyznaczeniu równań pola dla wielkości modelowych w oparciu o równania bilansu. Równania pola winny być tak skonstruowane, aby ich rozwiązania spełniały **tożsamościowo** drugą zasadę termodynamiki. Rozwiązania takie nazywamy **dopuszczalnymi procesami termodynamicznymi**. W ramach takiej strategii należy wykonać następujące kroki

- wybór zmiennych polowych, opisujących proces w ośrodku,
- wybór równań bilansu, redukujący się dla układów izolowanych do zasad zachowania,
- domknięcie układu równań poprzez związki konstytutywne tak, aby wynikający układ równań pola stanowił dobrze postawiony problem dla zmiennych polowych,
- określenie klasy związków konstytutywnych, prowadzących do dopuszczalnych procesów termodynamicznych,
- uzgodnienie otrzymanych wyników z wynikami termodynamiki (własności stanu równowagi termodynamicznej), oraz wyznaczenie klasy funkcji uniwersalnych dla modelowanego układu.

Należy zaznaczyć, że opisany program działania byłby całkowicie zbędny, jeśli znane byłyby związki konstytutywne dla badanego układu. Eksperymentalne wyznaczenie takich związków, lub też znalezienie ich przy pomocy modeli strukturalnych (np. przy pomocy mechaniki statystycznej) napotyka jednak na tak wielkie trudności, że jedynie w nielicznych przypadkach możemy uniknąć postulowania a priori związków konstytutywnych. Ma to, na przykład, miejsce dla gazu idealnego.

Przykładem wykorzystania powyższej strategii jest konstrukcja modelu jednoskładnikowego ośrodka, w którym zachodzi proces termomechaniczny. **Zmiennymi polowymi** są wtedy gęstość masy ϱ , ruch χ i temperatura empiryczna Θ . Określone są one w każdym punkcie X ośrodka w każdej chwili t z pewnego zadanego przedziału

$$(3.1) \quad \begin{aligned} \varrho &= \varrho(X, t), \\ \chi &= \chi(X, t), \\ \Theta &= \Theta(X, t). \end{aligned}$$

Dla wyznaczenia tych funkcji poszukujemy równań pola, wykorzystując **równania bilansu** — masy

$$(3.2) \quad \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div}(\varrho v) = 0,$$

— pędu

$$(3.3) \quad \frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho v - t) = \rho b, \quad t = t^T,$$

— energii

$$(3.4) \quad \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho \varepsilon + \frac{1}{2} \rho v \cdot v \right) + \operatorname{div} \left(\rho \varepsilon v + \frac{1}{2} v \rho v \cdot v - t v + q \right) = \rho v \cdot b + \rho r.$$

gdzie V jest polem prędkości, t — tensorem naprężeń Cauchy'ego, b — siłą zewnętrzną na jednostkę masy, ε — gęstością energii wewnętrznej, q — wektorem strumienia ciepła, a r — napromieniowaniem zewnętrznym na jednostkę masy. Wszystkie funkcje są określone na przestrzeni konfiguracyjnej, tzn. są funkcjami x i t .

Jest oczywiste, że mimo zgodności liczby niewiadomych pól i liczby równań, równania bilansu (3.2—4) nie stanowią równań pola dla wielkości (3.1). Po pierwsze, wielkości

$$(3.5) \quad t, \varepsilon, q,$$

występujące w równaniach (3.2—4) nie są określone, po drugie — na przykład temperatura empiryczna w ogóle w tych równaniach nie występuje. W celu otrzymania równań pola musimy więc dodać związki pomiędzy wielkościami konstytutywnymi (3.5) a polami (3.1). Związki te, nazywane **konstytutywnymi**, definiują klasę materiałów. Przykładowo, klasa **klasycznych materiałów termosprężystych** określona jest związkami

$$(3.6) \quad \begin{aligned} t &= \hat{t}(F, \Theta, G), & G &:= \operatorname{Grad} \Theta \\ \varepsilon &= \hat{\varepsilon}(F, \Theta, G), & F &:= \operatorname{Grad} \chi \\ q &= \hat{q}(F, \Theta, G), \end{aligned}$$

gdzie \hat{q} , \hat{t} , $\hat{\varepsilon}$ są funkcjami analitycznymi swoich argumentów; klasa **materiałów z pamięcią** określona jest związkami

$$(3.7) \quad \begin{aligned} t &= \mathcal{T}(F^t, \Theta^t, G^t), & F^t(s) &:= F(t-s), & s &\in [0, \infty] \\ \varepsilon &= \mathcal{E}(F^t, \Theta^t, G^t), & \Theta^t(s) &:= \Theta(t-s), \\ q &= \mathcal{Q}(F^t, \Theta^t, G^t), & G^t(s) &:= G(t-s), \end{aligned}$$

gdzie \mathcal{T} , \mathcal{E} , \mathcal{Q} są funkcjami na przestrzeni funkcji $F^t(\cdot)$, $\Theta^t(\cdot)$, $G^t(\cdot)$, spełniającymi odpowiednie warunki gładkości; klasa **materiałów lepko-termosprężystych** określona jest związkami

$$(3.8) \quad \begin{aligned} t &= \hat{t}(F, \dot{F}, \Theta, G), & \dot{F} &= \frac{\partial F}{\partial t}, \\ \varepsilon &= \hat{\varepsilon}(F, \dot{F}, \Theta, G), \\ q &= \hat{q}(F, \dot{F}, \Theta, G) \end{aligned}$$

i tak dalej.

Podstawienie wybranych związków konstytutywnych do równań bilansu (3.2—4) prowadzi do równań pola dla wielkości (3.1). Pewne rozwiązania tych równań mają własności sprzeczne z obserwacjami makroskopowymi. Są wśród nich, na przykład, takie, które opisują przepływ ciepła w ciałach termosprężystych z obszarów chłodniejszych do cieplej-

szych, o ile nie ograniczymy dodatkowo klasy związków konstytutywnych. Ograniczeniem takim jest **druga zasada termodynamiki**. Ingo MÜLLERA [1967] zaproponował postać tej zasady, stanowiącą uogólnienie tzw. **nierówności Clausiusa-Duhema**. Postać ta jest dotąd powszechnie stosowana w termodynamice racjonalnej. Jeśli η oznacza gęstość entropii, h — jej strumień, a s — zewnętrzne napromieniowanie entropijne, to **nierówność Clausiusa-Duhema-Müllera** ma postać

$$(3.9) \quad \frac{\partial(\rho\eta)}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho\eta\mathbf{v} + \mathbf{h}) - \rho s \geq 0.$$

Stanowi ona ograniczenie, nakładane na związki konstytutywne przez drugie prawo termodynamiki. Aby można było określić skutki tego ograniczenia, należy dodatkowo wprowadzić związki konstytutywne dla pól

$$(3.10) \quad \eta, \mathbf{h}.$$

Jedną z metod określania klasy **dopuszczalnych procesów termodynamicznych**, tzn. klasy procesów ograniczonych nierównością (3.9), wyznacza opublikowane w 1972 r. twierdzenie Liu, które omawiamy poniżej.

3.2. Twierdzenie Liu. W olbrzymiej większości rozważanych modeli termodynamicznych równania pola i nierówność Clausiusa-Duhema-Müllera są **quasiliniowymi związkami różniczkowymi**. Fakt ten pozwala zalgabraizować procedurę wyznaczania procesów termodynamicznie dopuszczalnych. Po wybraniu związków konstytutywnych dla wielkości (3.10) poszukujemy mianowicie rozwiązań nierówności (3.9) przyjmując, że równania bilansu (3.2—4) stanowią więzy nakładane na te rozwiązania. Oznacza to, że pewne pochodne pól (3.1) nie mogą przyjmować dowolnych wartości w dowolnie wybranym punkcie x i w chwili t . Na przykład, pochodna $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ musi być powiązana z $\operatorname{grad} \rho$ i $\operatorname{grad} \mathbf{v}$ przy pomocy równania bilansu masy. Wybranie pewnych wartości dla pochodnych $\operatorname{grad} \rho$ i $\operatorname{grad} \mathbf{v}$ w punkcie x i w chwili t oznacza, że $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ musi być obliczone z (3.2).

Tak ograniczonych wartości pochodnych pól będzie dokładnie tyle, ile równań bilansu. Można więc postępować dwójako — podobnie, jak w klasycznej procedurze wariacyjnej dla mechaniki ciał z więzami

- eliminować z nierówności (3.9) pochodne pól, które można wyznaczyć z równań bilansu, a następnie poszukiwać rozwiązań zredukowanej nierówności,
- uzupełnić nierówność (3.9) członami, eliminującymi więzy przy pomocy mnożników Lagrange'a, traktując jako niezależne wszystkie pochodne pól w otrzymanej w ten sposób zmodyfikowanej nierówności.

Drugi sposób został sformalizowany przez I-Shih LIU [1972] w następującym **twierdzeniu**:

dla zadanej macierzy A o współrzędnych $A_{\Delta\gamma}$, $1 \leq \Delta \leq p$, $1 \leq \gamma \leq n$, wektorów $\mathbf{Y} \in R^n$, $\boldsymbol{\alpha} \in R^n$, $\boldsymbol{\alpha} \neq 0$, $\mathbf{B} \in R^p$ i skalaru $\beta \in R$, jeśli

$$(3.11) \quad S := \{\mathbf{Y} \in R^n \mid A\mathbf{Y} + \mathbf{B} = 0\} \neq \emptyset,$$

to następujące warunki są równoważne

- 1) dla każdego $Y \in S$, $\alpha \cdot Y + \beta \geq 0$,
 2) istnieje wektor $A \in R^p$, $A \neq 0$ taki, że dla każdego $Y \in R^u$

$$(3.12) \quad \alpha \cdot Y + \beta - A \cdot (AY + B) \geq 0$$

- 3) istnieje wektor $A \in R^p$, $A \neq 0$ taki, że

$$(3.13) \quad \alpha - A^T A = 0, \quad \beta - A \cdot B \geq 0.$$

Punkt pierwszy powyższego twierdzenia opisuje problem, sformułowany w poprzednim paragrafie. Zbiór S , określony związkami (3.11) zawiera wszystkie rozwiązania równań pola, otrzymane z równań bilansu przez podstawienie związków konstytutywnych. Wektor Y reprezentuje wszystkie pochodne pól, które wchodzi do równań pola w sposób liniowy. Warunek 1) oznacza, że spośród wszystkich rozwiązań ze zbioru S wybieramy te, które spełniają nierówność Clausiusa-Duhema-Müllera. Twierdzenie orzeka, że tak sformułowany problem jest równoważny istnieniu mnożników Lagrange'a A , które są funkcjami tych samych zmiennych konstytutywnych, co pozostałe funkcje konstytutywne (na skutek przynależności do przestrzeni R^p) i które redukują procedurę rozwiązywania wyjściowego problemu do rozwiązywania nierówności (3.12). Punkt 3) stanowi częściowe rozwiązanie nierówności (3.12). Jeśli $n > p$, to związki (3.13)₁ stanowią nie tylko równania dla określenia mnożników A , ale również pewne ograniczenia na związki konstytutywne. W tym bowiem przypadku układ (3.13)₁ jest przekreślony ze względu na zmianę A . Eliminacja mnożników z końcowych wyników jest naturalna, gdyż, jako wielkości pomocnicze nie powinny one pozostawać w otrzymanych wynikach. Istotnym rezultatem są więc związki pozostające po takiej eliminacji, które wraz z **nierównością rezydualną** (3.13)₂ stanowią warunki konieczne i wystarczające na to, by rozwiązania tak ograniczonych równań pola spełniały drugą zasadę termodynamiki.

Zaznaczamy, że w wielu przypadkach niektóre współrzędne wektora A posiadają interpretację fizyczną i prowadzą do uproszczenia końcowych wyników. Z tego powodu pozostawia się je często w modelu w uzyskiwanych wynikach. Na przykład, w kilku prostych modelach mnożnik A^e równania bilansu energii jest odwrotnością temperatury absolutnej, a więc ma znaczenie **chłodności**. W modelach niektórych cieczy mnożnik A^e równania bilansu masy jest **potencjałem chemicznym** itd. Tego rodzaju interpretacja musi być jednak każdorazowo dowiedziona, gdyż jej istnienie zależy w sposób decydujący od przyjętych związków konstytutywnych.

Dla ilustracji omówionego twierdzenia przedstawmy jego działanie na prostym przykładzie materiału termosprężystego. Równanie bilansu masy daje się w tym przypadku scałkować niezależnie od związków konstytutywnych. W związku z tym nie ogranicza ono klasy procesów termodynamicznie dopuszczalnych. Polami, podlegającymi wyznaczeniu są

— ruch

$$x = \chi(X, t),$$

— temperatura empiryczna

$$\theta = \Theta(X, t).$$

Związki konstytutywne mają postać (3.6). Równania pola, które określają zbiór S , są wtedy postaci

$$(3.14) \quad \begin{aligned} \varrho_0 \frac{\partial^2 \chi}{\partial t^2} - \partial_F \hat{T}(\text{Grad } F) - \partial_\theta T(G) - \partial_G \hat{T}(\text{Grad } G) &= 0 \\ \varrho_0 [\text{tr } \partial_F \hat{\varepsilon}(\dot{F}^T) + \partial_\theta \hat{\Theta} + \partial_\theta \hat{\varepsilon} \cdot \dot{G}] - \text{tr } T^T \dot{F} + \\ + \text{tr } \partial_F \hat{q}(\text{Grad } F) + \partial_\theta \hat{q} \cdot G + \text{tr } \partial_G \hat{q}(\text{Grad } G) &= 0 \end{aligned}$$

gdzie ϱ_0 jest gęstością masy w konfiguracji odniesienia, T jest tensorem naprężeń Pioli-Kirchhoffa, oraz

$$(3.15) \quad G := \text{Grad } \theta, \quad \dot{F} := \frac{\partial F}{\partial t}.$$

Wielkości podkreślone wchodzą liniowo do tych równań i stanowią współrzędne wektora Y w rozważanym problemie.

Nierówność Clausiusa-Duhema-Müllera ma w tym przypadku postać

$$(3.16) \quad \varrho_0 [\text{tr } \partial_F \hat{\eta}(\dot{F}) + \partial_\theta \hat{\Theta} + \partial_\theta \hat{\eta} \cdot \dot{G}] + \text{tr } \partial_F \hat{h}(\text{Grad } F) + \partial_\theta \hat{h} \cdot G + \text{tr } \partial_G \hat{h}(\text{Grad } G) \geq 0.$$

Zgodnie z drugim punktem twierdzenia klasa rozwiązań związków (3.14), (3.16) jest identyczna z klasą rozwiązań nierówności

$$(3.17) \quad \begin{aligned} \varrho_0 \text{tr} \left[\partial_F \hat{\eta} - A^{(\varepsilon)} \partial_F \hat{\varepsilon} + \frac{1}{\varrho_0} A^{(\varepsilon)} \hat{T} \dot{F}^T \right] + \varrho_0 [\partial_\theta \hat{\eta} - A^{(\varepsilon)} \partial_\theta \hat{\varepsilon}] \dot{\Theta} + \varrho_0 [\partial_G \hat{\eta} - A^{(\varepsilon)} \partial_G \hat{\varepsilon}] \cdot \dot{G} + \\ + \text{tr} [\partial_F \hat{h} - A^{(\varepsilon)} \partial_F \hat{q} + (\partial_F \hat{T})^T A^{(\nu)}] \text{Grad } F + \text{tr} [\partial_G \hat{h} - A^{(\varepsilon)} \partial_G \hat{q} + \\ + (\partial_G \hat{T})^T A^{(\nu)}] \text{Grad } G + [\partial_\theta \hat{h} - A^{(\varepsilon)} \partial_\theta q + (\partial_\theta \hat{T})^T A^{(\nu)}] \cdot G - \varrho_0 A^{(\nu)} \cdot \frac{\partial^2 \chi}{\partial t^2} \geq 0 \end{aligned}$$

Nierówność ta jest liniowa względem podkreślonych wielkości. W związku z tym trzeci punkt twierdzenia Liu ma w rozpatrywanym przypadku postać

$$(3.18) \quad \begin{aligned} A^{(\nu)} &= 0 \\ \text{sym}(\partial_G \hat{h} - A^{(\varepsilon)} \partial_G \hat{q}) &= 0, \quad \text{sym } A := \frac{1}{2} (A + A^T), \\ \text{sym}(\partial_F \hat{h} - A^{(\varepsilon)} \partial_F \hat{q}) &= 0, \\ \partial_G \hat{\eta} - A^{(\varepsilon)} \partial_G \hat{\varepsilon} &= 0, \\ \partial_\theta \hat{\eta} - A^{(\varepsilon)} \partial_\theta \hat{\varepsilon} &= 0, \\ \frac{1}{\varrho_0} A^{(\varepsilon)} T &= A^{(\varepsilon)} \partial_F \hat{\varepsilon} - \partial_F \hat{\eta}, \end{aligned}$$

oraz

$$(3.19) \quad (\partial_\theta \hat{h} - A^{(\varepsilon)} \partial_\theta \hat{q}) \cdot G \geq 0$$

Związki (3.18) pozwalają nie tylko określić mnożniki $A^{(\nu)}$ i $A^{(\varepsilon)}$ ale także ograniczają w sposób istotny dopuszczalną klasę związków konstytutywnych. Na przykład ostatni z nich prowadzi do stwierdzenia, że tensor naprężeń ma dla materiału termosprężystego

potencjał, którym jest energia swobodna Helmholtza. Związki (3.18) implikują również szereg warunków całkowalności, których nie będziemy tu przytaczać.

Nierówność rezydualna (3.19) stanowi również pewne ograniczenie nakładane na związki konstytutywne. Przede wszystkim jest ona jednak wykorzystywana do badania własności **stanu równowagi termodynamicznej**. Wspólną własnością stanu równowagi dla wszystkich układów jest minimalizacja funkcji, występującej w tej nierówności w punkcie, w którym osiąga ona wartość zerową. Funkcja ta jest nazywana funkcją dysypacji i w naszym przypadku ma ona postać

$$(3.20) \quad \sigma := (\partial_\theta \hat{h} - A^{(\epsilon)} \partial_\theta \hat{q}) \cdot G$$

Przedstawiona powyżej strategia budowania modelu w ramach termodynamiki racjonalnej nie wyczerpuje problemów, które stoją przed termodynamicami. Niezwykle ważnym problemem jest określenie własności obiektów termodynamicznych na powierzchniach kontaktu różnych układów. Można wtedy określić klasę sensownych problemów brzegowych, wyznaczanych dla nieznanego układu przez **miar** wielkości w układzie znanym. Podstawową rolę grają wtedy tzw. **funkcje uniwersalne**, czyli funkcje, które nie zależą od wyboru układu. Przykładem takiej funkcji jest **temperatura absolutna**. Dowód istnienia lub nieistnienia funkcji uniwersalnych jest oparty na **równaniach bilansu dla powierzchni osobliwych**

— masy

$$(3.21) \quad \llbracket \varrho(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n} - c) \rrbracket = 0,$$

— pędu

$$(3.22) \quad \llbracket \varrho(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n} - c)\mathbf{v} - t\mathbf{n} \rrbracket = 0,$$

— energii

$$(3.23) \quad \left[\varrho(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n} - c) \left(\varepsilon + \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \right) - \mathbf{v} \cdot t\mathbf{n} + q\mathbf{n} \right] = 0,$$

— entropii

$$(3.24) \quad \llbracket \varrho(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n} - c)\eta + \mathbf{h} \cdot \mathbf{n} \rrbracket = 0,$$

gdzie

$$(3.25) \quad \llbracket a \rrbracket := a^+ - a^-$$

a^+ , a^- są granicami wielkości a po stronie dodatniej i ujemnej powierzchni osobliwej, zorientowanej polem wektorów jednostkowych \mathbf{n} , a c jest szybkością propagacji tej powierzchni.

Nie będziemy tu przedstawiać procedury postępowania. Należy jednak zaznaczyć, że powierzchnia kontaktu dwu ośrodków nie jest zwykle tak prosta, aby można ją było opisać związkami (3.21—24). Posiada ona zazwyczaj swą własną **powierzchniową** strukturę fizyczną. Problem ten jest bardzo słabo zbadany, a jego implikacje w termodynamice, szczególnie w ramach problemu istnienia funkcji uniwersalnych nie są znane. Dopiero w ostatnich 2—3 latach zaczęły się ukazywać pierwsze prace na ten temat i jest on jednym z **głównych kierunków rozwoju** termodynamiki racjonalnej w chwili obecnej.

Omówiony powyżej sposób modelowania termodynamicznego ma już dosyć bogatą literaturę, choć brak jest jeszcze opracowań monograficznych. Z wczesnych prac na ten temat należy wymienić monografię C. TRUESDELLA [1969] i I. MÜLLERA [1973]. Obaj ci autorzy przygotowują unowocześnione wersje tych opracowań. Oba winny się ukazać w 1984 r. — książka C. Truesdella ponownie w wydawnictwie McGraw-Hill, a nowa monografia I. Müllera — w wydawnictwie Pitman Publ. Należy dodać, że ta ostatnia będzie głównie poświęcona metodzie, opartej na twierdzeniu Liu. Przegląd termodynamiki racjonalnej można również znaleźć w dwóch pracach autora tego artykułu [1980, 1984]. Druga z tych prac, pisana w 1975 r. zawiera wczesne wyniki, otrzymane przy pomocy twierdzenia Liu.

3.3. Termodynamika racjonalna ośrodków wieloskładnikowych. Szczególnie ważną dziedzinę zastosowań twierdzenia Liu stanowi termodynamika ośrodków wieloskładnikowych. Waga modeli w tej dziedzinie wynika, przede wszystkim, z ich znaczenia praktycznego przy opisie mieszanin z reakcją chemiczną, ośrodków porowatych, przejść fazowych, plazmy itd. Jednocześnie, ze względu na skomplikowaną strukturę zarówno równań bilansu, jak i związków konstytutywnych uzyskane wyniki są nieporównanie skromniejsze, niż dla ośrodków jednoskładnikowych. Prace w dziedzinie racjonalnej termodynamiki mieszanin rozpoczął C. TRUESDELL [1961], a następnie rozwinął w szczególności R. M. BOWEN [1976] i MÜLLER [1984]. Istotny wkład do teorii mieszanin mają również autorzy polscy (por. np. H. KEHLEN, B. BARANOWSKI, J. POPIELAWSKI [1973, 1975], W. DERSKI, S. J. KOWALSKI [1979], J. KUBIK [1980] itd.), których prace dotyczą głównie aplikacyjnych aspektów teorii mieszanin w chemii fizycznej oraz teorii ośrodków porowatych. Termodynamika ośrodków wieloskładnikowych rozwija się w ostatnich latach szczególnie intensywnie i należy oczekiwać, że będzie szeroko uprawiana również w najbliższej przyszłości.

Przedstawimy na prostych przykładach kilka podstawowych problemów termodynamiki mieszanin. Ograniczmy się dla prostoty do mieszaniny płynów, złożonej z A rozróżnialnych składników. Poszukujemy wtedy pól: gęstości masy każdego ze składników ρ^α , $\alpha = 1, \dots, A$, pól prędkości V^α , $\alpha = 1, \dots, A$, pól i temperatur empirycznych Θ^α , $\alpha = 1, \dots, A$. Punktem wyjścia do wyznaczenia równań pola są równania bilansu dla każdego ze składników

— masy

$$\frac{\partial \rho^\alpha}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho^\alpha V^\alpha) = {}^* \rho^\alpha, \quad \sum_{\alpha=1}^A {}^* \rho^\alpha = 0,$$

— pędu

$$(3.26) \quad \frac{\partial(\rho^\alpha V^\alpha)}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho^\alpha V^\alpha \otimes V^\alpha - t^\alpha) = {}^* m^\alpha + \rho^\alpha b^\alpha, \quad \sum_{\alpha=1}^A {}^* m^\alpha = 0, \quad t^\alpha = (t^\alpha)^T,$$

— energii

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho^\alpha \varepsilon^\alpha + \frac{1}{2} \rho^\alpha V^\alpha \cdot V^\alpha \right) + \operatorname{div} \left[\rho^\alpha \left(\varepsilon^\alpha + \frac{1}{2} V^\alpha \cdot V^\alpha \right) V^\alpha - t^\alpha V^\alpha + q^\alpha \right] = \\ = {}^* \varepsilon^\alpha + \rho^\alpha b^\alpha \cdot V^\alpha + \rho^\alpha r^\alpha, \quad \sum_{\alpha=1}^A {}^* \varepsilon^\alpha = 0 \end{aligned}$$

— entropii

$$\frac{\partial[\varrho^\alpha \eta^\alpha]}{\partial t} + \operatorname{div}[\varrho^\alpha \eta^\alpha V^\alpha + h^\alpha] = * \eta^\alpha + \varrho^\alpha s^\alpha$$

gdzie $*\varrho^\alpha$, $*m^\alpha$, $*\varepsilon^\alpha$, $*\eta^\alpha$ są, odpowiednio, źródłami masy, pędu, energii i entropii, t^α — parcjalnym tensorem naprężeń Cauchy'ego w składniku α , ε^α — gęstością energii wewnętrznej w składniku α , q^α — strumieniem ciepła w składniku α , η^α — gęstością entropii w składniku α , h^α — strumieniem entropii w składniku α , wreszcie b^α , r^α , s^α są odpowiednio, gęstością sił masowych, gęstością zewnętrznego napromieniowania energetycznego i gęstością napromieniowania entropijnego w składniku α .

Ze względu na obecność źródeł, równania bilansu dla składnika α nie stają się zasadami zachowania nawet w przypadku izolacji układu od świata zewnętrznego (tzn. gdy $b^\alpha \equiv 0$, $r^\alpha \equiv 0$, $s^\alpha \equiv 0$). Źródła muszą jednak spełniać ograniczenia, podane w układzie równań (3.26) aby równania bilansu dla mieszaniny jako całości, to znaczy po wysumowaniu po składnikach, prowadziły do zasad zachowania ośrodka jednoskładnikowego. W przeciwnym przypadku model zawierałby procesy opisujące perpetuum mobile.

Druga zasada termodynamiki dla mieszanin jest w literaturze postulowana w dwóch nierównoważnych postaciach: dla każdego składnika oddzielnie

$$(3.27) \quad * \eta^\alpha \geq 0, \quad \alpha = 1, \dots, A$$

lub dla całej mieszaniny

$$(3.28) \quad \sum_{\alpha=1}^A * \eta^\alpha = 0.$$

Postać (3.27) wydaje się mieć znaczenie wyłącznie historyczne. Zarówno argumenty, wywodzące się z kinetycznej teorii gazów, jak i wnioski, płynące z nierówności (3.27) wydają się wskazywać, że bardziej uzasadniona jest słabsza postać drugiej zasady termodynamiki (3.28). Ta ostatnia jest obecnie powszechnie stosowana w literaturze przedmiotu.

Dodajmy jeszcze, że druga zasada termodynamiki w postaci (3.28) pozwala nadać interpretację fizyczną źródłom w równaniach bilansu. Okazuje się, że źródła masy dają wkład do dysypacji energii tylko wtedy, gdy potencjały chemiczne składników mają różne wartości. Oznacza to, że źródła masy są wyrazem dysypatywnych **reakcji chemicznych** w układzie. Źródła pędu dają z kolei wkład do dysypacji, jeśli składniki mają różne prędkości. Źródła $*m^\alpha$ można więc interpretować jako **siły dyfuzyjne**. Wreszcie źródła energii uczestniczą w dysypacji, gdy temperatury empiryczne składników Θ^α są różne. Oznacza to, że $*\varepsilon^\alpha$ należy interpretować, jako lokalną wymianę energii, przywracającą w układzie **lokalną równowagę termodynamiczną**, w której $\Theta^\alpha = \Theta$ dla każdego α .

Po uzupełnieniu równań bilansu (3.26) związkami konstytutywnymi otrzymujemy, podobnie jak w ośrodku jednoskładnikowym, równania pola dla poszukiwanych wielkości. Na przykład, tzw. prosta mieszanina cieczy nielepkich określona jest związkami

$$(3.29) \quad \begin{aligned} t^\alpha &= \hat{t}^\alpha(\varrho^\beta, V^\beta, \Theta^\beta, \operatorname{grad} \Theta^\beta), \\ \varepsilon^\alpha &= \hat{\varepsilon}^\alpha (\text{—————}) \\ \eta^\alpha &= \hat{\eta}^\alpha (\text{—————}) \\ q^\alpha &= \hat{q}^\alpha (\text{—————}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (3.29) \quad & h^\alpha = \hat{h}^\alpha (\varrho^\beta, V^\beta, \Theta^\beta, \text{grad}\Theta^\beta), \\
 [\text{cd.}] \quad & {}^* \varrho^\alpha = {}^* \varrho^\alpha \left(\text{-----} \right) \\
 & {}^* m^\alpha - {}^* \varrho^\alpha V^\alpha = M^\alpha \left(\text{-----} \right) \\
 & {}^* \varepsilon^\alpha - {}^* m^\alpha \cdot V^\alpha - {}^* \varrho^\alpha \left(\varepsilon^\alpha - \frac{1}{2} V^\alpha \cdot V^\alpha \right) = {}^* E^\alpha \left(\text{-----} \right)
 \end{aligned}$$

Szczególne postacie związków dla źródeł wynika z częściowego zastosowania tzw. zasady obiektywności, którą omawiamy w punkcie 4. Wynikiem tej zasady jest również fakt, iż wśród A pól prędkości jedynie $A-1$ prędkości względnych może występować jako argument w związkach konstytutywnych.

Cechą szczególną związków (3.29) jest zależność wielkości konstytutywnych dla składnika α od pól **wszystkich** składników. Prowadzi to do istotnych komplikacji przy eksploatacji drugiej zasady termodynamiki. Strategia działania, oparta na twierdzeniu LIU pozostaje jednak niezmienną. Ogranicza ona ponownie klasę związków konstytutywnych tak, aby uzyskiwane rozwiązania były **procesami termodynamicznie dopuszczalnymi**.

Przykładowo rozważmy dalsze ograniczenie związków (3.29) do postaci

$$\begin{aligned}
 (3.30) \quad & t^\alpha = \hat{t}^\alpha(\varrho^\beta, u^\beta, \Theta^\beta), \quad q^\alpha = \hat{q}^\alpha(\varrho^\beta, u^\beta, \Theta^\beta, \text{grad}\Theta^\beta), \\
 & \varepsilon^\alpha = -\hat{\varepsilon}^\alpha(\varrho^\beta, \Theta^\beta), \quad h^\alpha = \frac{q^\alpha}{\Theta^\alpha}, \\
 & \eta^\alpha = \hat{\eta}^\alpha(\varrho^\beta, \Theta^\beta),
 \end{aligned}$$

gdzie

$$(3.31) \quad u^\beta := V^\beta - V, \quad \varrho V := \sum_{\alpha=1}^A \varrho^\alpha V^\alpha, \quad \varrho := \sum_{\alpha=1}^A \varrho^\alpha,$$

a pozostałe związki — dla źródeł — pozostają bez zmian. W wyniku zastosowania nierówności (3.28) otrzymujemy

$$\begin{aligned}
 (3.32) \quad & t^\alpha = -p^\alpha I = -(\varrho^\alpha)^2 \frac{\partial \psi^\alpha}{\partial \varrho^\alpha} I, \\
 & \eta^\alpha = - \sum_{\beta=1}^A \frac{\Theta^\alpha}{\Theta^\beta} \frac{\varrho^\beta}{\varrho^\alpha} \frac{\partial \psi^\beta}{\partial \Theta^\alpha}, \\
 & \varepsilon^\alpha = \psi^\alpha + \Theta^\alpha \eta^\alpha, \quad \psi^\alpha = \psi^\alpha(\varrho^\alpha, \Theta^\beta), \\
 & \sum_{\alpha=1}^A \varrho^\alpha \left(\frac{\partial \eta^\alpha}{\partial \Theta^\beta} - \frac{1}{\Theta^\alpha} \frac{\partial \varepsilon^\alpha}{\partial \Theta^\beta} \right) = 0,
 \end{aligned}$$

oraz następującą nierówność rezydualną

$$\sigma \geq 0$$

gdzie σ jest funkcją dysypacji, określoną związkiem:

$$\begin{aligned}
 \sigma := \sum_{\alpha=1}^A \left\{ \frac{1}{(\Theta^\alpha)^2} q^\alpha \cdot \text{grad}\Theta^\alpha + {}^* \varrho^\alpha \left[\frac{1}{\Theta^\alpha} \left(\psi^\alpha + \frac{p^\alpha}{\varrho^\alpha} \right) - \frac{1}{\Theta^\alpha} \left(\psi^A + \frac{p^A}{\varrho^A} \right) + \right. \right. \\
 \left. \left. + \frac{1}{\Theta^A} \cdot \frac{1}{2} (u^\alpha - u^A) \cdot (u^\alpha - u^A) \right] + \frac{1}{\Theta^A} M^* \cdot (u^\alpha - u^A) - \left(\frac{1}{\Theta^\alpha} - \frac{1}{\Theta^A} \right) E^* \right\}
 \end{aligned}$$

Postać tej funkcji uzasadnia poprzednie uwagi o interpretacji źródeł.

Łatwo dostrzec, że nawet przytoczony najprostszy przykład ośrodka wieloskładnikowego prowadzi do związków istotnie różnych od tych, jakie otrzymujemy w przypadku jednoskładnikowym.

Największe trudności pojawiają się w teorii mieszanin przy poszukiwaniu funkcji uniwersalnych. W przypadkach szczególnych, gdy mieszanina jest bezdyfuzyjna (R. C. BOWEN [1979]), lub ma jednakową temperaturę składników (K. HUTTER, I. MÜLLER [1973]) można dowieść istnienia takich funkcji, uzasadniających fizyczny sens modeli termodynamicznych. Niestety w przytoczonym tu przykładzie, jak i tym bardziej w modelach bardziej złożonych, istnienie takich funkcji wydaje się nieprawdopodobne. Być może, uda się je znaleźć dla układów liniowych względem małego odchylenia od stanu równowagi, ale problem jest dotąd nierozwiązany. Trudności są, w pierwszym rzędzie, związane ze strukturą równań na powierzchni osobliwej.

Rozważmy przykładowo powierzchnię materialną względem składnika A . Przyjmijmy, że po dodatniej stronie powierzchni znajduje się czysty składnik A , a po ujemnej — mieszanina A — składnikowa. Jeśli własności czystego składnika A są znane, to taki układ może być traktowany jako prototyp urządzenia pomiarowego dla mieszaniny. W tym celu musimy jednak ustalić, co „mierzy” układ jednoskładnikowy na powierzchni osobliwej. Wprowadźmy oznaczenie

$$(3.33) \quad W^\alpha := V^\alpha - V^A, \quad W^A \equiv 0.$$

Wtedy równania bilansu na opisanej powyżej powierzchni mają postać

$$(3.34) \quad \begin{aligned} & \sum_{\alpha=1}^{A-1} \bar{\varrho}^\alpha \bar{W}^\alpha \cdot n = 0, \\ & \sum_{\alpha=1}^A [\bar{t}^\alpha n - \bar{\varrho}^\alpha (\bar{W}^\alpha \cdot n) \bar{W}^\alpha] = \bar{t}^A n, \\ & \sum_{\alpha=1}^A \left[\bar{\varrho}^\alpha \bar{w}^\alpha \cdot n \left(\bar{\varrho}^\alpha + \frac{1}{2} \bar{W}^\alpha \cdot \bar{W}^\alpha \right) - \bar{W}^\alpha (\bar{t}^\alpha n) + \bar{q}^\alpha n \right] = \bar{q}^A \cdot n \\ & \sum_{\alpha=1}^A [\bar{\varrho}^\alpha \bar{W}^\alpha \cdot n \eta^\alpha + \bar{h}^\alpha \cdot n] = \bar{h}^A \cdot n. \end{aligned}$$

Powyższy układ równań pokazuje, że istnienie takich idealnych powierzchni kontaktu dla wszystkich A składników nie jest wystarczające do wyznaczenia obiektów, które występują po ujemnej stronie powierzchni. Co więcej, samo istnienie takich powierzchni, które nazywa się **ściankami idealnymi**, jest wielce wątpliwe. Przykładowo, dla mieszaniny dwuskładnikowej pierwsze równanie ma postać

$$\bar{\varrho}^1 \bar{W}^1 \cdot n = 0$$

co oznacza, że ścianka musi być również materialna dla składnika $\alpha = 1$. Jest to niemożliwe w przypadku błon półprzepuszczalnych, gdy składnik zatrzymywany oddaje część pędu błonie. Prowadzi to ponownie do wniosku, że w teorii mieszanin **należy** uwzględnić powierzchniovą strukturę na granicy kontaktowej. Czy można wtedy dowieść istnienia funkcji uniwersalnych — nie wiadomo.

4. Termodynamiczna teoria materiałów

Poczynając od prac R. S. RIVLINA z końca lat pięćdziesiątych rozwija się szczególnie intensywnie dziedzina termodynamiki ośrodków ciągłych, którą nazywa się **termodynamiczną teorią materiałów**. Szczególną rolę odegrały tu prace B. D. COLEMANA [1964]. Połączył on analizę formalnej struktury równań konstytutywnych z wykorzystaniem drugiej zasady termodynamiki w postaci nierówności Clausiusa-Duhema. Obok drugiej zasady termodynamiki przyjmuje się w teorii materiałów szereg dodatkowych ograniczeń, wynikających z obserwacji o nietermodynamicznym charakterze. Należą do nich przede wszystkim

- zasada obiektywności
- zasada izotropii materiałowej.

Pierwsza z nich głosi, że równania pola powinny być niezmiennicze względem zmiany obserwatora, opisanej transformacją

$$(4.1) \quad x' = Q(t)x + k(t), \quad \dot{x} = Q(\dot{x}' - \dot{k})$$

gdzie Q jest dowolną macierzą ortogonalną. Łatwo się przekonać, że same równania bilansu nie spełniają tej zasady. Mianowicie, transformacja pola prędkości, wynikająca ze zmiany obserwatora (4.1) ma postać

$$(4.2) \quad \dot{x}' = Q\dot{x} + \dot{Q}x + x\dot{k},$$

a transformacja odwrotna, jak łatwo obliczyć, jest opisana wzorem

$$(4.3) \quad V = Q^T[V' - W(x' - k) - \dot{k}], \quad W := \dot{Q}Q^T.$$

Macierz W jest nazywana **macierzą prędkości kątowych**.

Powyższe związki pozwalają znaleźć regułę transformacyjną dla przyspieszenia

$$(4.4) \quad \begin{aligned} a' &= Qa + 2\dot{Q}v + \ddot{Q}x + \ddot{k} \\ a &= Q^T[a' - 2W(v' - \dot{k}) + W^2(x - k) - \dot{W}(x - k) - \ddot{k}]. \end{aligned}$$

W powyższym związku można rozpoznać przyspieszenia ruchu względnego, znane z mechaniki analitycznej.

$2W(v' - \dot{k})$	— przyspieszenie Coriolisa
$-W^2(x - k)$	— przyspieszenie odśrodkowe
$\dot{W}(x - k)$	— przyspieszenie Eulera
\ddot{k}	— przyspieszenie przesunięcia względego układów.

Powróćmy teraz do równań bilansu dla ośrodka jednoskładnikowego. W układzie primowanym mają one postać

$$(4.5) \quad \begin{aligned} \dot{\rho}' + \rho' \operatorname{div}' v' &= 0, \quad \dot{\rho}' := \frac{\partial \rho'}{\partial t} + v' \cdot \operatorname{grad}' \rho', \\ \rho' a' - \operatorname{div}' t' &= \rho' b' + \rho' i' \\ \rho' \dot{e}' &= t' (\operatorname{grad}' v')^T - \operatorname{div}' q' + \rho' r' \end{aligned}$$

gdzie

$$(4.6) \quad i' := 2\dot{W}(v' - \dot{k}) - W^2(x - k) + \dot{W}(x - k) + \ddot{k}.$$

Łatwo się przekonać, że reguła transformacyjna dla wektora i' powoduje, iż równania (4.5) są niezmiennicze względem transformacji (4.1). Wpływ braku niezmienniczości równań bilansu względem zmiany obserwatora objawia się więc jedynie obecnością dodatkowej siły — wektora i' w równaniach przetransformowanych. Tym samym równania pola będą niezmiennicze względem tej transformacji, jeśli związki konstytutywne dla τ , ε i q będą również niezmiennicze. To żądanie przyjmuje, na przykład dla materiałów termosprężystych następującą postać

$$(4.7) \quad \begin{aligned} t(x, F, \Theta, G) &= Q^T t(Qx + k, QF, \Theta, G)Q, \\ q(x, F, \Theta, G) &= Qq(Qx + k, QF, \Theta, G), \\ \varepsilon(x, F, \Theta, G) &= \varepsilon(Qx + k, QF, \Theta, G), \end{aligned}$$

Istotną cechą tej transformacji jest występowanie **tej samej** funkcji konstytutywnej po obu stronach związków (4.7).

Zasada obiektywności — zarówno jej skutki, jak i motywacja fizyczna mają bardzo bogatą literaturę. Warto wspomnieć, że mechanika statystyczna dostarcza argumentów **przeciwno** uniwersalnemu charakterowi tej zasady (por. I. MÜLLER [1972]). Wydaje się, że można ją traktować jedynie jako dobre przybliżenie w skali makroskopowej bardzo skomplikowanych reguł transformacyjnych, opisujących zmianę obserwatora.

Dodajmy, że problem ten jest znacznie bardziej skomplikowany w przypadku ośrodków wieloskładnikowych, co jest związane z obecnością źródeł w równaniach bilansu oraz z ruchem względnym, czyli dyfuzją składników.

Druga ze wspomnianych wyżej zasad — **zasada izotropii materiałowej** — jest związana z własnościami symetrii opisywanego materiału. Określa ona reguły transformacyjne związków konstytutywnych przy zmianie układu materialnego. Jeśli dokonamy przekształcenia

$$(4.8) \quad X' = HX,$$

to niezmienniczość względem tego przekształcenia dla materiału termosprężystego opisana jest związkami

$$(4.9) \quad \begin{aligned} t(x, F, \Theta, G) &= t(x, FH^T, \Theta, GH^T), \\ q(x, F, \Theta, G) &= q(x, FH^T, \Theta, GH^T), \\ \varepsilon(x, F, \Theta, G) &= \varepsilon(x, FH^T, \Theta, GH^T). \end{aligned}$$

Wybór macierzy H zależy od rodzaju materiału. W przypadku gazu, który jest ośrodkiem ciągłym o najwyższej symetrii, H jest macierzą ortogonalną. **Grupa izotropii**, będąca zbiorem wszystkich macierzy H dla danego materiału jest w tym przypadku grupą ortogonalną. W przypadku ciał stałych, jak również dla niektórych cieczy grupy izotropii są znacznie uboższe od grupy ortogonalnej. Pierwszy monograficzny przegląd rezultatów w tej dziedzinie można znaleźć w pracy C. TRUESDELLA i W. NOLLA [1965]. Dziedzina ta rozwija się intensywnie do dnia dzisiejszego, zarówno w kierunku aplikacyjnym, tzn. określania grup symetrii i odpowiadających im reprezentacji związków konstytutywnych, jak i w podstawowym — na przykład w zakresie opisu symetrii materiału, zmieniającej się w czasie procesu termodynamicznego w wyniku ruchu defektów, przejść fazowych itp.

Należy dodać, że bardzo istotny wkład do teorii związków konstytutywnych mają autorzy polscy. Dotyczy to w szczególności teorii materiałów sprężysto-plastycznych, sprężysto-lepkoplastycznych i materiałów z parametrami wewnętrznymi. Szczegółowy przegląd literatury światowej ze szczególnym uwzględnieniem prac polskich można znaleźć w monografiach P. PERZYNY [1966, 1978].

5. Perspektywy rozwoju

5.1. Modelowanie termodynamiczne w ramach teorii racjonalnej. Jak w każdej dziedzinie nauki, tak i w termodynamice nie można wskazać celów zbyt odległych w przyszłości. Wydaje się jednak, że ostatnie dwudziestolecie spowodowało zarówno ugruntowanie podstaw, jak i metod termodynamiki, wprowadzając te ostatnie jako trwałe narzędzie przy budowie modeli nowych materiałów i zjawisk. Z tego powodu można przewidywać intensywny rozwój zastosowań termodynamiki w tych właśnie dziedzinach. W literaturze szczególnie często pojawiają się prace, dotyczące następujących zagadnień

- procesy termodynamiczne w ośrodkach ciągłych z uwzględnieniem pól elektromagnetycznych
- teoria nierównowagowych procesów w ośrodkach wieloskładnikowych
- termodynamika materiałów z więzami.

Motywacją do podjęcia zagadnień pierwszej grupy jest głównie aspekt praktyczny. Istniejące dotąd teorie takich ośrodków wywodzą się głównie z modeli mikroskopowych. Zaletą takiego podejścia jest dobra motywacja fizyczna oraz opis zjawisk wykluczanych przez modele ciągłe (np. propagacja bardzo krótkich fal). Wadą jednakże jest niezwykle skomplikowana struktura równań, praktycznie uniemożliwiająca rozwiązywanie zagadnień brzegowo-początkowych. W pewnym zakresie lukę tą mogą wypełnić termodynamiczne modele ciągłe. Odniesiono w tym zakresie już sporo sukcesów przy modelowaniu plazmy i dielektryków, wydaje się, że równie atrakcyjnymi dziedzinami są modele elektrolitów i ciekłych kryształów. W Polsce problematyka ta jest dobrze rozwinięta i należy oczekiwać kontynuacji prac w tym kierunku (por. W. NOWACKI [1983]).

Jak już wspominaliśmy, teoria ośrodków wieloskładnikowych napotyka dotąd na wiele trudności, choć i w tej dziedzinie okres formułowania podstaw można uznać za zakończony. Wielorakie zastosowania mieszanin do opisu procesów chemicznych, plazmy, ośrodków porowatych, dynamiki przejść fazowych oraz trudności w konstrukcji modeli mikroskopowych prowadzą do wniosku, iż również w tej dziedzinie nastąpi dalszy rozwój w najbliższym czasie.

Trzecia dziedzina, termodynamika materiałów z więzami, jest w początkowym stadium rozwoju (por. T. ALTS [1979]). Mimo potencjalnych możliwości zastosowań, na przykład przy modelowaniu kompozytów, trudno w tej chwili określić kierunek i intensywność badań.

Wydaje się również, że należy oczekiwać dalszych prac dotyczących samej metody termodynamicznej. Przedstawiona obszernie w p. 3 metoda mnożników Lagrange'a jest oparta na bardzo silnych założeniach. Dotyczy to założenia gładkości rozwiązań, prowadzącego do istnienia i jednoznaczności lokalnego rozwiązania problemu Cauchy'ego.

Takie założenie nie może być spełnione w wielu sensownych problemach fizycznych, co stwarza konieczność odpowiedniego osłabienia założeń w twierdzeniu Liu. Twierdzenie to wykorzystuje również w sposób istotny regułę różniczkowania funkcji złożonych. Już w przypadku funkcjonalnych związków konstytutywnych (np. dla materiałów z pamięcią) reguła ta przestaje być trywialna, a wykorzystywana dotąd propozycja B. D. COLEMANA [1964] wydaje się zbyt uproszczona, gdyż prowadzi zawsze do istnienia potencjału dla naprężeń.

Oddzielny problem, sygnalizowany już w pracy, stanowi opis powierzchni kontaktu. Założenie o idealności jest w oczywisty sposób sprzeczne z faktami fizycznymi, zwłaszcza w takich ośrodkach, jak mieszanina, czy nawet jednoskładnikowy model plazmy.

5.2. Termodynamika rozszerzona. W ostatnim okresie (I-SHIH LIU, I. MÜLLER [1984]) pojawiła się nowa propozycja modelowania termodynamicznego, zmieniająca w sposób zasadniczy podejście do budowania równań pola. Autorzy cytowanej wyżej pracy proponują wyprowadzanie równań pola nie z klasycznego układu równań bilansu masy, pędu i energii, a z układu równań, stanowiących odpowiednik równań na momenty funkcji rozkładu. W powyższej pracy postuluje się układ analogiczny do układu otrzymanego przez Grada w teorii 13 momentów, gdy punktem wyjścia jest równanie Boltzmann'a. Ma on postać

$$(5.1) \quad \begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\partial F_k}{\partial x_k} &= 0, \\ \frac{\partial F_l}{\partial t} + \frac{\partial F_{lk}}{\partial x_k} &= F(b_l + i_l) + 2W_{lk}F_k, \\ \frac{\partial F_{lj}}{\partial t} + \frac{\partial F_{ljk}}{\partial x_k} - P_{\langle lj \rangle} &= F_{(l}(b_{j)} + i_{j)}) + 4F_{k(lj)}W_{lk}, \\ \frac{\partial F_{lll}}{\partial t} + \frac{\partial F_{llk}}{\partial x_k} - P_{lll} &= 3F_{(lj}(b_{j)} + i_{j)}) + 2W_{lk}F_{kl}, \end{aligned}$$

gdzie

$$(5.2) \quad i_i + 2W_{ik}v_k = -W_{ik}^2(x_k - k_k) + 2W_{ik}(v_k - \dot{k}_k) + \dot{W}_{ik}(x_k - k_k) + \ddot{k}_i,$$

oraz wprowadzono kartezjański układ współrzędnych do przestrzeni konfiguracyjnej. W_{ik} oznacza współrzędne macierzy prędkości kątowych, $F \equiv \rho$ jest gęstością masy, $F_k \equiv \rho V_k$ — gęstością pędu, $F_{ik} \equiv \rho V_i V_k - t_{ik}$ — strumieniem pędu, F_{ljk} , F_{ijkl} — strumieniami wyższych rzędów, P_{ij} , P_{ijk} oznaczają człony źródłowe. Nawias przy wskaźnikach oznacza pełną symetryzację, a nawias ostry $\langle \cdot \rangle$ — część bezśladową. Jak widać pierwsze dwa równania są identyczne z równaniem bilansu masy i bilansu pędu termodynamiki racjonalnej. Zamiast jednak bilansu energii mamy układ 9 równań, w których jedynie niektóre człony mają klasyczną interpretację makroskopową.

Zaletą formalną takiego podejścia jest sprowadzenie równań pola do quasiliniowych równań różniczkowych **pierwszego rzędu**. Wynika to z możliwości **rozszerzenia zbioru zmiennych polowych**, która jest skutkiem dodatkowych równań bilansu. W przypadku, rozważanym przez I-Shih LIU i I. MÜLLERA zmiennymi tymi są

$$(5.3) \quad F, F_l, F_{ij}, F_{lll},$$

tzn. gęstość masy, gęstość pędu, gęstość strumienia pędu i gęstość strumienia energii.

Związki konstytuowne są wtedy funkcjami od tych zmiennych, ale nie od ich pochodnych. Powoduje to przejście równań (5.1) w równania pola pierwszego rzędu.

Okazuje się, że przeniesienie metody mnożników Lagrange'a do tak zbudowanej termodynamiki znakomicie upraszcza procedurę i jednocześnie pozwala efektywnie wykorzystać takie ograniczenia, jak zasada obiektywności, czy hiperboliczność układu równań pola.

W cytowanej pracy pokazano, że równania (5.1) mogą opisać jedynie procesy w klasycznym gazie idealnym, oraz w zdegerowanych gazach Bose'go i Fermi'ego. Aby uzyskać rozszerzony opis termodynamiczny bardziej skomplikowanych układów fizycznych należy więc zmodyfikować układ równań bilansu. Jedną z takich modyfikacji zaproponował Z. BANACH w przygotowywanej do druku pracy. Punktem wyjścia jest w tej pracy uogólnienie równania Boltzmanna podane przez KLIMONTOWICZA [1975].

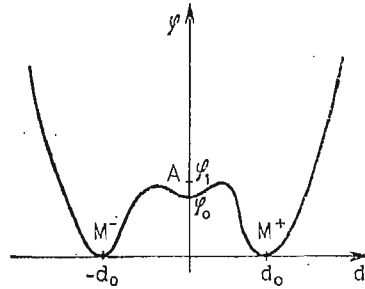
Ze względu na powiązania z mechaniką statystyczną, wprowadzające istotnie nowe elementy strukturalne do teorii makroskopowej wydają się, że rozszerzona termodynamika będzie stanowić jeden z wiodących kierunków badań termodynamicznych w najbliższych latach. Może ona stanowić pomost, łączący strukturalne zalety teorii mikroskopowych z efektywnością teorii makroskopowych.

5.3. Problemy niestabilności i fenomenologiczne teorie przejść fazowych. Wśród problemów termodynamicznych o bardziej ograniczonym charakterze wyróżniają się ostatnio dużym zainteresowaniem środowiska naukowego zagadnienia niestabilności procesów i nierównowagowych przejść fazowych. W związku z zastosowaniami w teorii reakcji chemicznej i w zagadnieniach biologicznych pewne aspekty niestabilności są badane w ramach termodynamicznych propozycji I. Prigogina (por. P. GLANSDORFF i I. PRIGOGINE [1971]). Brak jest jednak systematycznej metody o dostatecznej ogólności, która pozwoliłaby w sposób jednolity zdefiniować pojęcie niestabilności procesu termodynamicznego oraz pozwoliłaby badać stabilność zadanych procesów. Pewne szanse na taką systematyzację stwarza sprowadzenie analizy do traktowania procesów termodynamicznych jako ewolucji pewnego uogólnionego układu dynamicznego, dla którego analiza stabilności jest już dobrze opracowana. W tym celu należy jednak rozwiązać problem geometryzacji przestrzeni stanów (por. punkt 2 pracy).

Niektóre szczególne zagadnienia, a zwłaszcza problem przejść fazowych, można również potraktować inaczej. Punktem wyjścia jest rozszerzenie zbioru zmiennych konstytuwnych o pewne parametry wewnętrzne (por. np. A. I. MURDOCH [1977]). Przedstawimy ten problem na przykładzie przejścia fazowego austenit martenzyt w tzw. stopach z pamięcią kształtu (por. M. ACHENBACH, I. MÜLLER, K. WILMAŃSKI [1981]). Austenit jest w takim stopie fazą o wysokiej symetrii, a dwie bliźniacze fazy martenzytowe — fazami o niskiej symetrii. Jeśli przez d oznaczymy miarę deformacji pewnego jednorodnego mikroskopowego elementu ciała (zagadnienie jednowymiarowe!) to w danej temperaturze potencjał średni takiego elementu ma postać przedstawioną na rys. 2. Przyjmujemy, że w stanie wyjściowym ciała próbka była w stanie austenitycznym A . Na skutek przyłożenia obciążenia zewnętrznego elementy ciała będą stopniowo przechodziły z fazy A w, powiedzmy, fazę M^+ . Jeśli przez ξ oznaczymy udział fazy A w całkowitej deformacji, to mamy

$$(5.4) \quad d_{\text{makro}} = \xi d_A + (1 - \xi) d_{M^+},$$

gdzie d_A jest deformacją, jaką miałyby przy danym obciążeniu próbka austenityczna,



Rys. 2

d_{M^+} — deformacją, jaką miałyby przy tym samym obciążeniu próbka czysto martenzytyczna M^+ , a d_{makro} jest rzeczywistością deformacyjną makroskopową. Jak widać, prezentowany przykład przejścia fazowego wymaga rozszerzenia zbioru zmiennych konstytutywnych z , na przykład (σ, Θ) na (σ, Θ, ξ) , gdzie σ jest naprężeniem w rozważanym problemie jednowymiarowym. Co więcej, zamiast jednego związku konstytutywnego dla całkowitej deformacji musimy zadać dwa związki; na przykład

$$(5.5) \quad d_A = d_A(\sigma, \Theta, \xi = 1), \quad d_{M^+} = d_{M^+}(\sigma, \Theta, \xi = 0).$$

Wreszcie pojawienie się dodatkowego pola wymaga sformułowania dodatkowego równania pola, które zwykle przyjmuje się w postaci równania ewolucji. W prezentowanym przykładzie

$$(5.6) \quad \frac{d\xi}{dt} = (1 - \xi)e^{-\frac{B_M}{KT}} - \xi e^{-\frac{B_A}{KT}},$$

gdzie

$$(5.7) \quad B_A := \varphi_1 - \varphi_0 - \sigma d_{\text{makro}}, \quad B_M := \varphi_1 - \sigma d_{\text{makro}},$$

są tzw. barierami potencjału.

Równanie (5.6) ma charakter mikroskopowy, wynika bowiem z określenia prawdopodobieństwa przejścia z fazy A do M^+ i z fazy M^+ do A .

Przeniesienie nowych elementów, zawartych w powyższym przykładzie do uogólnionej termodynamiki ośrodków ciągłych jest problemem dotąd otwartym. Badania w tym kierunku są jednak bardzo intensywne — również w Polsce, zwłaszcza dzięki pracom W. KOSINSKIEGO i P. PERZYNY. Należy oczekiwać, również ze względu na potrzeby inżynierii materiałowej, że również ta dziedzina będzie szeroko uprawiana w najbliższych latach.

Literatura cytowana w tekście

- 1909 C. CARATHEODRY, *Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik*, Math. Ann., 67.
 1959 G. FALK, H. JUNG, *Axiomatik der Thermodynamik*, Handbuch der Physik, III/2, Springer Verlag.
 1961 C. TRUESDELL, *Una teoria meccanica della diffusione*, Celebrazioni Archimedee del secolo XX, Siracusa 11 - 16 aprile 1961, vol. III, Simposi di meccanica e matematica applicata.
 1964 B. D. COLEMAN, *Thermodynamics of materials with memory*, Arch. Rat. Mech. Anal., 17.
 R. GILES, *Mathematical foundations of thermodynamics*, Pergamon Press, Oxford.

- 1965 C. TRUESDELL, W. NOLL, *The non-linear field theories of mechanics*, Handbuch der Physik, III/3, Springer Verlag.
- 1966 H. A. BUCHDAHL, *The concepts of classical thermodynamics*, Cambridge University Press.
P. PERZYNA, *Teoria lepkoplastycznosci*, PWN.
- 1967 J. L. B. COOPER, *The foundations of thermodynamics*, Jour. Math. Anal. Appl., **17**.
I. MÜLLER, *On the entropy inequality*, Arch. Rat. Mech. Anal., **26**.
- 1969 C. TRUESDELL, *Rational thermodynamics*, McGraw—Hill Book Co.
- 1971 P. GLANSDORFF, I. PRIGOGINE, *Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations*, Wiley—Interscience.
K. WILMANSKI, *Some topological properties of the space of states of isolated systems*, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Techn., **19**, 7 - 8.
- 1972 W. BARAŃSKI, *Additivity of mechanical power and the principle of stress*, Arch. Mech. Stos., **24**.
W. A. DAY, *A condition equivalent to the existence of entropy in classical thermodynamics*, Arch. Rat. Mech. Anal., **49**.
I-SHIH LIU, *Method of Lagrange multipliers for exploitation of the entropy principle*, Arch. Rat. Mech. Anal., **46**.
I. MÜLLER, Arch. Rat. Mech. Anal., **45**.
K. WILMANSKI, *On thermodynamics and functions of states of nonisolated systems*, Arch. Rat. Mech. Anal., **45**.
K. WILMANSKI, *The local form of the entropy inequality in neoclassical thermodynamics*, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Techn., **20**, 9.
- 1973 H. KEHLEN, B. BARANOWSKI, J. POPIELAWSKI, *Zur Thermodynamik irreversibler Prozesse in einem Zwei-Phasen-System*, I. Bilanz-gleichungen und Entropieproduktion, Z. phys. Chemie, **254**, 5/6.
- 1973 I. MÜLLER, *Thermodynamik. Die Grundlagen der Materialtheorie*, Bertelsmann Universitätsverlag.
M. ELŻANOWSKI, *On the geometry of the state space in neoclassical thermodynamics*, Arch. Mech. Stos., **25**, 5.
- 1974 W. BARANSKI, *Certain algebraic and topological properties of a universum*, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Techn., **22**, 10.
W. BARANSKI, *A continuous model of the material universum*, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Techn., **22**, 10.
B. D. COLEMAN, D. R. OWEN, *A mathematical foundation for thermodynamics*, Arch. Rat. Mech. Anal., **54**, 1.
M. ELŻANOWSKI, *On the first law of neoclassical thermodynamics*, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Techn., **22**, 7 - 8.
K. WILMANSKI, *Podstawy termodynamiki fenomenologicznej*, PWN.
- 1975 B. D. COLEMAN, D. R. OWEN, *On thermodynamics and elastic-plastic materials*, Arch. Rat. Mech. Anal., **59**, 1.
W. A. DAY, *Continuum thermodynamics based on a notion of rate of loss information*, Arch. Rat. Mech. Anal., **59**, 1.
R. L. FOSDICK, J. SERRIN, *Global properties of continuum thermodynamics processes*, Arch. Rat. Mech. Anal., **59**, 2.
K. HUTTER, I. MÜLLER, *On mixtures of relativistic fluids*, Helvetica Physica Acta, **48**.
H. KEHLEN, B. BARANOWSKI, J. POPIELAWSKI, *Zur Thermodynamik irreversibler Prozesse in einem Zwei-Phasen-System*, II. Phänomenologische Gleichungen, Z. phys. Chemie, **256**, 4.
Ю. Л. Климонович, *Кинетическая теория неидеального газа и неидеальной плазмы*, изд. Наука
- 1976 R. M. BOWEN, *Theory of mixtures*, w: Continuum Physics, ed. A. C. Eringen, Academic Press.
B. D. COLEMAN, D. R. OWEN, *Thermodynamics of elastic-plastic materials*, Acad. Naz. dei Lincei, Ser. 8, **59**, 1 - 2.
- 1976 M. ELŻANOWSKI, *The entropy function of the thermodynamic isolated system*, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Techn., **24**, 2.
R. SAMPAIO, *An axiomatic theory of mixtures with diffusion*, Arch. Rat. Mech. Anal., **62**, 2.
K. WILMANSKI, *Foundations of neoclassical thermodynamics: metrization of direct thermodynamic*

- processes, w: Trends in Applications of Pure Mathematics to Mechanics, ed. G. Fichera, Pitman Publ.
- 1977 W. A. DAY, *The inaccessibility of the past in linear viscoelasticity: an information theory approach*, Arch. Rat. Mech. Anal., **64**, 3.
- W. A. DAY, *Entropy and hidden variables in continuum thermodynamics*, Arch. Rat. Mech. Anal., **62**.
- W. A. DAY, M. ŠILHAVÝ, *Efficiency and the existence of entropy in classical thermodynamics*, Arch. Rat. Mech. Anal., **66**, 1.
- M. ELŻANOWSKI, *Some problems of the geometrization of neo-classical thermodynamics*, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Techn., **25**, 3.
- A. I. MURDOCH, *On phase transitions of elastic continua*, Jour. App. Math. Phys., **28**.
- 1978 P. PERZYNA, *Termodynamika materiałůw niesprężystych*, PWN.
- M. ŠILHAVÝ, *A condition equivalent to the existence of nonequilibrium entropy and temperature for materials with internal variables*, Arch. Rat. Mech. Anal., **68**, 4.
- K. WILMAŃSKI, *Continuity of fluxes in thermodynamics*, Lett. Appl. Engn. Sci., **16**.
- 1979 T. ALTS, *Thermodynamik elastischer Körper mit thermo-kinematischen Zwangsbedingungen — fadenverstärkte Materialien*, Technische Universität Berlin.
- R. C. BOWEN, *A theory of constrained mixtures with multiple temperatures*, Arch. Rat. Mech. Anal., **70**.
- 1979 W. A. DAY, *Global Mean Value theorems in thermodynamics*, Arch. Rat. Mech. Anal., **70**.
- W. DERSKI, S. J. KOWALSKI, *Equations of linear thermoconsolidation*, Arch. Mech. Stos., **31**, 3.
- R. SAMPAIO, W. O. WILLIAMS, *Thermodynamics of diffusing mixtures*, Jour. Méc., **18**, 1.
- J. SERRIN, *Conceptual analysis of the classical second law of thermodynamics*, Arch. Rat. Mech. Anal., **70**.
- K. WILMAŃSKI, *Localization problem of nonlocal continuum theories*, Arch. Mech. Stos., **31**, 1.
- 1980 J. KUBIK, *Balance of mass of a fluid-solid mixture with directional properties of the skeleton*, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Techn., **28**, 9-10.
- M. ŠILHAVÝ, *On measures, convex cones and foundations of thermodynamics*, I. Systems with vector-valued actions, Czech. Jour. Phys., **B30**; II. Thermodynamic systems, Czech. Jour. Phys., **B30**.
- K. WILMAŃSKI, *Thermodynamic foundations of thermoelasticity*, w: Recent developments in thermo-mechanics of solids, ed. G. Lebon i P. Perzyna, Springer Verlag.
- 1981 M. ACHENBACH, I. MÜLLER, K. WILMAŃSKI, *A model for creep and strain hardening in martensitic transformation*, Jour. Therm. Stresses, **4**.
- 1983 W. NOWACKI, *Efekty elektromagnetyczne w stałych ciałach odkształcalnych*, PWN.
- 1984 I-SHIH LIU, I. MÜLLER, *Extended thermodynamics of classical and degenerate ideal gases*, Arch. Rat. Mech. Anal. (w druku).
- I. MÜLLER; —, Pitman Publ.
- K. WILMAŃSKI, *Termodynamika fenomenologiczna*, w: Mechanika techniczna, t. I, ed. H. Zorski.

Praca została złożona w Redakcji dnia 30 czerwca 1983 roku