

## **РАСЧЕТ ЭНТРОПИИ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ПЕСЧАНО-ГЛИНИСТЫХ СМЕСЯХ, С ПОЗИЦИИ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ**

*В.А. Смолко, Е.Г. Антошкина*

С позиций классической термодинамики равновесных процессов и термодинамики неравновесных процессов приведены формулы расчета энтропии процессов, протекающих в песчано-глинистых смесях при заливке формы расплавленным металлом.

Ключевые слова: формовочные песчано-глинистые смеси, термодинамика неравновесных процессов, энтропия.

Качество поверхности отливок определяется в основном составом и свойствами формовочных смесей. Статистика показывает: большой процент брака отливок вызван применением некачественных смесей, поэтому выбор рациональных составов формовочных смесей, соблюдение технологии их приготовления являются важнейшими факторами снижения брака и улучшения качества отливок.

При использовании классической термодинамики при рассмотрении неравновесных процессов исходят из того, что, хотя в целом состояние системы неравновесно, отдельные ее малые части квазиравновесны и имеют термодинамические параметры, медленно меняющиеся от точки к точке. Состояние неравновесной системы при этом характеризуется локальными термодинамическими потенциалами, для которых справедливы уравнения классической термодинамики. Состояние физически элементарного объема смеси в момент времени  $t$  описывается локальной энтропией  $S$ , определяемой уравнением Гиббса [1]:

$$T \frac{d\Delta S}{dt} = \frac{dU}{dT} + p \frac{dv}{dt} - \sum_{k=1}^n \mu_k \frac{dc_k}{dt}, \quad (1)$$

где  $T$  – температура;

$U$  – удельная внутренняя энергия;

$p$  – давление;

$v$  – удельный объем;

$\mu$  – химические потенциалы

$c$  – локальные концентрации.

И.Р. Пригожин [2] показал, основываясь на II положении термодинамики, что общее изменение энтропии складывается из двух частей:

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (2)$$

где  $d_e S$  – (*e-external*) – поток энтропии, за счет взаимодействия с окружающей средой (например, за счет теплопроводности);

$d_i S$  (*i-internal*) – изменение энтропии, возникающее внутри самой системы (химические, аллотропические процессы и т.п.).

Мощность неравновесного процесса характеризуется величиной:

$$\sigma = \frac{d\Delta S}{dt}, \quad (3)$$

называемой локальным производством энтропии, или возникновением энтропии.

Вследствие того, что локальная энтропия  $s$  (единицы массы или  $\rho s$  единицы объема) зависит от термодинамических параметров  $a_i(t)$  так же, как и при полном равновесии, то при необратимом процессе скорость возникновения энтропии в единице объема (производство энтропии) равна [3]:

$$\sigma = \frac{d(\rho s)}{dt} = \sum_i \frac{\partial(\rho s)}{\partial a_i} \cdot \frac{da_i}{dt}. \quad (4)$$

Рассматривая увеличение энтропии при изменении локальных макроскопических параметров  $a_i$  как «причину» необратимого процесса, вели-

чины  $\frac{\partial(\rho s)}{\partial a_i} \equiv X_i$  называют термодинамическими силами, а величины  $\frac{da_i}{dt} \equiv I_j$ , определяющие скорость изменения параметров  $a_i$  – термодинамическими потоками. Выражение (3) для производства энтропии можно записать в виде:

$$\sigma = \sum_i I_j X_i . \quad (5)$$

Для определения с помощью основного уравнения термодинамически неравновесных систем производства энтропии к уравнению (5) необходимо добавить уравнения баланса ряда величин (массы, внутренней энергии и др.), а также уравнения, связывающие потоки  $I_j$  этих величин с термодинамическими силами  $X_i$  [3].

Термодинамические потоки  $I_j$ , определяющие скорость превращения  $n$  моль вещества  $\frac{dn}{dt}$ , в настоящее время не могут быть точно установлены. Однако, принимая во внимание автокаталитический характер зависимости степени превращения  $a$  от времени, экспоненциальный характер роста скорости превращения  $\frac{da}{dt}$  с увеличением температуры, можно полагать, что скорость превращения обратно пропорциональна временному интервалу:

$$\frac{da}{dt} = \left(\frac{dn}{dt}\right)_{нагр.} = \left(\frac{dn}{dt}\right)_{охл.} = \frac{1}{t_K} - \frac{1}{t_H} = \text{const} . \quad (6)$$

В результате таких допущений выражение для  $d_i S$  трансформируется в уравнение:

$$d_i S = \int_{t_H}^{t_K} \frac{\sum_k \mu_i \nu_{ik}}{T} \cdot \left(\frac{dn}{dt}\right) dt , \quad (7)$$

где  $\sum_k \mu_i \nu_{ik} = \Delta_r G$ , а  $\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S$ .

Интеграл в уравнении (7) следует представить в виде суммы двух интегралов:

$$d_i S = d_i S^{\text{нагр.}} + d_i S^{\text{охл.}} . \quad (8)$$

Так как реакции, протекающие в песчано-глинистых смесях, топохимические, то можно считать, что  $\Delta_r H \gg T \cdot \Delta_r S$ , следовательно, можно предложить, что  $\Delta_r G \approx \Delta_r H$ . Тогда термодинамическая сила  $X_i$ , вызывающая производство массы в ходе химических превращений, примет вид:

$$\left(\frac{\Delta_r H}{T}\right)_{нагр.} = \Delta H_t \left(\frac{1}{a\tau + c}\right), \quad (9)$$

$$\left(\frac{\Delta_r H}{T}\right)_{охл.} = \Delta H_t \left(\frac{1}{b\tau + d}\right), \quad (10)$$

где зависимость  $a\tau + c = T_{нагр.}$  ( $a > 0$ ) описывает температурный режим в литейной форме при быстром нагреве, а  $b\tau + d = T_{охл.}$  ( $b < 0$ ) – медленное понижение температуры при охлаждении.

В результате таких предположений и допущений выражение для  $d_i S$  приобретает следующий вид:

$$d\Delta S_i = \int_{t_1}^{t_2} \Delta H_1 \left(\frac{1}{at + c}\right) \cdot \left(\frac{1}{t_2 - t_1}\right) dt + \int_{t_2}^{t_{кон}} \Delta H_1 \left(\frac{1}{bt + d}\right) \cdot \left(\frac{1}{t_{кон} - t_1}\right) dt. \quad (11)$$

Расчет и оценка величины  $d_i S$  ряда химических реакций, протекающих в песчано-глинистых смесях при заливке формы расплавленным металлом, показал, что она составляет 40–50 % от величины потока энтропии  $d_e S$  (нагревание смеси жидким металлом) в исследуемом интервале температур. Следовательно,  $d_i S$  не следует пренебрегать при оценке изменения термодинамических, а, следовательно, и служебных свойств формовочной смеси при ее нагревании.

Классический термодинамический анализ, разработанный для описания равновесных систем, в том числе и для формовочных смесей, получил широкое распространение из-за своей простоты и доступности, но является частным случаем термодинамики неравновесных процессов. Фактически все реальные процессы, в том числе и процессы, протекающие в формовочных и стержневых смесях, далеки от состояния равновесия, поэтому рассмотрение их с позиции термодинамики неравновесных процессов представляет интерес.

#### Библиографический список

1. Де Гроот, С.Р. Термодинамика необратимых процессов / С.Р. Де Гроот. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. – 177 с.
2. Пригожин, И.Р. Введение в термодинамику необратимых процессов / И.Р. Пригожин. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1960. – 127 с.
3. Кузнецов, Д.В. Термоэлектрокинетический эффект в вязкой электропроводящей жидкости: дис. ... канд. физ.-мат. наук / Д.В. Кузнецов. – Елец, 2009. – 142 с.
4. Хаазе, Р. Термодинамика необратимых процессов / Р. Хаазе. – М.: Мир, 1967. – 544 с.

[К содержанию](#)