

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СРЕДАХ

В работе на основе идей и методов термодинамики необратимых процессов построена последовательная феноменологическая теория, описывающая физико-химические процессы в многокомпонентных средах при высокочастотном электромагнитном воздействии. Получены выражения для теплового, диффузионных потоков и скоростей химических реакций. Показано, что данные выражения содержат члены обусловленные высокочастотным электромагнитным воздействием. Получено обобщение закона действующих масс Гульдберга и Вааге на случай воздействия на многокомпонентную среду высокочастотного электромагнитного поля.

Как указывалось в работе [1] при наложении на среду внешних электромагнитных полей в ней возникают многочисленные перекрестные эффекты (эффекты Соре, Дюфура, Пельтье и другие), которые изучались в основном в квазистационарных электромагнитных полях [2-4]. В работах [1,5,6] изложена теория и рассмотрены перекрестные эффекты при воздействии высокочастотного электромагнитного поля (ВЧ ЭМП) на многокомпонентные среды, однако при этом предполагалось, что в системе отсутствуют химические реакции. В данной статье последовательно излагается феноменологическая теория, описывающая физико-химические процессы в многокомпонентных средах при высокочастотном электромагнитном воздействии.

Пусть многокомпонентная среда, в которой происходят химические реакции, находится в ВЧ ЭМП. Так как в чисто монохроматических полях, благодаря их строгой периодичности, в среде не происходит накопления электромагнитной энергии, то, следуя работе [7], рассмотрим ВЧ ЭМП поля, представляющие собой совокупность монохроматических компонент с частотами в узком интервале вокруг некоторого среднего значения ω :

$$\vec{E} = \vec{E}_0(\vec{r}, t) \exp(i\omega t), \quad \vec{H} = \vec{H}_0(\vec{r}, t) \exp(i\omega t), \quad (1)$$

где $\vec{E}_0(\vec{r}, t)$, $\vec{H}_0(\vec{r}, t)$ – медленно меняющиеся со временем t амплитуды напряженностей соответственно электрического и магнитного полей; ω – круговая частота ВЧ ЭМП; i – мнимая единица; \vec{r} – радиус-вектор точки материального континуума.

Среду представим гомогенной многокомпонентной смесью, состоящей из n компонентов, для простоты предполагая, что компоненты не содержат объемных электрических зарядов, не электропроводны и на систему не действуют внешние, объемные силы. Предположим так же, что температуры компонентов равны: $T_1 = T_2 = \dots = T_n = T$.

Рассмотрим случай, когда в каждой точке континуума происходит R химических превращений согласно стехиометрическим уравнениям:

$$\sum_{k=1}^r v_{kj}^c M_k = \sum_{k=r+1}^n v_{kj}^c M_k, \quad (j=1, 2, \dots, R),$$

здесь M_k – молярная масса k -ого компонента, а v_{kj}^c – стехиометрический коэффициент k -ого компонента в j -ой химической реакции. По определению, стехиометрические коэффициенты считаются положительными, если компонент стоит в правой части уравнения реакции ($k=r+1, r+2, \dots, n$), и отрицательным, если он стоит в левой части ($k=1, 2, \dots, r$). Таким образом, законы сохранения массы при химических превращениях, описываемых данной реакцией имеют вид:

$$\sum_{k=1}^n v_{kj}^c M_k = 0, \quad (j=1, 2, \dots, R).$$

Введем вместо стехиометрических коэффициентов, используемых в химии, новые коэффициенты со свойствами [8]:

$$v_{kj} = \frac{v_{kj}^c M_k}{\sum_{k=r+1}^n v_{kj}^c M_k}, \quad (k=1, 2, \dots, n; j=1, 2, \dots, R),$$

$$\sum_{k=1}^n v_{kj} = 0. \quad (2)$$

Уравнение баланса массы для компонента k запишутся в виде:

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \text{div}(\rho_k \vec{u}_k) = \rho \sum_{j=1}^R v_{kj} w_j,$$

$$\rho \frac{dc_k}{dt} + \text{div} \vec{J}_k = \rho \sum_{j=1}^R v_{kj} w_j, \quad (3)$$

где ρ_k , $c_k = \rho_k / \rho$, $\vec{J}_k = \rho_k (\vec{u}_k - \vec{u})$, \vec{u}_k – соответственно, плотность, массовая концентрация, диффузионный поток и скорость k -ого компонента системы, причем $\sum_{k=1}^n \vec{J}_k = 0$, $\sum_{k=1}^n c_k = 1$; $\rho = \sum_{k=1}^n \rho_k$ – общая плотность системы; $\vec{u} = \sum_{k=1}^n c_k \vec{u}_k$ – скорость центра масс; w_j – скорость j -ой химической реакции на

единицу массы: $w_j = \frac{\partial \xi_j}{\partial t}$; ξ_j – степень полноты j -ой химической реакции на единицу массы; div – операция дивергенции.

Рассматриваемая n -компонентная гомогенная изотропная система в ВЧ ЭМП подчиняется следующим уравнениям состояния:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon(\omega, c_1, \dots, c_n, \rho, T) \vec{E}, \quad \vec{B} = \mu_0 \mu(\omega, c_1, \dots, c_n, \rho, T) \vec{H},$$

где \vec{D} , \vec{B} – соответственно вектора электрической и магнитной индукции; ϵ_0 , μ_0 – соответственно электрическая и магнитная постоянные; ϵ и μ – диэлектрическая и магнитная проницаемости являются комплексными величинами зависящими от частоты ВЧ ЭМП ω , массовых концентраций компонент c_k ($k=1, 2, \dots, n$), общей плотности системы ρ и температуры среды T :

$$\epsilon = \epsilon'(\omega, c_1, \dots, c_n, \rho, T) - i\epsilon''(\omega, c_1, \dots, c_n, \rho, T), \\ \mu = \mu'(\omega, c_1, \dots, c_n, \rho, T) - i\mu''(\omega, c_1, \dots, c_n, \rho, T),$$

где ϵ' , μ' и ϵ'' , μ'' – соответственно вещественные и мнимые части диэлектрической и магнитной проницаемости.

При описании термо- и гидродинамических явлений при воздействии ВЧ ЭМП на сплошные среды, необходимо иметь в виду, что такие термо- и гидродинамические величины как скорость потока сплошной среды, ее плотность, температура и т. д. меняются более медленно, чем функции \vec{E} и \vec{H} . Поэтому, термогидродинамическое состояние малого элемента среды не может измениться существенно за период ВЧ ЭМП и очевидно, целесообразно характеризовать состояние среды усредненными за период ВЧ ЭМП значениями термодинамических, гидродинамических и электродинамических величин.

Выделим некоторую малую частицу среды, рассматривая ее как свободное тело. Пусть $d\Sigma_i$, dV соответственно элементарная поверхность и элементарный объем выделенной части среды.

Внутренняя энергия выделенной частицы среды равна:

$$\int_V \rho U dV,$$

где интегрирование производится по всему объему частицы; U – внутренняя энергия единицы массы выделенной частицы среды, причем:

$$U = U(s, \frac{1}{\rho}, c_1, \dots, c_n, \frac{\vec{D}}{\rho}, \frac{\vec{B}}{\rho}),$$

где s – энтропия единицы массы выделенной частицы среды. Тогда изменение внутренней энергии единицы массы выделенной частицы запишется в виде:

$$dU = T ds - p d\frac{1}{\rho} + \sum_{k=1}^n \eta_k dc_k + \vec{E} \cdot d\frac{\vec{D}}{\rho} + \vec{H} \cdot d\frac{\vec{B}}{\rho},$$

$$T = \frac{\partial U}{\partial s}, \quad p = -\frac{\partial U}{\partial (1/\rho)}, \quad \eta_k = \frac{\partial U}{\partial c_k},$$

$$\vec{E} = \frac{\partial U}{\partial (\vec{D}/\rho)}, \quad \vec{H} = \frac{\partial U}{\partial (\vec{B}/\rho)},$$

где T – температура многокомпонентной среды; η_k – химический потенциал единицы массы k -ого компонента с учетом воздействия ВЧ ЭМП; p – давление с учетом ВЧ ЭМ воздействия. Всюду предполагается, что частные производные по одному из параметров берутся в предположении, что остальные параметры постоянны. Черта над векторами означает, что данные выражения необходимо усреднить по периоду ВЧ ЭМП.

Как показано в работе [7], для монохроматических полей вида (1), в случае комплексных диэлектрических и магнитных проницаемостей среда является поглощающей и из-за наличия диссипации внутренняя энергия определяемая последним выражением, не является полным дифференциалом, а следовательно теряет физический смысл. Однако, в случае, когда поглощение является малым, то внутренняя энергия является функцией состояния независимых переменных:

$$U = U(s, \frac{1}{\rho}, c_1, \dots, c_n, (\vec{E} \cdot \vec{E}^*), (\vec{H} \cdot \vec{H}^*)),$$

где звездочка означает операцию комплексного сопряжения.

Соотношение Гиббса, при использовании метода усреднения предложенного в работе [7], запишется в виде:

$$dU = T ds - (p - \frac{1}{2}(\epsilon_0 \epsilon'(\vec{E} \cdot \vec{E}^*) + \mu_0 \mu'(\vec{H} \cdot \vec{H}^*))) + \\ + \frac{1}{2} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} (\epsilon_0 \epsilon'(\vec{E} \cdot \vec{E}^*) + \mu_0 \mu'(\vec{H} \cdot \vec{H}^*)) d\frac{1}{\rho} + \\ + \sum_{k=1}^n (\eta_k + \frac{1}{2\rho} (\epsilon_0 \frac{\partial \epsilon'}{\partial c_k} (\vec{E} \cdot \vec{E}^*) + \mu_0 \frac{\partial \mu'}{\partial c_k} (\vec{H} \cdot \vec{H}^*))) dc_k + \\ + \frac{1}{2\rho} (\epsilon_0 (\vec{E} \cdot \vec{E}^*) \frac{\partial \epsilon'}{\partial T} + \mu_0 (\vec{H} \cdot \vec{H}^*) \frac{\partial \mu'}{\partial T}) dT + \\ + \frac{1}{4\rho} (\epsilon_0 \frac{\partial(\omega \epsilon')}{\partial \omega} d(\vec{E} \cdot \vec{E}^*) + \mu_0 \frac{\partial(\omega \mu')}{\partial \omega} d(\vec{H} \cdot \vec{H}^*)). \quad (4)$$

Данное выражение имеет фундаментальное значение, так применяя метод термодинамических потенциалов, можно получить основные термодинамические характеристики многокомпонентных систем, например, химический потенциал единицы массы k -ого компонента η_k :

$$\eta_k = \eta_{mk} - \frac{1}{4\rho} (\epsilon_0 \frac{\partial}{\partial c_k} (\epsilon' - \omega \frac{\partial \epsilon'}{\partial \omega}) (\vec{E} \cdot \vec{E}^*) + \mu_0 \frac{\partial}{\partial c_k} (\mu' - \omega \frac{\partial \mu'}{\partial \omega}) (\vec{H} \cdot \vec{H}^*)), \quad (5)$$

где η_{mk} – механическая часть химического потенциала единицы массы k -ого компонента, не зависящая от воздействия ВЧ ЭМП.

Получим уравнение для обобщенного импульса. Для этого рассмотрим некую гладкую поверхность Σ , которая фиксирована в пространстве и окружает объем V . Будем рассматривать механическую и электромагнитную системы как единый комплекс. Поле напряжений в среде, возникающее в результате совместного действия механических и электромагнитных напряжений, имеет вид:

$$\tau_{ij} = -p\delta_{ij} + \frac{1}{4} (\epsilon_0 \epsilon' (E_i E_j^* + E_j E_i^*) + \mu_0 \mu' (H_i H_j^* + H_j H_i^*)) + -\frac{1}{4} i\epsilon_0 \epsilon'' e_{ijl} E_l E_j^* - \frac{1}{4} i\mu_0 \mu'' e_{ijl} H_l H_j^* + \tau_{ij}^{(d)},$$

здесь δ_{ij} – единичный тензор; e_{ijl} – совершенный антисимметричный единичный псевдотензор Леви-Чивита; $\tau_{ij}^{(d)}$ – тензор вязких напряжений. Полная сила, действующая на вещество, охватываемое поверхностью Σ , равна $\int_{\Sigma} \tau_{ij} d\Sigma_i$. Эта сила равна сумме скоростей приращения механического и электромагнитного $\vec{G} = \frac{1}{4} (\vec{D}^* \times \vec{B} + \vec{D} \times \vec{B}^*)$ импульсов внутри выбранной поверхности и механического импульса, который уходит из этой поверхности:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V (G_j + \rho u_j) dV + \int_{\Sigma} \rho u_i u_j d\Sigma_i = \int_{\Sigma} \tau_{ij} d\Sigma_i,$$

используя теорему Гаусса и уравнение неразрывности, получим

$$\frac{\partial \vec{G}}{\partial t} + \rho \frac{d\vec{u}}{dt} = \text{div} \vec{\tau}. \quad (6)$$

Тензор напряжений содержит несимметричный член, обусловленный высокочастотным электромагнитным воздействием, что, как известно, относится к влиянию ВЧ ЭМП на «внутренний» момент количества движения. Найдем уравнение для «внутреннего» момента количества движения $\theta \vec{\omega}_0$, (где $\theta = \sum_{k=1}^n c_k \theta_k$ – макроскопическое среднее внутренних моментов инерции частиц, образующих единицу массы континуума; θ_k – момент инерции частиц k -ого компонента; $\vec{\omega}_0$ – угловая скорость внутреннего вращения), который относится

к внутреннему вращению выбранного элемента массы континуума. Для этого рассмотрим закон сохранения обобщенного полного момента количества движения. Полный момент сил, действующий на среду, охватываемую поверхностью Σ , равен:

$$\int_{\Sigma} (\vec{r} \times \vec{\tau}) \cdot \vec{n} d\Sigma + \int_{\Sigma} \vec{\bar{C}} \cdot \vec{n} d\Sigma,$$

где $\vec{\bar{C}}$ – тензор моментных напряжений; \vec{n} – нормаль к поверхности $d\Sigma$. Этот момент сил равен сумме скоростей приращения электромагнитного и механического момента внутри выбранной поверхности и механического момента импульса который уходит из этой поверхности:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V (\vec{r} \times \vec{G} + \rho((\vec{r} \times \vec{u}) + \theta \vec{\omega}_0)) dV + \int_{\Sigma} \rho \vec{u} (\vec{r} \times \vec{u}) \cdot \vec{n} d\Sigma =$$

$$= \int_{\Sigma} (\vec{r} \times \vec{\tau}) \cdot \vec{n} d\Sigma + \int_{\Sigma} \vec{\bar{C}} \cdot \vec{n} d\Sigma.$$

Используя теорему Гаусса данное соотношение преобразуется к виду:

$$\frac{\partial (\vec{r} \times \vec{G})}{\partial t} + \rho \frac{d(\vec{r} \times \vec{u})}{dt} + \rho \frac{d(\theta \vec{\omega}_0)}{dt} = \text{div}(\vec{r} \times \vec{\tau}) + \text{div} \vec{\bar{C}}. \quad (7)$$

Векторно умножим уравнение (6) на \vec{r} и вычтем полученный результат из уравнения (7). Далее используя известное векторное соотношение:

$$\vec{r} \times \text{div} \vec{P} = \text{div}(\vec{r} \times \vec{P}) + \vec{\bar{P}} - \vec{P},$$

где $\vec{\bar{P}}$ – транспонированный тензор \vec{P} , получим уравнение для «внутреннего» момента количества движения:

$$\rho \frac{d(\theta \vec{\omega}_0)}{dt} = \text{div} \vec{\bar{C}} + \vec{\tau} - \vec{\bar{\tau}}. \quad (8)$$

Рассмотрим закон сохранения энергии, для этого выделим некоторую малую частицу среды, обозначив через $d\Sigma_i$ и dV соответственно элементарную поверхность и элементарный объем выделенной частицы среды. Эта выделенная частица с течением времени будет перемещаться, и деформироваться, вследствие натяжения. Действующие на поверхности частицы будут совершать работу. Количество работы, проделанной поверхностным натяжением:

$$\frac{dR}{dt} = \int_{\Sigma} \tau_{ij} u_j d\Sigma_i = \int_V \frac{\partial \tau_{ij} u_j}{\partial x_i} dV,$$

работа моментных напряжений:

$$\int_{\Sigma} C_{ij} \omega_{0j} d\Sigma_i = \int_V \frac{\partial C_{ij} \omega_{0j}}{\partial x_i} dV$$

совместно с количеством тепла, сообщенного частице $\int_{\Sigma} \vec{J}_q \cdot \vec{n} d\Sigma$ и высокочастотной электромагнитной энергии излучения в эту частицу среды

$$\int_{\Sigma} \frac{1}{4} (\vec{E}^* \times \vec{H} + \vec{E} \times \vec{H}^*) \cdot \vec{n} d\Sigma,$$

равно скорости приращения внутренней и кинетической энергии:

$$\begin{aligned} & \int_{\Sigma} \tau_{ij} u_j d\Sigma_i + \int_{\Sigma} C_{ij} \omega_j d\Sigma_i - \\ & \int_{\Sigma} \vec{J}_q \cdot \vec{n} d\Sigma - \int_{\Sigma} \frac{1}{4} (\vec{E}^* \times \vec{H} + \vec{E} \times \vec{H}^*) \cdot \vec{n} d\Sigma = \\ & = \frac{d}{dt} \int_V (U + \frac{1}{2} u^2 + \frac{1}{2} \theta \omega_0^2) \rho dV, \end{aligned} \quad (9)$$

где \vec{J}_q – поток тепла. Далее, применяя методику работы [9] на случай ВЧ ЭМП, получим выражение для скорости совершения работы:

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dt} &= \frac{d}{dt} \int_V \frac{1}{2} \rho u^2 dV + \int_{\Sigma} \frac{1}{4} (\vec{E}^* \times \vec{H} + \vec{E} \times \vec{H}^*) \cdot \vec{n} d\Sigma + \\ &+ \int_V \rho (-p - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon' (\vec{E} \cdot \vec{E}^*) - \frac{1}{2} \mu_0 \mu' (\vec{H} \cdot \vec{H}^*)) + \\ &+ \frac{1}{2} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} (\epsilon_0 \epsilon' (\vec{E} \cdot \vec{E}^*) + \mu_0 \mu' (\vec{H} \cdot \vec{H}^*)) \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\rho} \right) + \\ &+ \frac{1}{4\rho} \epsilon_0 \frac{\partial(\omega \epsilon')}{\partial \omega} \frac{d}{dt} (\vec{E} \cdot \vec{E}^*) + \frac{1}{4\rho} \mu_0 \frac{\partial(\omega \mu')}{\partial \omega} \frac{d}{dt} (\vec{H} \cdot \vec{H}^*) + \\ &+ \frac{1}{2\rho} (\epsilon_0 (\vec{E} \cdot \vec{E}^*) \frac{\partial \epsilon'}{\partial T} + \mu_0 (\vec{H} \cdot \vec{H}^*) \frac{\partial \mu'}{\partial T}) \frac{dT}{dt} dV + \\ &+ \int_V \sum_{k=1}^n \frac{1}{2} (\epsilon_0 (\vec{E} \cdot \vec{E}^*) \frac{\partial \epsilon'}{\partial c_k} + \mu_0 (\vec{H} \cdot \vec{H}^*) \frac{\partial \mu'}{\partial c_k}) \frac{dc_k}{dt} dV + \\ &+ \int_V \frac{1}{4} i \epsilon_0 \epsilon'' (\vec{E} \times \vec{E}^*) \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{u}) dV + \\ &+ \int_V \frac{1}{4} i \mu_0 \mu'' (\vec{H} \times \vec{H}^*) \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{u}) dV + \int_V \tau_{ij}^{(d)} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} dV. \end{aligned}$$

Используя полученные выше выражения закона сохранения энергии (9), скорости совершения работы, баланса массы (3), внутренней энергии (4), для внутреннего момента импульса (8) запишем выражение баланса энтропии:

$$\begin{aligned} \rho \frac{ds}{dt} &= -\text{div} \left(\frac{1}{T} (\vec{J}_q - \sum_{k=1}^n \eta_k \vec{J}_k) \right) - \frac{1}{T^2} \vec{J}_q \vec{\nabla} T - \\ &- \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \eta_k \right) + \frac{1}{T} \sum_{j=1}^R A_j w_j + \frac{1}{T} C_{ij} \frac{\partial \omega_j}{\partial x_i} + \\ &+ \frac{1}{T} \tau_{ij}^{(ds)} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) - \frac{1}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \right) - \\ &- \frac{1}{T} \tau_{ij}^{(da)} \cdot (2\vec{\omega}_0 - \vec{\nabla} \times \vec{u}) + \frac{1}{2T} \omega \epsilon_0 \epsilon'' (\vec{E} \cdot \vec{E}^*) + \\ &+ \frac{1}{2T} \omega \mu_0 \mu'' (\vec{H} \cdot \vec{H}^*) - \frac{1}{4T} i \epsilon_0 \epsilon'' (\vec{E} \times \vec{E}^*) \cdot (2\vec{\omega}_0 - \vec{\nabla} \times \vec{u}) - \\ &- \frac{1}{4T} i \mu_0 \mu'' (\vec{H} \times \vec{H}^*) \cdot (2\vec{\omega}_0 - \vec{\nabla} \times \vec{u}), \end{aligned}$$

где $\vec{\nabla}$ – оператор Набла; $\vec{\nabla} T$, $\vec{\nabla} \times \vec{u}$ – соответственно операции градиента T и ротора \vec{u} ;

$A_j = -\sum_{k=1}^n v_{kj} \phi_k$ – химическое сродство на единицу объема j -ой химической реакции; $\phi_k = \rho \eta_k$ – химический потенциал k -ого компонента на единицу объема; η_k – химический потенциал единицы массы k -ого компонента определяется выражением (5); $\tau_{ij}^{(ds)}$, $\tau_{ij}^{(da)}$ – соответственно симметричная и антисимметричная части тензора вязких напряжений;

$\vec{J}_s = \frac{1}{T} (\vec{J}_q - \sum_{k=1}^n \eta_k \vec{J}_k)$ – поток энтропии; σ_s – производство энтропии:

$$\begin{aligned} \sigma_s &= -\frac{1}{T^2} \vec{J}_q \vec{\nabla} T - \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \eta_k \right) + \frac{1}{T} \sum_{j=1}^R A_j w_j + \\ &+ \frac{1}{T} C_{ij} \frac{\partial \omega_j}{\partial x_i} + \frac{1}{T} \tau_{ij}^{(ds)} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) - \frac{1}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \right) - \\ &- \frac{1}{T} \tau_{ij}^{(da)} (2\vec{\omega}_0 - \vec{\nabla} \times \vec{u}) + \frac{1}{2T} \omega \epsilon_0 \epsilon'' (\vec{E} \cdot \vec{E}^*) + \\ &+ \frac{1}{2T} \omega \mu_0 \mu'' (\vec{H} \cdot \vec{H}^*) - \frac{1}{4T} i \epsilon_0 \epsilon'' (\vec{E} \times \vec{E}^*) \cdot (2\vec{\omega}_0 - \vec{\nabla} \times \vec{u}) - \\ &- \frac{1}{4T} i \mu_0 \mu'' (\vec{H} \times \vec{H}^*) \cdot (2\vec{\omega}_0 - \vec{\nabla} \times \vec{u}). \end{aligned}$$

Рассмотрим процессы обусловленные термодинамическими силами:

$$\vec{X}_i = -\vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \eta_i \right), \quad \vec{X}_q = -\frac{1}{T^2} \vec{\nabla} T, \quad \frac{1}{T} A_j = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^n v_{kj} \phi_k.$$

Согласно линейным кинематическим конструктивным уравнениям и принципа Кюри в случае изотропной среды для потоков диффузии, тепла и скоростей химических реакций имеем:

$$\begin{aligned} \vec{J}_k &= \sum_{k=1}^n L_{ki} \vec{X}_i + L_{kq} \vec{X}_q, \quad \vec{J}_q = L_{qq} \vec{X}_q + \sum_{i=1}^n L_{qi} \vec{X}_i, \\ w_j &= \sum_{r=1}^R L_{jr}^{ch} \frac{1}{T} A_j. \end{aligned}$$

Для разрешения полученной системы уравнений добавим к данным выражениям соотношения взаимности Онзагера: $L_{ik} = L_{ki}$, $L_{qi} = L_{iq}$, $L_{jr}^{ch} = L_{rj}^{ch}$

и выражения $\sum_{k=1}^n \vec{J}_k = 0$, $\sum_{k=1}^n c_k = 1$ из которых следует, что из n диффузионных потоков только $n-1$ поток являются линейно независимыми, поэтому, чтобы сохранить свойства вышеприведенных коэффициентов, необходимо произвести перенормировку термодинамических сил и записать их в виде:

$$\vec{X}_i = -\vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} (\eta_i - \eta_n) \right), \quad \vec{X}_q = -\frac{1}{T^2} \vec{\nabla} T,$$

$$\frac{1}{T} A_j = -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^n v_{kj} \phi_k.$$

Таким образом, подставим полученные с учетом перенормировки термодинамические силы в линейно конструктивные уравнения и запишем их в полном виде:

$$\begin{aligned} \bar{J}_k = & \sum_{i=1}^n L_{ki} \left(\frac{1}{T^2} ((h_i - h_n) - u_k^*) \bar{V} T - \right. \\ & - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^n \frac{\partial(\eta_i - \eta_n)}{\partial c_j} \bar{V} c_j - \frac{1}{T} \frac{\partial(\eta_i - \eta_n)}{\partial p} \bar{V} p + \\ & + \frac{1}{T} \rho^2 \frac{\partial(\eta_i - \eta_n)}{\partial \rho^{-1}} \bar{V} \rho^{-1} - \frac{1}{T} \frac{\partial(\eta_i - \eta_n)}{\partial(\bar{E} \cdot \bar{E}^*)} \bar{V} (\bar{E} \cdot \bar{E}^*) - \\ & \left. - \frac{1}{T} \frac{\partial(\eta_i - \eta_n)}{\partial(\bar{H} \cdot \bar{H}^*)} \bar{V} (\bar{H} \cdot \bar{H}^*) \right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{J}_q = & -(L_{qj} - \sum_{i=1}^n L_{qi} (h_i - h_n)) \frac{1}{T^2} \bar{V} T - \\ & - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n L_{ki} u_i^* \left(\sum_{j=1}^n \frac{\partial(\eta_i - \eta_n)}{\partial c_j} \bar{V} c_j + \right. \\ & + \frac{1}{T} \frac{\partial(\eta_i - \eta_n)}{\partial p} \bar{V} p - \frac{1}{T} \rho^2 \frac{\partial(\eta_i - \eta_n)}{\partial \rho^{-1}} \bar{V} \rho^{-1} + \\ & \left. + \frac{1}{T} \frac{\partial(\eta_i - \eta_n)}{\partial(\bar{E} \cdot \bar{E}^*)} \bar{V} (\bar{E} \cdot \bar{E}^*) + \frac{1}{T} \frac{\partial(\eta_i - \eta_n)}{\partial(\bar{H} \cdot \bar{H}^*)} \bar{V} (\bar{H} \cdot \bar{H}^*) \right), \end{aligned}$$

$$w_j = \sum_{r=1}^R L_{jr}^{ch} \frac{1}{T} (A_{jm} + \frac{1}{4} \sum_{k=1}^n v_{kj} (\epsilon_0 (\bar{E} \cdot \bar{E}^*) \frac{\partial}{\partial c_k} (\epsilon' - \omega \frac{\partial \epsilon'}{\partial \omega}) + \mu_0 (\bar{H} \cdot \bar{H}^*) \frac{\partial}{\partial c_k} (\mu' - \omega \frac{\partial \mu'}{\partial \omega}))),$$

где $h_i = \eta_i - T \frac{\partial \eta_i}{\partial T}$ – энтальпия компонента i ;

$u_k^* = \frac{L_{kq}}{L_{ki}}$; $h_i - u_k^*$ – энергия переноса массы; η_k – химический потенциал единицы массы k -ого компонента (5); A_{jm} – механическая часть химического средства на единицу объема j -ой химической реакции.

В заключение рассмотрим, как ВЧ ЭМП влияет на константу химического равновесия. Рассмотрим случай, когда на многокомпонентную среду, где происходит только одна химическая реакция, воздействует однородное ВЧ ЭМП со свойствами:

$$\frac{1}{2} (\bar{E} \cdot \bar{E}^*) = \frac{1}{2} E_0^2, \quad \frac{1}{2} (\bar{H} \cdot \bar{H}^*) = \frac{1}{2} H_0^2.$$

Так же воспользуемся известным выражением [10] для механической части мольного химического потенциала идеальной смеси:

$$\zeta_{mk} = \zeta_{mk}^*(p, T) + RT \ln N_k,$$

где ζ_{mk} – мольный химический потенциал k -ого компонента; R – газовая постоянная; T – температура; N_k – мольные доли компонентов: $N_k = n_k / n$, n_k – число молей компонента k :

$n_k = m_k / M_k$, m_k – масса компонента k , M_k – молярная масса компонента k ; n – общее число молей

компонентов: $n = \sum_{k=1}^n n_k$. Используя механическую часть мольного химического потенциала, запишем выражение для химического потенциала k -ого компонента на единицу объема:

$$\begin{aligned} \phi_k = & \frac{\rho}{M_k} (\zeta_{mk}^*(p, T) + RT \ln N_k) - \\ & - \frac{1}{4} (\epsilon_0 \frac{\partial}{\partial c_k} (\epsilon' - \omega \frac{\partial \epsilon'}{\partial \omega}) E_0^2 + \mu_0 \frac{\partial}{\partial c_k} (\mu' - \omega \frac{\partial \mu'}{\partial \omega}) H_0^2). \end{aligned}$$

Тогда выражение для химического средства запишется в виде:

$$\begin{aligned} A = & - \sum_{k=1}^n v_k \phi_k = \\ & - \rho RT \left(\sum_{k=1}^n \frac{v_k}{RT M_k} \zeta_{mk}^*(p, T) + \sum_{k=1}^n \frac{v_k}{M_k} \ln N_k + \right. \\ & \left. + \frac{1}{4 \rho RT} \left(\sum_{k=1}^n v_k (\epsilon_0 \frac{\partial}{\partial c_k} (\epsilon' - \omega \frac{\partial \epsilon'}{\partial \omega}) E_0^2 + \mu_0 \frac{\partial}{\partial c_k} (\mu' - \omega \frac{\partial \mu'}{\partial \omega}) H_0^2) \right) \right). \end{aligned}$$

Введем обозначения:

$$\ln K_m = - \sum_{k=1}^n \frac{v_k}{RT M_k} \zeta_{mk}^*(p, T),$$

$$\begin{aligned} \ln K^{em} = & \frac{1}{4 \rho RT} \left(\sum_{k=1}^n v_k (\epsilon_0 \frac{\partial}{\partial c_k} (\epsilon' - \omega \frac{\partial \epsilon'}{\partial \omega}) E_0^2 + \right. \\ & \left. + \mu_0 \frac{\partial}{\partial c_k} (\mu' - \omega \frac{\partial \mu'}{\partial \omega}) H_0^2) \right), \end{aligned}$$

где K_m и K^{em} – соответственно механическая часть, не зависящая от ВЧ ЭМП и часть константы химического равновесия обусловленная ВЧ ЭМ воздействием.

С учетом введенных обозначений:

$$A = \rho RT \ln \frac{K}{\prod_{k=1}^n N_k^{(v_k/M_k)}},$$

где K определяется выражением: $K = K_m K^{em}$.

В состоянии истинного химического равновесия химическое средство равно нулю:

$A(\xi_0) = 0$ и, таким образом, при равновесии:

$$\begin{aligned} & \prod_{k=1}^n N_k^{(v_k/M_k)} = \\ & = K_m \exp \left(\frac{1}{4 \rho RT} \left(\sum_{k=1}^n v_k (\epsilon_0 \frac{\partial}{\partial c_k} (\epsilon' - \omega \frac{\partial \epsilon'}{\partial \omega}) \Big|_{\xi=\xi_0} E_0^2 + \right. \right. \\ & \left. \left. + \mu_0 \frac{\partial}{\partial c_k} (\mu' - \omega \frac{\partial \mu'}{\partial \omega}) \Big|_{\xi=\xi_0} H_0^2) \right) \right). \end{aligned} \quad (10)$$

Выражение (10) является аналогом известного закона действующих масс Гульдберга и Вааге обобщенного на случай ВЧ ЭМ воздействия. Действительно, переходя от введенных в работе коэффициентов v_k к обычным стехиометрическим коэффициентам v_k^c , преобразуем выражение (10) к общепринятой форме записи закона действующих масс

$$= K_m^* \exp \left(\frac{1}{4\rho RT} \left(\sum_{k=1}^n v_k^c M_k (\epsilon_0 \frac{\partial}{\partial c_k} (\epsilon' - \omega \frac{\partial \epsilon'}{\partial \omega}) \Big|_{\xi=\xi_0} E_0^2 + \mu_0 \frac{\partial}{\partial c_k} (\mu' - \omega \frac{\partial \mu'}{\partial \omega}) \Big|_{\xi=\xi_0} H_0^2 \right) \right),$$

где $K_m^* = K_m^{v_{r+1}^c M_{r+1}} \cdot K_m^{v_{r+2}^c M_{r+2}} \cdot \dots \cdot K_m^{v_n^c M_n}$, а v_k^c – обычные стехиометрические коэффициенты. Оценим влияние ВЧ ЭМП на константу химического равновесия газофазных реакций. Обычно для газов явление дисперсии начинает проявлять себя в оптическом и ультрафиолетовом диапазонах частот электромагнитных волн и, таким образом, частоты ВЧ

ЭМП попадают в область прозрачности, то есть $\epsilon'' = 0, \frac{\partial \epsilon'}{\partial \omega} = 0$ и для диэлектрической проницаемости смеси газов справедлива формула [11]:

$$\epsilon' = 1 + \sum_{k=1}^n \rho_k \frac{N_A}{M_k} \left(\beta_k + \frac{1}{3} \frac{p_k^2}{\kappa T \epsilon_0} \right) = 1 + \rho \sum_{k=1}^n \frac{c_k N_A}{M_k} \left(\beta_k + \frac{1}{3} \frac{p_k^2}{\kappa T \epsilon_0} \right),$$

где β_k – поляризация k-ого компонента; p_k – дипольный момент молекул газа k-ого компонента; κ – постоянная Больцмана; N_A – постоянная Авогадро.

Оценки показывают, что для газовых смесей, при нормальных условиях

$$T \approx 300\text{K}, \left(\beta_k + \frac{1}{3} \frac{p_k^2}{\kappa T \epsilon_0} \right) \approx 10^{-28} - 10^{-29} \text{ м}^3$$

воздействие ВЧ ЭМП на константу химического равновесия начнет заметно проявляться при действующих значениях:

$$E_d = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \approx (10^8 - 10^9) \frac{\text{В}}{\text{м}}.$$

Список использованной литературы:

1. Нигматулин Р.И., Саяхов Ф.Л., Ковалева Л.А. Перекрестные явления переноса в дисперсных системах, взаимодействующих с высокочастотным электромагнитным полем. Доклады академии наук, 2001, том 377, №3, с.1-4.
2. Седов Л.И. Механика сплошной среды. т. 1, М.: Наука, 1973, 536 с.
3. Гогосов В.В., Налетова В.А., Шапошникова Г.А. // ПММ., 1979, Т.43, С.489-499.
4. Гуров К.П. Феноменологическая термодинамика необратимых процессов. М.: Наука, 1978.
5. Саяхов Ф.Л., Ковалева Л.А., Галимбеков А.Д. Воздействие высокочастотного электромагнитного поля на многокомпонентные системы. Магнитная гидродинамика, Рига, 1997, Т.33, №3, – С.356-364.
6. Саяхов Ф.Л., Ковалева Л.А., Насыров Н. М, Галимбеков А.Д. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на перекрестные эффекты переноса многокомпонентных систем. Магнитная гидродинамика.-Рига, 1998., Т.36, №2. – С. 148-157.
7. Ландау Л.Д. и Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982, 620 с.
8. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1974, С. 61...62.
9. Боа-Те-Чу. Термодинамика электропроводных движущихся сред. Сб. Плазма в магнитном поле и прямое преобразование тепловой энергии в электрическую. М.: Госатомиздат, 1962, с. 62-83.
10. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, 510 с.
11. Тамм И.Е. Основы теории электричества: Учебное пособие для вузов.-10-е изд., испр. –М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989.– 504 с.