



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská



Odhad okrajových podmínek pro směsi pomocí principu maxima entropie

Maximum entropy principle estimate of boundary conditions in mixtures

Diplomová práce

Autor: **Bc. Barbora Votinská**
Vedoucí práce: **prof. Ing. Václav Klika, Ph.D.**
Akademický rok: 2023/2024

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Votinská** Jméno: **Barbora** Osobní číslo: **468806**
Fakulta/ústav: **Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská**
Zadávací katedra/ústav: **Katedra matematiky**
Studijní program: **Aplikace přírodních věd**
Studijní obor: **Matematické inženýrství**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Odhad okrajových podmínek pro směsi pomocí principu maxima entropie

Název diplomové práce anglicky:

Maximum entropy principle estimate of boundary conditions in mixtures

Pokyny pro vypracování:

1. shrňte princip maxima entropie v rámci víceškálové termodynamiky
2. shrňte aplikaci Max Ent přístupu pro odhad okrajových podmínek ve směsích
3. užití metody na konkrétních případech: na směsi ideálních plynů a i v jiném složitějším případě (např. van der Waalsových plynech)
4. srovnajte výsledky navzájem a též se známými pozorováními (Daltonův zákon)

Seznam doporučené literatury:

- [1] H. Callen, Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics. John Wiley & Sons, 2006.
- [2] S. De Groot, and P. Mazur. Non-equilibrium Thermodynamics. Courier Corporation, 2013
- [3] M. Gurtin, F. Eliot, and A. Lallit. The Mechanics and Thermodynamics of Continua. Cambridge University Press, 2010.
- [4] M. Pavelka, V. Klika, and M. Grmela. Multiscale Thermo-Dynamics: Introduction to GENERIC. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2018.
- [5] M. Grmela, V. Klika, and M. Pavelka. Reductions and extensions in mesoscopic dynamics. Physical Review E 92, no. 3, 2015, 032111.
- [6] V. Klika, M. Pavelka, P. Vágner, and M. Grmela. Dynamic maximum entropy reduction. Entropy 21, no. 7, 2019, 715.
- [7] F. Maršík. Termodynamika kontinua. Academia, 1999.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:


prof. Ing. Václav Klika, Ph.D. katedra matematiky FJFI

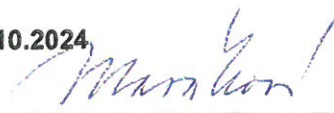
Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: **31.10.2023**

Termín odevzdání diplomové práce: **10.05.2024**

Platnost zadání diplomové práce: **31.10.2024**


prof. Ing. Václav Klika, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce


prof. Ing. Zuzana Masáková, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry


doc. Ing. Václav Čuba, Ph.D.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomantka bere na vědomí, že je povinna vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

9.11.2023
Datum převzetí zadání

W.A.
Podpis studentky



PROHLÁŠENÍ

Já, níže podepsaná

Jméno a příjmení studenta: Bc. Barbora Votinská
Osobní číslo: 468806
Studijní program: Aplikace přírodních věd
Studijní obor: Matematické inženýrství

prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem:

Odhad okrajových podmínek pro směsi pomocí principu maxima entropie

vypracovala samostatně a uvedla veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Praze dne 10.5.2024

.....


podpis

Poděkování:

Chtěla bych zde především velmi poděkovat svému školiteli prof. Ing. Václavu Klikovi, Ph.D. za trpělivost, ochotu, vstřícnost a pomoc nejen při vedení mé diplomové práce, ale během celého mého studia. Děkuji také Káťe a Filipovi, že je mám.

Název práce:

Odhad okrajových podmínek pro směsi pomocí principu maxima entropie

Autor: Bc. Barbora Votinská

Studijní program: Matematické inženýrství

Druh práce: Diplomová práce

Vedoucí práce: prof. Ing. Václav Klika, Ph.D., katedra matematiky, FJFI ČVUT

Abstrakt: Teorie směsí je účinným nástrojem pro modelování různých systémů směsí, ale stále má otevřený problém v podobě obecného odvození okrajových podmínek. Naopak modely uvažující směs jako jedno kontinuum mají okrajové podmínky dobře definované, ale bez ohledu na zvolenou složitost nemožnou popsat jevy plynoucí z interakcí jednotlivých složek směsi. Cílem práce je propojení těchto dvou přístupů a odvození možného tvaru okrajových podmínek pro směsi. Po seznámení se základními principy popisu směsí představíme novou metodu odhadu okrajových podmínek založenou na principu maxima entropie. Aplikujeme tuto metodu na různé příklady směsí (konkrétně na směs ideálních plynů a směs van der Waalových plynů) a výsledky porovnáme s jinými návrhy hledaných vztahů.

Klíčová slova: ideální plyn, okrajové podmínky, princip maxima entropie, teorie směsí, van der Waalsův plyn

Title:

Maximum entropy principle estimate of boundary conditions in mixtures

Author: Bc. Barbora Votinská

Abstract: Mixture theory is an effective tool for modelling various mixture systems, but it still has an open problem of deriving general boundary conditions. In contrast, models considering the mixture as a single continuum have well-defined boundary conditions, but regardless of the chosen complexity, they cannot describe the phenomena arising from the interactions of the individual components of the mixture. The aim of this thesis is to connect these two approaches and derive a possible form of boundary conditions for mixtures. After introducing the basic principles of mixture description, we will present a new method for estimating boundary conditions based on the maximum entropy principle. We will apply this method to several examples of mixtures (namely, a mixture of ideal gases and a mixture of van der Waals gases) and compare the results with other suggestions of the sought relations.

Key words: boundary conditions, ideal gas, maximum entropy principle, mixture theory, van der Waals gas

Obsah

Úvod	8
1 Základní koncepty teorie směsí	9
1.1 Základní veličiny mechaniky kontinua	9
1.2 Teorie směsí	11
2 Principy popisu termodynamiky směsí	15
2.1 Rovnovážná a nerovnovážná termodynamika	15
2.2 Víceškálová termodynamika	19
3 Využití principu maxima entropie k odhadu okrajových podmínek	21
3.1 Základní myšlenka	21
3.2 Detailní popis metody	22
4 Odhad okrajových podmínek pro konkrétní případy	24
4.1 Směs ideálních plynů	24
4.2 Okrajové podmínky	27
4.3 Směs van der Waalových plynů	31
4.4 Porovnání výsledků	34
Závěr	38

Úvod

K popisu vícesložkového fyzikálního systému lze přistupovat různými metodami. Modely jednoho kontinua snižují složitost systému tím, že zanedbávají jeho mikroskopické vlastnosti, a uvažují tak homogenní materiál. Díky své jednoduchosti jsou snadno využitelné v praxi, ale mají i silný teoretický základ, včetně dobře definovaných okrajových podmínek. Nicméně bez ohledu na zvolenou složitost modelu, nemohou tyto modely popsat důležité jevy plynoucí právě z interakcí mezi složkami systému.

Naopak vícefázové modely a modely využívající teorie směsí umožňují podrobný popis jednotlivých složek i jejich vzájemných interakcí, a jsou tak velmi účinné při popisu reálného světa, i když jejich aplikace v praxi může být výpočetně složitější. V teorii směsí však stále přetrvává otevřený problém obecného odvození okrajových podmínek (viz [20], [21], [14], [22], [23]).

Pokud jsou okrajové podmínky v daném konkrétním případě známy, většinou je to ve formě vztahů mezi celkovými veličinami dané směsi, nikoliv veličinami jednotlivých složek. Otázkou pak je, jak tyto celkové podmínky rozdělit právě mezi jednotlivé složky směsi.

Cílem této práce je představit a vyzkoušet metodu, která by tyto okrajové podmínky pro jednotlivé složky odhadovala. K takovému odhadu budeme využívat termodynamického principu maxima entropie, který umožňuje propojit různé úrovně popisu. Jeho vhodnou aplikací můžeme získat nejpravděpodobnější odhad parciálních veličin založený na znalosti celkových veličin směsi a takto získaný odhad pak využít k formulaci okrajových podmínek pro jednotlivé složky.

Co se týče členění práce, v první kapitole si představíme směsi z pohledu mechaniky, včetně bilančních zákonů, zákonů zachování a skokových a okrajových podmínek. Druhá kapitola je věnována termodynamice směsí, konkrétně základům rovnovážné a nerovnovážné termodynamiky a dále využití principu maxima entropie ve víceškálové termodynamice. Třetí kapitola pak poskytuje návod, jak zmíněný princip využít při výpočtu odhadu okrajových podmínek ve směsích.

Aplikace navrhované metody na konkrétní případy směsí je provedena ve čtvrté kapitole, a to jak analytickým výpočtem (pro směs dvou ideálních plynů), tak numericky (pro směs dvou van der Waalsových plynů). Výsledky jsou následně porovnány nejen mezi sebou, ale i s dalšími návrhy hledaných vztahů.

Kapitola 1

Základní koncepty teorie směsí

Pod pojmem směs chápeme látku, který vzniká kombinací více jednodušších složek, které si zachovávají své chemické vlastnosti. Tyto komponenty se vzájemně kombinují prostřednictvím fyzikálních procesů, aniž by docházelo k chemickým reakcím, čímž vytvářejí systém, jenž lze popsat pomocí konceptů mechaniky kontinua.

Vzhledem k tomu, že mechanika kontinua popisuje materiály jako spojité distribuce hmoty, ačkoliv se na mikroskopické úrovni skládají z atomů a molekul, využívá (viz [15]) k popisu tzv. reprezentativní elementární objem (zkráceně REV či RVE z angl. representative volume element). Jde o objem, který je dostatečně velký na to, aby obsahoval reprezentativní vzorek materiálu, a zároveň dostatečně malý vzhledem k celkovým rozměrům popisovaného tělesa. V rámci REV tedy předpokládáme, že daný materiál má jednotné vlastnosti, což nám v něm umožňuje aplikovat makroskopické zákony.

Předpoklad lokální rovnováhy pak říká ([6]), že každý REV je v každém okamžiku v termodynamické rovnováze, i když se systém jako celek může nacházet mimo termodynamickou rovnováhu. Tato vlastnost tak umožňuje v každém takovém objemu definovat makroskopické veličiny. Dále také předpokládáme, že můžeme sledovat vývoj každého REV v čase, tedy jeho transformace z referenční konfigurace (počáteční stav systému) až do aktuální konfigurace (stav systému v daném čase).

Pro směsi pak navíc využíváme předpokladu, že pro každou složku směsi existuje její vlastní REV, který nezávisle reaguje na vnější podmínky, ale zároveň interaguje i s reprezentativními objemy ostatních složek.

Všechny tyto zmíněné předpoklady tak umožňují realisticky modelovat chování různých materiálů v různých podmínkách.

1.1 Základní veličiny mechaniky kontinua

Pro úplnost nejprve definujme jednotlivé veličiny využívané k popisu kontinua. V definicích vycházíme z [1], [7] a [2].

Definice 1. Označme R_t libovolnou oblast v prostoru v čase t . Potom **hmotnost** materiálu ležícího v této oblasti definujme jako

$$m(R_t) = \int_{R_t} \rho \, dV,$$

kde ρ je (hmotnostní) hustota daného materiálu.

Definice 2. Při stejném značení definujeme **hybnost** materiálu jako

$$\mathbf{P}(R_t) = \int_{R_t} \rho \mathbf{v} dV = \int_{R_t} \mathbf{u} dV,$$

kde \mathbf{v} značí rychlost a \mathbf{u} hustotu hybnosti.

Moment hybnosti je pro polohový vektor \mathbf{r} (vůči zvolenému referenčnímu bodu) dán ve tvaru

$$\mathbf{L}(R_t) = \int_{R_t} \mathbf{r} \times \rho \mathbf{v} dV = \int_{R_t} \mathbf{r} \times \mathbf{u} dV.$$

Definice 3. **Kinetická energie** materiálu ležícího v oblasti R_t je definována jako

$$K(R_t) = \int_{R_t} \frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} dV.$$

Vnitřní energii materiálu ležícího v oblasti R_t definujeme jako

$$U(R_t) = \int_{R_t} \rho \varepsilon dV,$$

kde ε je specifická vnitřní energie (tedy vnitřní energie na jednotku hmotnosti), to jest, $\rho \varepsilon$ je hustota vnitřní energie.

Celková energie systému je pak rovna součtu kinetické a vnitřní energie (potenciální energii pro jednoduchost neuvažujeme), tedy

$$E(R_t) = K(R_t) + U(R_t) = \int_{R_t} \rho \left(\frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \varepsilon \right) dV = \int_{R_t} e dV,$$

kde e označuje hustotu celkové energie.

Definice 4. Podle Cauchyho zákona napětí (více například v [4]) existuje **tenzor napětí** $\boldsymbol{\sigma}$ spojený s vektorem napětí $\mathbf{t}_{(\mathbf{n})}$ a jednotkovým normálovým vektorem \mathbf{n} vztahem

$$\mathbf{t}_{(\mathbf{n})} = \boldsymbol{\sigma}^T \cdot \mathbf{n}.$$

Cauchyho tenzor napětí představuje rozložení a tok vnitřních sil uvnitř materiálu, každá jeho složka reprezentuje napětí působící na určitou rovinu ve směru určité osy. Normálová (kolmá) složka vektoru napětí, $\sigma_{(\mathbf{n})} = \mathbf{t}_{(\mathbf{n})} \cdot \mathbf{n} = \mathbf{n} \cdot (\boldsymbol{\sigma} \mathbf{n})$, se nazývá normálové napětí, tečná složka vektoru napětí, $\tau_{(\mathbf{n})} = \left(|\mathbf{t}_{(\mathbf{n})}|^2 - \sigma_{(\mathbf{n})}^2 \right)^{1/2}$, se nazývá smykové napětí.

1.2 Teorie směsí

S využitím právě definovaných veličin tak můžeme představit základní principy, které pro směsi platí.

1.2.1 Bilance a zákony zachování

V případě směsí uvažujeme jak zákony bilance platící pro jednotlivé složky směsi, tak zákony zachování celkových veličin směsi. Zatímco bilance mohou zahrnovat i členy popisující produkci dané veličiny (odrážející různé interakce mezi složkami), zákony zachování zdrojové členy neobsahují. Shrňme nyní výsledný tvar všech těchto zákonů pro hmotnost, hybnost, moment hybnosti a energii - podrobné odvození lze zhlédnout v [3].

Dolním (výjimečně i horním) indexem i budeme označovat veličiny příslušící i -té složce (fázi) směsi.

Bilance a zákon zachování hmotnosti

Mějme pevný objem R_t , pak bilance hmotnosti pro i -tou složku směsi je

$$\frac{d}{dt} \int_{R_t} \rho_i dV = - \int_{\partial R_t} \rho_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n} dS + \int_{R_t} c_i dV, \quad (1.1)$$

kde c_i je zdroj hmotnosti i -té složky, který označuje množství hmotnosti na jednotku objemu dodané dané složce ostatními složkami.

Dále dostáváme zákon zachování celkové hmotnosti směsi ve tvaru

$$\frac{d}{dt} \int_{R_t} \rho dV = - \int_{\partial R_t} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS, \quad (1.2)$$

kde \mathbf{v} je barycentrická rychlost směsi a ostatní značení zachováváme. Když označíme počet složek směsi jako N , z rovnic (1.1) a (1.2) lze získat podmínku pro veličiny c_i :

$$\sum_{i=1}^N \int_{R_t} c_i dV = 0,$$

tedy podmínku říkající, že zákon zachování celkové hmotnosti pro směs je ekvivalentní nulové celkové produkci hmotnosti v daném objemu.

Bilance a zákon zachování hybnosti

Bilance hybnosti pro i -tou složku směsi v pevném objemu R_t je

$$\frac{d}{dt} \int_{R_t} \rho_i \mathbf{v}_i dV = - \int_{\partial R_t} \rho_i \mathbf{v}_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n}) dS + \int_{\partial R_t} \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \mathbf{n} dS + \int_{R_t} (\rho_i \mathbf{b}_i + \boldsymbol{\pi}_i + c_i \mathbf{v}_i) dV, \quad (1.3)$$

kde $\boldsymbol{\pi}_i$ označuje zdroj hybnosti, \mathbf{b}_i vnější objemové síly a integrál $\int_{R_t} (\boldsymbol{\pi}_i + c_i \mathbf{v}_i) dV$ reprezentuje zdroj hybnosti a lokální síly působící na i -tou složku vlivem interakcí s ostatními složkami v objemu R_t .

Pro zapsání zákona pro směs jako celek nejprve zadefinujme hustotu vnějších sil směsi

$$\mathbf{b} = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^N \rho_i \mathbf{b}_i \quad (1.4)$$

a tenzor napětí pro směs

$$\boldsymbol{\sigma} = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\sigma}_i - \sum_{i=1}^N \rho_i \mathbf{w}_i \otimes \mathbf{w}_i, \quad (1.5)$$

kde $\mathbf{w}_i = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}$ značí rychlost difúze i -té složky, která popisuje relativní pohyb i -té složky vůči průměrnému pohybu směsi danému barycentrickou rychlostí. Celkový tenzor napětí směsi se tedy skládá ze součtu Cauchyho tenzorů napětí jednotlivých složek a napětí $\sum_{i=1}^N \rho_i \mathbf{w}_i \otimes \mathbf{w}_i$ vznikajícího vlivem kinetických interakcí mezi složkami.

Zákon zachování celkové hybnosti pro směs pak tedy lze zapsat ve tvaru

$$\frac{d}{dt} \int_{R_t} \rho \mathbf{v} dV = - \int_{\partial R_t} \rho \mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) dS + \int_{\partial R_t} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} dS + \int_{R_t} \rho \mathbf{b} dV. \quad (1.6)$$

Z rovnic (1.3) a (1.6) v tomto případě získáváme podmínku

$$\sum_{i=1}^N \int_{R_t} (\boldsymbol{\pi}_i + c_i \mathbf{v}_i) dV = 0, \quad (1.7)$$

neboli zákon zachování celkové hybnosti ve formě nulového celkového zdroje hybnosti, tedy celková hybnost systému je konstantní bez ohledu na vnitřní změny a přenosy hybnosti v rámci směsi.

Bilance a zákon zachování momentu hybnosti

Pro i -tou složku směsi dostáváme v pevném objemu R_t bilanci momentu hybnosti ve tvaru

$$\frac{d}{dt} \int_{R_t} \mathbf{r} \times \rho_i \mathbf{v}_i dV = - \int_{\partial R_t} \mathbf{r} \times \rho_i \mathbf{v}_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n}) dS + \int_{\partial R_t} \mathbf{r} \times \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \mathbf{n} dS + \int_{R_t} [\mathbf{r} \times (\rho_i \mathbf{b}_i + \boldsymbol{\pi}_i + c_i \mathbf{v}_i) + \mathbf{m}_i] dV, \quad (1.8)$$

kde \mathbf{m}_i je zdroj momentu hybnosti a značení ostatních veličin zachováváme. Integrál $\int_{R_t} [\mathbf{r} \times (\boldsymbol{\pi}_i + c_i \mathbf{v}_i) + \mathbf{m}_i] dV$ v tomto případě, obdobně jako u bilance hybnosti, představuje změnu momentu hybnosti způsobenou interakcemi i -té složky směsi s ostatními složkami v objemu R_t .

S využitím vztahů (1.4) a (1.5) zapíšeme zákon zachování celkového momentu hybnosti ve tvaru

$$\frac{d}{dt} \int_{R_t} \mathbf{r} \times \rho \mathbf{v} dV = - \int_{\partial R_t} \mathbf{r} \times \rho \mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) dS + \int_{\partial R_t} \mathbf{r} \times \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} dS + \int_{R_t} \mathbf{r} \times \rho \mathbf{b} dV. \quad (1.9)$$

Kombinací rovnic (1.8) a (1.9) s podmínkou nulovosti celkového zdroje hybnosti (1.7) tak získáváme

$$\sum_{i=1}^N \int_{R_t} \mathbf{m}_i dV = 0,$$

tedy nulový celkový zdroj momentu hybnosti.

Dále lze odvodit (podrobněji viz [3]), že, aby platil zákon zachování celkového momentu hybnosti, tenzor celkového napětí musí být symetrický, neboli $\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}^T$.

Bilance a zákon zachování energie

Obdobně jako v předchozích případech, začneme zapsáním bilance energie pro i -tou složku směsi v pevném objemu R_t , neboli

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{R_t} \rho_i \left(\varepsilon_i + \frac{1}{2} \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \right) dV = & - \int_{\partial R_t} \rho_i \left(\varepsilon_i + \frac{1}{2} \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \right) \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n} dS + \int_{\partial R_t} \left(\boldsymbol{\sigma}_i^T \cdot \mathbf{v}_i - \mathbf{q}_i \right) \cdot \mathbf{n} dS + \\ & + \int_{R_t} \left[\rho_i r_i + \rho_i \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{v}_i + \hat{\varepsilon}_i + \mathbf{v}_i \cdot \boldsymbol{\pi}_i + c_i \left(\varepsilon_i + \frac{1}{2} \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \right) \right] dV. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Zde $\hat{\varepsilon}_i$ značí zdroj energie, \mathbf{q}_i označuje tepelný tok, r_i představuje ostatní vnější energetické vlivy a značení ostatních veličin zachováváme.

Dále definujeme potřebné veličiny pro směs jako celek, konkrétně vnější energetické vlivy

$$r = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^N \rho_i r_i,$$

specifickou vnitřní energii

$$\varepsilon = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^N \rho_i \varepsilon_i + \frac{1}{2\rho} \sum_{i=1}^N \rho_i \mathbf{w}_i \cdot \mathbf{w}_i$$

a celkový tepelný tok

$$\mathbf{q} = \sum_{i=1}^N \left(\mathbf{q}_i - \boldsymbol{\sigma}_i^T \cdot \mathbf{w}_i + \rho_i \varepsilon_i \mathbf{w}_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \rho_i (\mathbf{w}_i \cdot \mathbf{w}_i) \mathbf{w}_i.$$

S využitím tohoto značení zapíšeme zákon zachování celkové energie směsi ve tvaru

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{R_t} \rho \left(\varepsilon + \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \right) dV = & - \int_{\partial R_t} \rho \left(\varepsilon + \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \right) \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS + \int_{\partial R_t} \left(\boldsymbol{\sigma}^T \cdot \mathbf{v} - \mathbf{q} \right) \cdot \mathbf{n} dS + \int_{R_t} \rho r dV + \\ & + \sum_{i=1}^N \int_{R_t} \rho_i \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{v}_i dV. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Získáváme tak podmínku

$$\sum_{i=1}^N \int_{R_t} \left[\hat{\varepsilon}_i + \mathbf{v}_i \cdot \boldsymbol{\pi}_i + c_i \left(\varepsilon_i + \frac{1}{2} \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \right) \right] dV = 0.$$

Formulace těchto bilancí a zákonů zachování nám umožňuje analyzovat chování směsí na různých úrovních (mikroskopické i makroskopické) a také poskytuje základ k odvození dalších poznatků v teorii směsí.

1.2.2 Skokové a okrajové podmínky

Skokové podmínky jsou základním nástrojem v oblasti mechaniky kontinua a poskytují důležité informace o chování fyzikálních veličin na rozhraní dvou oblastí. Tyto podmínky umožňují modelování náhlých změn vlastností materiálů, které jsou způsobeny interakcemi na mikroskopické úrovni, a jsou využívány pro formulaci problémů zahrnujících rozhraní nebo nespojitosti ve studovaných systémech.

Uvažujme nyní libovolnou oblast R_t a plochu nespojitosti Σ , která touto oblastí prochází. V čase t je oblast R_t rozdělena na dvě části, které označíme R_t^+ a R_t^- . V_n bude značit rychlost šíření plochy Σ ve směru jednotkového normálového vektoru \mathbf{k} Σ (ozn. \mathbf{n}). Horním indexem $+$ budeme označovat veličiny v části R_t^+ , naopak indexem $-$ ty v části R_t^- . Skokem veličiny ϕ na ploše Σ nazveme rozdíl hodnot této veličiny na stranách Σ , značíme $[[\phi]] = \phi^+ - \phi^-$.

Kombinací Reynoldsova transportního teorému a zákonů zachování hmotnosti, hybnosti a energie (podrobněji v [1]) dostáváme takzvané základní skokové podmínky

$$\begin{aligned} [[\rho V]] &= 0, \\ [[\rho V \mathbf{v} + \mathbf{t}_{(\mathbf{n})}]] &= \mathbf{0}, \\ \left[\left[\rho V \left(\varepsilon + \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \right) + \mathbf{t}_{(\mathbf{n})} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} \right] \right] &= 0, \end{aligned} \quad (1.12)$$

kde $V = V_n - \mathbf{v} \cdot \mathbf{n}$ je lokální rychlost šíření singulární plochy Σ a ostatní značení odpovídá předchozí sekci.

Okrajové podmínky využíváme pro definování chování fyzikálních veličin na hranici studované oblasti nebo systému. V matematických modelech jsou potřebné k určení jednoznačného řešení a v závislosti na fyzikálním kontextu mohou mít mnoho podob. Jako okrajové podmínky lze v některých případech použít skokové podmínky, zejména pokud se jedná o chování systému na rozhraní dvou různých prostředí. Ve směsích je lze využít k určení interakcí mezi různými složkami, ale také k popisu rozhraní mezi dvěma směsmi v jednom systému, což bude námi využívaný případ. V teorii směsí však stále přetrvává otevřený problém, jak obecně odvodit okrajové podmínky, jak jsme nastínili již v úvodu práce.

Kapitola 2

Principy popisu termodynamiky směsí

Termodynamika poskytuje makroskopický popis systémů, přičemž vychází z předpokladu, že každý systém se skládá z velkého počtu malých částic (jako jsou molekuly nebo atomy), které spolu interagují a řídí se zákony mikroskopické dynamiky. Úkolem termodynamiky tak je vytvořit popis na makroskopické úrovni, který je v souladu s těmito mikroskopickými pravidly.

Stejně jako mechanika, i termodynamika směsí vychází z konceptů platících pro kontinuum. V případě směsí nám tak termodynamika umožňuje analyzovat vzájemné interakce jednotlivých fází směsi a jejich vliv na makroskopické vlastnosti směsi jako celku.

2.1 Rovnovážná a nerovnovážná termodynamika

Dle typu popisovaného systému lze termodynamiku rozdělit na rovnovážnou a nerovnovážnou. Zatímco rovnovážná se zaměřuje na systémy, které dosáhly rovnovážného stavu, nerovnovážná zkoumá systémy mimo tento stav a sleduje jejich vývoj v čase. Rovnovážnou a nerovnovážnou termodynamiku pak propojuje princip lokální rovnováhy, který umožňuje aplikovat zákony rovnovážné termodynamiky lokálně na malé objemy, i když systém jako celek není v rovnováze.

Pro zavedení základních pojmů, veličin a vztahů v této části čerpáme z [2], [5] a [11] pro rovnovážnou termodynamiku a z [6] a [8] pro termodynamiku nerovnovážnou. Uvažujeme izolované systémy, tedy systémy, kde nedochází k výměně energie ani částic s okolím.

2.1.1 Veličiny rovnovážné termodynamiky

Začněme definováním základních principů a veličin rovnovážné termodynamiky.

Definice 5. Termodynamické veličiny se nazývají **extenzivní**, jestliže jejich velikost je úměrná hmotnosti systému, a **intenzivní**, pokud na hmotnosti systému nezávisí.

Vnitřní energie U systému je extenzivní veličina a popisuje změnu vnitřního stavu tělesa, z mikroskopického hlediska vyjadřuje veškerou energii vzájemného pohybu atomů a molekul.

Definici **práce** W z mechaniky (dráhový integrál ze síly působící podél této dráhy) je v termodynamice potřeba rozšířit ještě o práci, která vzniká při chemických reakcích, fázových přechodech a podobně.

Teplu Q pak definujeme jako energii pohlcenou tělesem při změně jeho teploty (tedy vnitřní energii), která nastala beze změny vnějších parametrů (bez konání práce).

Existenci rovnovážného stavu pro jednoduché systémy zaručuje následující postulát ([5]).

Existují konkrétní stavy jednoduchých systémů, které jsou z makroskopického hlediska úplně charakterizovány vnitřní energií U , objemem V a látkovými množstvími N_1, \dots, N_n chemických komponent. Tyto stavy nazýváme rovnovážné.

Kromě tohoto postulátu byly na základě pozorování a experimentů formulovány další čtyři základní principy, které nazýváme termodynamické zákony ([2], [11]).

Nultý termodynamický zákon

Pokud každý ze dvou systémů S_1, S_2 je v tepelné rovnováze se systémem S_3 , pak jsou v tepelné rovnováze i systémy S_1 a S_2 .

První termodynamický zákon

Celková změna vnitřní energie je dána dodaným teplem a prací vykonanou systémem, neboli v diferenciální formě $dU = dQ - dW$.

Druhý termodynamický zákon

Druhý termodynamický zákon je obvykle uváděn ve dvou ekvivalentních formulacích.

Clausiova formulace: Neexistuje takový termodynamický proces, jehož jediným výsledkem by bylo předávání nějakého množství tepla získaného od chladnějšího systému systému teplejšímu.

Kelvinova formulace: Neexistuje takový termodynamický proces, jehož jediným výsledkem by bylo převádění nějakého získaného množství tepla úplně na práci bez dalších změn v okolí.

Třetí termodynamický zákon

Při absolutní nule se entropie systému blíží konstantě nezávislé na chemickém složení látek, kterou je možné položit rovnu nule.

Definice 6. Entropii definujeme pomocí následujících tří postulátů ([5]):

1. Existuje funkce extenzivních parametrů daného systému (nazýváme ji entropie, značíme S), která je definována pro všechny rovnovážné stavy a pro kterou platí, že hodnoty dané extenzivními parametry bez přítomnosti vnitřních omezení ji maximalizují.
2. Entropie složeného systému je aditivní přes jednotlivé podsystémy. Entropie je spojitá, diferencovatelná a je rostoucí funkcí energie.
3. Entropie se blíží nule ve stavu, kdy $\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_n} = 0$, neboli při nulové teplotě.

Pomocí entropie můžeme přepsat znění druhého termodynamického zákona do tvaru: *Entropie izolovaného systému roste, dokud systém nedosáhne rovnovážného stavu.*

Rovnovážná hodnota entropie je dána energií E , objemem V a hmotností m systému, neboli **fundamentální rovnici**

$$S = S(E, V, m), \quad (2.1)$$

kde předpokládáme dostatečně regulární a konkávní závislost na E , V a m .

Definice 7. Teplota T , tlak p a chemický potenciál μ jsou definovány ([5]) pomocí derivací entropie jako

$$\begin{aligned}\frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,m} \\ \frac{p}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,m} \\ -\frac{\mu}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial m}\right)_{E,V}.\end{aligned}$$

Z těchto vztahů dostaneme zápis diferenciálu entropie ve tvaru $dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dm$, z něhož lze odvodit také diferenciál energie $dE = TdS - pdV + \mu dm$.

Dle způsobu popisu termodynamického systému můžeme rozlišovat různé tzv. reprezentace. V entropické reprezentaci je entropie dána pomocí stavových proměnných obsahujících celkovou energii, tedy existuje funkce například $s(\rho, \mathbf{u}, e)$, zatímco v energetické reprezentaci je entropie sama mezi stavovými proměnnými, neboli existuje funkce $e(\rho, \mathbf{u}, s)$.

Konjugované proměnné jsou dvojice veličin, které jsou vzájemně propojeny prostřednictvím diferenciálních vztahů. V entropické reprezentaci definujeme konjugovanou proměnnou k veličině x jako $x^* = \frac{\partial s}{\partial x}$ a v energetické reprezentaci jako $x^\dagger = \frac{\partial e}{\partial x}$. Pro takto definované konjugované proměnné dále platí (viz [8]), že

$$x^* = -\frac{1}{s^\dagger} x^\dagger. \quad (2.2)$$

2.1.2 Daltonův zákon

Do poznatků rovnovážné termodynamiky řadíme také Daltonův zákon parciálních tlaků ([12]). Tento zákon je základním principem v chemii a fyzikální chemii, který popisuje chování směsí plynů. Uvádí, že celkový tlak směsi ideálních plynů je roven součtu parciálních tlaků jednotlivých složek plynů ve směsi. Neboli

$$p = \sum_{i=1}^N p_i,$$

kde p_1, p_2, \dots, p_N jsou právě parciální tlaky jednotlivých složek směsi.

Dále zákon uvádí, že tlak jednotlivé složky lze získat vynásobením celkového tlaku molárním zlomkem, tedy

$$p_i = x_i p, \quad \sum_{j=1}^N x_j = 1,$$

kde $x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$ pro n_i látkové množství i -té složky.

2.1.3 Základy nerovnovážné termodynamiky

Nerovnovážná termodynamika rozšiřuje tradiční rámec rovnovážné termodynamiky tím, že zkoumá systémy mimo termodynamickou rovnováhu. Tato oblast se zaměřuje na procesy, kde dochází ke změnám stavových veličin v čase a prostoru, a poskytuje nástroje pro popis a analýzu rozličných jevů v systémech, které nejsou v rovnováze. Nerovnovážná termodynamika tak umožňuje popis systémů v reálném světě, kde se většina systémů nenalézá v termodynamické rovnováze.

V nerovnovážné termodynamice využíváme předpokladu **lokální rovnováhy** ([6]), tedy předpokladu, že i pro systémy mimo rovnováhu existuje v rámci malých objemů stav tzv. lokální rovnováhy, ve kterém je lokální entropie rovna entropii definované pro rovnovážné stavy těchto objemů. To znamená, že každý takový elementární objem se chová téměř jako rovnovážný systém a splňuje základní termodynamické zákony. Tento předpoklad tak umožňuje použít klasické termodynamické vztahy (jako jsou například stavové rovnice a další vztahy mezi různými termodynamickými veličinami) lokálně pro každý malý objem systému.

Jedním ze základních principů nerovnovážné termodynamiky je takzvaná **bilance entropie** ([6]). Bilance entropie je klíčová pro pochopení, jak systémy směřují k rovnováze, nebo jak se udržují v nerovnovážných stavech. Dle tohoto principu se entropie na jednotku objemu mění ze dvou důvodů. Prvním je tok entropie do dané jednotky objemu a druhým produkce entropie (v důsledku vnitřních nevratných procesů) v tomto objemu. Produkce entropie je vždy nezáporná a pro vratné procesy je nulová.

Pokud uvažujeme izolovaný systém, který se nenachází v termodynamické rovnováze, je pro popis jeho chování potřeba znát podrobnější stavové proměnné, než je celková energie, objem a hmotnost. Tyto proměnné označíme \mathbf{x} a celková energie, entropie a hmotnost jsou tedy jejich funkcemi (neboli $E(\mathbf{x})$, $S(\mathbf{x})$ a $m(\mathbf{x})$).

Za předpokladu, že hustota energie e je jednou z těchto stavových proměnných \mathbf{x} , **teplotu** T obecně definujeme vztahem ([8])

$$\frac{1}{T} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta s}{\delta e},$$

kde s je hustota entropie.

V souladu s druhým zákonem termodynamiky směřuje systém ke stavu s maximální možnou entropií, což umožňuje určit rovnovážnou hodnotu \mathbf{x} (a tedy i entropie) maximalizací entropie při konstantních E , V a m . Tato maximalizace tak poskytuje rovnovážnou hodnotu $\mathbf{x}(E, V, m)$ vedoucí k upravené fundamentální rovnici (2.1) pro systémy mimo rovnováhu ve tvaru

$$S = S(\mathbf{x}(E, V, m)).$$

Maximalizace entropie v izolovaném systému, která se provádí za konstantní energie, objemu a hmotnosti, nevede k nulovému gradientu entropie, ale k nulovému gradientu **termodynamického potenciálu** $\Phi(\mathbf{x})$ definovaného ([8]) vztahem

$$\Phi(\mathbf{x}) = -S(\mathbf{x}) + \frac{1}{T_0} E(\mathbf{x}) + \frac{p_0}{T_0} V(\mathbf{x}) - \frac{\mu_0}{T_0} m(\mathbf{x}). \quad (2.3)$$

Lagrangeovy multiplikátory T_0 , p_0 a μ_0 použité během hledání maxima lze při volbě takové entropie, která odpovídá přechodu do rovnovážného stavu, interpretovat jako rovnovážnou teplotu, rovnovážný tlak a rovnovážný chemický potenciál.

Izolovaný systém tedy směřuje ke stavu, v němž $\Phi(\mathbf{x})$ dosahuje svého minima, což odpovídá rovnovážnému stavu.

2.1.4 Princip maxima entropie

Pokud neznáme proměnné charakterizující systém, můžeme se pokusit je odhadnout. Optimální odhad vyžaduje využití dostupných informací o systému, ale bez zahrnutí nadbytečných dat. V tom nám pomáhá princip maxima entropie, který umožňuje získat nejpravděpodobnější odhad proměnných odpovídající známým informacím o systému, aniž bychom přidávali nadbytečné předpoklady.

Vezměme v úvahu izolovaný systém charakterizovaný stavovými proměnnými \mathbf{x} . Cílem je odhadnout tyto proměnné za předpokladu, že jsou známy pouze energie E , objem V a hmotnost m tohoto systému.

Snažíme se tedy využít znalosti E , V a m bez přidání další informace, tedy maximalizovat nejistotu s omezeními danými hodnotami energie, objemu a hmotnosti. Protože entropii můžeme uvažovat jako míru nejistoty toho, v jakém stavu se systém nachází, její maximalizace odpovídá maximalizaci nejistoty v kontextu dostupných informací. Formulujme tedy již zmíněný princip.

Princip maxima entropie ([8])

Za předpokladu, že jsou známy pouze energie E , objem V a hmotnost m izolovaného systému, lze proměnnou \mathbf{x} popisující tento systém odhadnout jako hodnotu, v níž je entropie S maximální pro dané E , V a m . Tento odhad je řešením rovnice

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \left(-S(\mathbf{x}) + \frac{1}{T_0} E(\mathbf{x}) + \frac{p_0}{T_0} V(\mathbf{x}) - \frac{\mu_0}{T_0} m(\mathbf{x}) \right) \equiv \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{x}} = 0 .$$

Řešením této rovnice tak získáváme stacionární bod termodynamického potenciálu (2.3).

Odhad veličiny získaný pomocí tohoto principu lze považovat za neobjektivnější, protože minimalizuje všechny faktory mimo známé informace. Tímto způsobem je zajištěno, že odhad je co nejvíce založen na dostupných datech bez přidávání nadbytečných předpokladů.

2.2 Víceškálová termodynamika

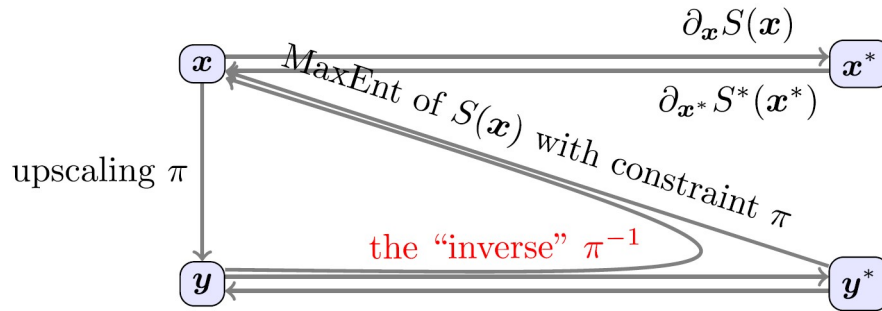
Víceškálová termodynamika se zabývá studiem a modelováním termodynamických systémů na různých prostorových a časových škálách. Tento přístup umožňuje propojovat podrobné mikroskopické informace na atomové a molekulární úrovni s makroskopickým popisem termodynamických vlastností a procesů. Víceškálová termodynamika je klíčová pro porozumění komplexním systémům, kde lokální interakce na mikroúrovni ovlivňují celkové makroskopické chování.

Z pohledu víceškálové termodynamiky můžeme říci, že entropie reflektuje vztah mezi různými úrovněmi popisu, tedy například mezi mikroskopickou (částicovou, detailnější, označovanou také jako horní) úrovní a makroskopickou (kontinuální, méně detailní, označovanou také jako dolní) úrovní. Na mikroskopické úrovni popisuje entropie rozložení pravděpodobností mikrostavů, zatímco na makroskopické úrovni se projevuje jako míra nejistoty o celkovém stavu systému.

2.2.1 Princip maxima entropie ve víceškálové termodynamice

Ve víceškálové termodynamice tak můžeme princip maxima entropie využít pro získání zobrazení z méně detailní úrovně popisu do té detailnější. V popisu postupu této metody budeme vycházet z [8] a článků [9] a [10].

Uvažujme systém se dvěma úrovněmi popisu: horní (detailnější) úrovní s proměnnými \mathbf{x} a dolní (méně detailní) úrovní s proměnnými \mathbf{y} , které jsou spojeny projekcí $\pi(\mathbf{x}) = \mathbf{y}$. Dále předpokládejme, že známe pouze proměnné \mathbf{y} a projekci π , a naším cílem pak je odhadnout hodnotu \mathbf{x} . Snažíme se tedy z méně detailního (resp. makroskopického) popisu systému získat odhad jeho detailnějšího (mikroskopického) popisu. Tento odhad provádíme právě maximalizací entropie s omezeními danými vazbou $\pi(\mathbf{x}) = \mathbf{y}$. Výsledkem této metody bude tedy $\mathbf{x}(\mathbf{y})$ takové, že $\mathbf{x}(\mathbf{y})$ je bodem inverzní projekce $\pi^{-1}(\mathbf{y})$ s největší entropií, což je nejpravděpodobnější stav na horní úrovni odpovídající danému \mathbf{y} . Pro určení tohoto optimálního \mathbf{x} je využívána metoda Lagrangeových multiplikátorů, nebo dvě po sobě jdoucí Legendreovy transformace.



Obrázek 2.1: Schéma využití principu maxima entropie zobrazující vzájemné vztahy mezi proměnnými \mathbf{x} na detailnější úrovni, proměnnými \mathbf{y} na méně detailní úrovni a jejich konjugovanými proměnnými \mathbf{x}^* a \mathbf{y}^* . Šipky znázorňují zobrazení mezi jednotlivými proměnnými, včetně projekce π z detailní úrovně do méně detailní. Princip maxima entropie poskytuje kombinací $\mathbf{x}(\mathbf{y}^*)$ s $\mathbf{y}^*(\mathbf{y})$ „inverzní“ zobrazení $\mathbf{x} = \pi^{-1}(\mathbf{y})$.

Postup lze rozdělit do několika kroků. V prvním kroku řešíme rovnici

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \left(-\uparrow S(\mathbf{x}) + \langle \mathbf{y}^*, \mathbf{y}(\mathbf{x}) \rangle \right) = 0, \quad (2.4)$$

kde Lagrangeovy multiplikátory \mathbf{y}^* jsou konjugované proměnné k proměnným \mathbf{y} , $\uparrow S(\mathbf{x})$ značí entropii v horní úrovni popisu a $\langle \cdot, \cdot \rangle$ je skalární součin. Řešením této rovnice tedy je funkce $\mathbf{x}(\mathbf{y}^*)$. Rovnici (2.4) lze interpretovat jako zobecněnou Legendreovu transformaci z entropie $S(\mathbf{x})$ na novou funkci

$$\downarrow S^*(\mathbf{y}^*) = -S(\mathbf{x}(\mathbf{y}^*)) + \langle \mathbf{y}^*, \mathbf{y}(\mathbf{x}(\mathbf{y}^*)) \rangle, \quad (2.5)$$

kde $\downarrow S^*$ je konjugovaná entropie v dolní úrovni popisu.

Druhým krokem je Legendreova transformace

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{y}^*} \left(-\downarrow S^*(\mathbf{y}^*) + \langle \mathbf{y}, \mathbf{y}^* \rangle \right) = 0, \quad (2.6)$$

jejímž řešením je $\mathbf{y}^*(\mathbf{y})$.

Kombinací řešení z prvního a druhého kroku tak dostáváme zobrazení $\mathbf{x}(\mathbf{y}) = \mathbf{x}(\mathbf{y}^*(\mathbf{y}))$, které jsme hledali. Toto zobrazení není prosté a nelze ho tedy označovat jako inverzní k π . Představuje však nejméně zkreslený a nejpravděpodobnější odhad, který je možné získat z dostupných informací. Grafické znázornění tohoto využití principu maxima entropie lze vidět na Obrázku 2.1.

Dosazením řešení rovnice (2.6) do (2.5) můžeme také získat vyjádření entropie na dolní úrovni popisu jako

$$\downarrow S(\mathbf{y}) = -\downarrow S^*(\mathbf{y}^*(\mathbf{y})) + \langle \mathbf{y}^*(\mathbf{y}), \mathbf{y} \rangle,$$

odkud po zderivování a použití vztahu (2.6) vidíme, že $\frac{\partial \downarrow S}{\partial y_k} = y_k^*$, neboli že \mathbf{y}^* skutečně jsou konjugované proměnné k \mathbf{y} vzhledem k $\downarrow S$.

Tento přístup víceškálové termodynamiky demonstruje, jak můžeme efektivně přecházet mezi různými úrovněmi popisu systému, což nám umožňuje získat detailnější pochopení systémů na základě méně detailních informací. Princip výpočtu zobrazení $\mathbf{x}(\mathbf{y})$, ačkoliv toto zobrazení není přímou inverzí k π , tak poskytuje cenný a především obecný nástroj pro odhadování stavů systému.

Kapitola 3

Využití principu maxima entropie k odhadu okrajových podmínek

Popis směsí pomocí modelů jednoho kontinua neumožňuje zohlednit jevy vyplývající z interakcí jednotlivých složek, na rozdíl od popisu pomocí teorie směsí, ve které však přetrvává otevřený problém formulace okrajových podmínek. Naším cílem tak je propojit tyto okrajové podmínky směsí s dobře definovanými okrajovými podmínkami pro kontinuum. To nám umožní právě princip maxima entropie uvedený v minulé kapitole.

3.1 Základní myšlenka

Uvažujme dvě směsí oddělené nepropustnou membránou - budeme hledat tvar okrajových podmínek na tomto rozhraní. V případě směsí představují méně detailní úroveň popisu veličiny příslušící směsi jako celku a detailnější úroveň popisu je reprezentována veličinami popisujícími jednotlivé fáze (složky) směsi. Zobrazení (projekce) spojující tyto dvě úrovně pak závisí na zvolených stavových proměnných, může například vyplývat ze zákonů zachování celkových veličin směsi. Známe také entropii v detailnější (horní) úrovni popisu.

Princip maxima entropie nám pak dává takový termodynamický potenciál (resp. entropii) na dolní úrovni popisu, který je kompatibilní s potenciálem (resp. entropií) na horní úrovni popisu. Zároveň poskytuje nejméně zkreslený (z hlediska entropie) odhad „inverzního“ zobrazení k dané projekci, tj. odhad stavových proměnných v detailnější úrovni na základě znalosti stavu na méně detailní úrovni. V případě směsí nám tedy dává odhad veličin popisujících jednotlivé fáze směsi pomocí celkových veličin.

Tyto odhady lze následně použít k získání okrajových podmínek na rozhraní dvou směsí. Pokud budeme uvažovat rozklad celkových veličin směsi na (parciální) veličiny jednotlivých fází na každé straně daného rozhraní nezávisle, můžeme poté k propojení celkových veličin obou směsí na rozhraní využít klasické okrajové podmínky pro jednofázové modely. Tímto způsobem propojíme dobře definované okrajové podmínky pro jednoduché kontinuum s okrajovými podmínkami ve směsích.

3.2 Detailní popis metody

Popišme nyní podrobně, jak odhad okrajových podmínek pro směsi pomocí této metody probíhá. Stavové proměnné na detailnější úrovni \mathbf{x} jsou, jak jsme již zmínili, reprezentovány proměnnými jednotlivých fází směsi, konkrétně hustotou, hustotou hybnosti a hustotou celkové energie, tj. pro směs s N fázemi

$$\mathbf{x} = (\rho_1, \dots, \rho_N, \mathbf{u}_1, \dots, \mathbf{u}_N, e_1, \dots, e_N),$$

kde dolní index značí vždy veličinu příslušící dané fázi a ostatní značení zachováváme. Entropie v horní úrovni popisu je dána jako součet jednotlivých parciálních entropií, neboli

$$S(\mathbf{x}) = \sum_{\alpha} S_{\alpha}(\rho_{\alpha}, \mathbf{u}_{\alpha}, e_{\alpha}).$$

Proměnné v méně detailní úrovni popisu jsou zastoupeny hustotou, hustotou hybnosti a hustotou celkové energie směsi jako celku, tedy $\mathbf{y} = (\rho, \mathbf{u}, e)$. Dále ze zákonů zachování těchto veličin vyplývá projekce π ve tvaru

$$\begin{aligned} \rho &= \pi_1(\mathbf{x}) = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}, \\ \mathbf{u} &= \pi_2(\mathbf{x}) = \sum_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha}, \\ e &= \pi_3(\mathbf{x}) = \sum_{\alpha} e_{\alpha}. \end{aligned} \tag{3.1}$$

Aplikujme nyní princip maxima entropie na takto zadanou úlohu. V prvním kroku metody řešíme pro výše definované \mathbf{x} rovnici

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} (-S(\mathbf{x}) + \langle \mathbf{y}^*, \pi(\mathbf{x}) \rangle) = 0,$$

ze které získáváme řešení $\mathbf{x}(\mathbf{y}^*)$. Respektive v případě směsí kapalin a plynů máme pro $\alpha \in \{1, \dots, N\}$ soustavu rovnic

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \rho_{\alpha}} S &= \frac{\partial}{\partial \rho_{\alpha}} S_{\alpha} = \rho^*, \\ \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_{\alpha}} S &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_{\alpha}} S_{\alpha} = \mathbf{u}^*, \\ \frac{\partial}{\partial e_{\alpha}} S &= \frac{\partial}{\partial e_{\alpha}} S_{\alpha} = e^*, \end{aligned} \tag{3.2}$$

ze kterých dostáváme vyjádření $\rho_{\alpha}(\rho^*, \mathbf{u}^*, e^*)$, $\mathbf{u}_{\alpha}(\rho^*, \mathbf{u}^*, e^*)$, $e_{\alpha}(\rho^*, \mathbf{u}^*, e^*)$.

Druhý krok nás řešením rovnice

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{y}^*} (S(\mathbf{x}(\mathbf{y}^*)) - \langle \mathbf{y}^*, \pi(\mathbf{x}(\mathbf{y}^*)) \rangle) + \langle \mathbf{y}, \mathbf{y}^* \rangle = 0$$

dovede k vyjádření $\mathbf{y}^*(\mathbf{y})$, tedy konkrétně $\rho^*(\rho, \mathbf{u}, e)$, $\mathbf{u}^*(\rho, \mathbf{u}, e)$ a $e^*(\rho, \mathbf{u}, e)$. Kombinací těchto dvou kroků tak získáváme hledané „inverzní“ zobrazení $\mathbf{x}(\mathbf{y}^*(\mathbf{y})) = \mathbf{x}(\mathbf{y})$, neboli

$$\rho_1(\rho, \mathbf{u}, e), \dots, \rho_N(\rho, \mathbf{u}, e), \mathbf{u}_1(\rho, \mathbf{u}, e), \dots, \mathbf{u}_N(\rho, \mathbf{u}, e), e_1(\rho, \mathbf{u}, e), \dots, e_N(\rho, \mathbf{u}, e).$$

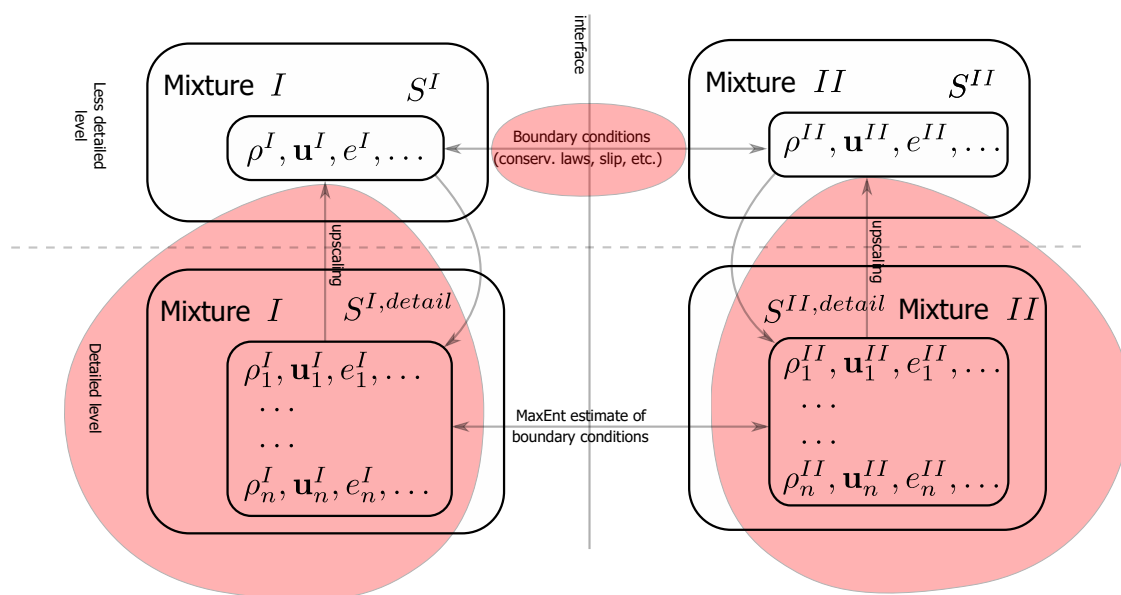


Figure 3.1: Schéma shrnující metodu odhadu okrajových podmínek na hranici mezi dvěma směsmi (ozn. I a II) pomocí principu maxima entropie. V dolní části vidíme detailnější úroveň popisu, tedy veličiny příslušící jednotlivým složkám směsí (pro počet složek $N = n$), horní část pak představuje méně detailní popis reprezentovaný celkovými stavovými proměnnými obou směsí. Obě úrovně popisu jsou v obou směsích propojeny projekcí z detailnější do méně detailní úrovně. Metoda odhadu pomocí principu maxima entropie umožňuje získat nejpravděpodobnější inverzi těchto zobrazení, a tedy i odhad stavových proměnných jednotlivých složek obou směsí. Dále pak lze pomocí těchto vztahů získat ze známých okrajových podmínek pro celkové stavové proměnné hledané okrajové podmínky na detailnější úrovni popisu.

Dostali jsme tedy nejméně zkrácený odhad jednotlivých parciálních veličin na základě veličin celkových.

Pokud nyní budeme uvažovat dvě směsi oddělené nepropustnou membránou a budeme hledat okrajové podmínky právě na tomto rozhraní, nejprve výše popsáním postupem určíme rozklad celkových proměnných směsi na parciální proměnné na každé straně daného rozhraní nezávisle. Libovolnou veličinu obou ze směsí můžeme zapsat pomocí těchto stavových proměnných a obě celkové veličiny pak propojit jednou z dostupných okrajových podmínek (plynoucích například ze zákonů zachování, či podmínek skluzu). Následně lze tedy kombinací odhadu rozkladu celkových veličin a těchto okrajových podmínek získat odhad okrajových podmínek pro jednotlivé parciální veličiny. Na Obrázku 3.1 lze vidět grafické znázornění této metody.

Kapitola 4

Odhad okrajových podmínek pro konkrétní případy

Aplikujme nyní metodu popsanou v předchozí kapitole na konkrétní případy směsí, nejprve budeme uvažovat dvoufázovou směs ideálních plynů a poté dvoufázovou směs van der Waalsových plynů.

4.1 Směs ideálních plynů

Za ideální plyn označujeme teoretický model plynu, který je dokonale stlačitelný a dokonale tekutý. Jde o model zanedbávající rozměry částic a síly působící mezi nimi, uvažující dokonale pružné srážky mezi částicemi a splňující stavovou rovnici $pV = nRT$ (pro p tlak, V objem, n látkové množství, R molární plynovou konstantu a T termodynamickou teplotu plynu), viz např. [12].

Uvažujme dvoufázovou směs ideálních plynů, která je popsána hustotou, hustotou hybnosti a hustotou celkové energie, neboli $\mathbf{y} = (\rho, \mathbf{u}, e)$. Stavové proměnné na detailnější úrovni jsou tedy v tomto případě $\mathbf{x} = (\rho_1, \rho_2, \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, e_1, e_2)$ a výše zmíněná projekce π (viz (3.1)) má tvar

$$\begin{aligned}\rho &= \rho_1 + \rho_2, \\ \mathbf{u} &= \mathbf{u}_1 + \mathbf{u}_2, \\ e &= e_1 + e_2.\end{aligned}\tag{4.1}$$

Známe také entropii tohoto systému ([8])

$$\begin{aligned}S(\rho_1, \rho_2, \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, e_1, e_2) &= S_1(\rho_1, \mathbf{u}_1, e_1) + S_2(\rho_2, \mathbf{u}_2, e_2), \\ S_\alpha(\rho_\alpha, \mathbf{u}_\alpha, e_\alpha) &= \int d\mathbf{r} k_B \frac{\rho_\alpha}{m_\alpha} \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{m_\alpha}{\rho_\alpha} \left(\frac{4\pi m_\alpha}{3h^2} \frac{e_\alpha - \frac{\mathbf{u}_\alpha^2}{2\rho_\alpha}}{\frac{\rho_\alpha}{m_\alpha}} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right),\end{aligned}\tag{4.2}$$

kde $\alpha \in \{1, 2\}$, k_B je Boltzmannova konstanta, h Planckova konstanta a m_α hmotnost částice plynu α .

Naším cílem je získat rozklad celkových veličin směsi na jednotlivé parciální veličiny, respektive dle kroků popsaných v předchozí kapitole hledáme nejpravděpodobnější zobrazení z méně detailní úrovně popisu do úrovně detailnější.

4.1.1 První krok

V prvním kroku získáváme již zmíněné (viz (3.2)) vztahy

$$\begin{aligned}\frac{\partial S_\alpha}{\partial \rho_\alpha} - \rho^* &= 0, \\ \frac{\partial S_\alpha}{\partial \mathbf{u}_\alpha} - \mathbf{u}^* &= 0, \\ \frac{\partial S_\alpha}{\partial e_\alpha} - e^* &= 0\end{aligned}$$

pro $\alpha \in \{1, 2\}$, tedy soustavu šesti rovnic. Po zderivování entropie (4.2) v této soustavě dostáváme upravené rovnice ve tvaru

$$\begin{aligned}\frac{k_B}{m_\alpha} \ln\left(\frac{\rho_\alpha}{m_\alpha}\right) - \frac{3}{2} \frac{k_B}{m_\alpha} \ln\left(\frac{4\pi m_\alpha}{3h^2} \cdot \frac{m_\alpha}{\rho_\alpha} \left(e_\alpha - \frac{\mathbf{u}_\alpha^2}{2\rho_\alpha}\right)\right) - \frac{3}{2} \frac{k_B}{m_\alpha} \frac{1}{e_\alpha - \frac{\mathbf{u}_\alpha^2}{2\rho_\alpha}} \frac{\mathbf{u}_\alpha^2}{2\rho_\alpha} + \rho^* &= 0, \\ \frac{3}{2} \frac{k_B}{m_\alpha} \frac{\mathbf{u}_\alpha}{e_\alpha - \frac{\mathbf{u}_\alpha^2}{2\rho_\alpha}} + \mathbf{u}^* &= 0, \\ -\frac{3}{2} \frac{k_B}{m_\alpha} \frac{\rho_\alpha}{e_\alpha - \frac{\mathbf{u}_\alpha^2}{2\rho_\alpha}} + e^* &= 0.\end{aligned}\quad (4.3)$$

Z druhé a třetí rovnice této soustavy můžeme vyjádřit $\mathbf{u}_\alpha(\mathbf{u}^*, e^*, \rho_\alpha)$ a $e_\alpha(\mathbf{u}^*, e^*, \rho_\alpha)$ jako

$$\mathbf{u}_\alpha = -\frac{\mathbf{u}^*}{e^*} \rho_\alpha, \quad (4.4)$$

$$e_\alpha = \frac{1}{2} \frac{\rho_\alpha}{e^*} \left(3 \frac{k_B}{m_\alpha} + \frac{(\mathbf{u}^*)^2}{e^*}\right) \quad (4.5)$$

a tyto vzorce dosadit do první rovnice soustavy (4.3). Z nově vzniklé rovnice dostáváme $\rho_\alpha(\rho^*, \mathbf{u}^*, e^*)$, tedy jedno z vyjádření hledaných v tomto kroku, ve tvaru

$$\rho_\alpha(\rho^*, \mathbf{u}^*, e^*) = m_\alpha \left(\frac{2\pi m_\alpha k_B}{h^2 e^*}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{m_\alpha}{k_B} \left(\frac{1}{2} \frac{(\mathbf{u}^*)^2}{e^*} - \rho^*\right)\right). \quad (4.6)$$

Dosazením (4.6) do (4.4) a (4.5) již získáváme i zbývající hledané výrazy $\mathbf{u}_\alpha(\rho^*, \mathbf{u}^*, e^*)$ a $e_\alpha(\rho^*, \mathbf{u}^*, e^*)$, tedy

$$\mathbf{u}_\alpha(\rho^*, \mathbf{u}^*, e^*) = -\frac{\mathbf{u}^*}{e^*} m_\alpha \left(\frac{2\pi m_\alpha k_B}{h^2 e^*}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{m_\alpha}{k_B} \left(\frac{1}{2} \frac{(\mathbf{u}^*)^2}{e^*} - \rho^*\right)\right), \quad (4.7)$$

$$e_\alpha(\rho^*, \mathbf{u}^*, e^*) = \frac{1}{2e^*} \left(3 \frac{k_B}{m_\alpha} + \frac{(\mathbf{u}^*)^2}{e^*}\right) m_\alpha \left(\frac{2\pi m_\alpha k_B}{h^2 e^*}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{m_\alpha}{k_B} \left(\frac{1}{2} \frac{(\mathbf{u}^*)^2}{e^*} - \rho^*\right)\right). \quad (4.8)$$

4.1.2 Druhý krok

Nyní budeme hledat zápis konjugovaných proměnných ρ^* , \mathbf{u}^* a e^* v závislosti na celkových stavových proměnných směsi ρ , \mathbf{u} a e . Můžeme provést druhou Legendreovu transformaci dle postupu v Kapitole 3, nebo dosadit vyjádření (4.6), (4.7) a (4.8) do rovnic projekce π popsanych v (4.1), což bude náš postup v tomto případě. Z rovnic pro \mathbf{u} a e tímto postupem dostáváme po zjednodušení po řadě

$$\mathbf{u} = -\frac{\mathbf{u}^*}{e^*}\rho, \quad (4.9)$$

$$e = \frac{1}{2} \frac{(\mathbf{u}^*)^2}{(e^*)^2} \rho + \frac{3}{2} \frac{k_B}{e^*} \left(\frac{\rho_1}{m_1} + \frac{\rho_2}{m_2} \right). \quad (4.10)$$

Vyřešením této soustavy dvou rovnic pro \mathbf{u}^* a e^* získáváme

$$\begin{aligned} \mathbf{u}^*(\rho, \mathbf{u}, e, \rho_1, \rho_2) &= \frac{3k_B (m_1\rho_2 + m_2\rho_1)}{m_1m_2 (\mathbf{u}^2 - 2e\rho)} \mathbf{u}, \\ e^*(\rho, \mathbf{u}, e, \rho_1, \rho_2) &= -\frac{3k_B (m_1\rho_2 + m_2\rho_1)}{m_1m_2 (\mathbf{u}^2 - 2e\rho)} \rho, \end{aligned}$$

kde závislost na ρ_2 můžeme odstranit dosazením $\rho_2 = \rho - \rho_1$. Po této úpravě máme vztahy ve tvaru

$$\mathbf{u}^*(\rho, \mathbf{u}, e, \rho_1) = \frac{3k_B (m_1(\rho - \rho_1) + m_2\rho_1)}{m_1m_2 (\mathbf{u}^2 - 2e\rho)} \mathbf{u}, \quad (4.11)$$

$$e^*(\rho, \mathbf{u}, e, \rho_1) = -\frac{3k_B (m_1(\rho - \rho_1) + m_2\rho_1)}{m_1m_2 (\mathbf{u}^2 - 2e\rho)} \rho. \quad (4.12)$$

Zbývá ještě najít obdobné vyjádření pro ρ^* . Dosadíme tedy nově vzniklé rovnice (4.11) a (4.12) do (4.6) a po úpravách získáváme

$$\rho^*(\rho, \mathbf{u}, e, \rho_1) = -\frac{3}{2} k_B \frac{(m_1(\rho - \rho_1) + m_2\rho_1)}{m_1m_2 (\mathbf{u}^2 - 2e\rho)} \frac{\mathbf{u}^2}{\rho} + \frac{k_B}{m_1} \ln \left(\frac{m_1}{\rho_1} \left(\frac{2\pi}{3} \frac{m_1^2 m_2 (-\mathbf{u}^2 + 2e\rho)}{h^2 \rho (m_1(\rho - \rho_1) + m_2\rho_1)} \right)^{\frac{3}{2}} \right). \quad (4.13)$$

Nyní už pouze propojíme první a druhý krok a také nalezneme vhodnou rovnici pro určení závislosti ρ_1 na ρ , \mathbf{u} a e .

4.1.3 Výsledné vztahy

Začneme dosazením výsledků druhého kroku (4.11), (4.12) a (4.13) do vyjádření získaných v prvním kroku, tedy vztahů (4.7) a (4.8). Po zjednodušení tak získáváme

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_1(\rho, \mathbf{u}, e, \rho_1) &= \frac{\mathbf{u}}{\rho} \rho_1, \\ e_1(\rho, \mathbf{u}, e, \rho_1) &= \frac{(2em_2\rho^2 + \mathbf{u}^2 (m_1 - m_2)(\rho - \rho_1))\rho_1}{2\rho^2 (m_2\rho_1 + m_1(\rho - \rho_1))} = \frac{\rho_1}{\rho} \frac{2e\rho^2 + \mathbf{u}^2 (\kappa^{-1} - 1)(\rho - \rho_1)}{2\rho (\rho_1 + \kappa^{-1}(\rho - \rho_1))}, \end{aligned}$$

pro $\kappa = \frac{m_2}{m_1}$. Ze symetrie můžeme odvodit obdobné vzorce i pro druhou složku směsi, přičemž využíváme vztahu $\rho_1 = \rho - \rho_2$.

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_2(\rho, \mathbf{u}, e, \rho_1) &= \frac{\mathbf{u}}{\rho} (\rho - \rho_1), \\ e_2(\rho, \mathbf{u}, e, \rho_1) &= \frac{(2em_1\rho^2 + \mathbf{u}^2 (m_2 - m_1)\rho_1)(\rho - \rho_1)}{2\rho^2 (m_2\rho_1 + m_1(\rho - \rho_1))} = \frac{\rho - \rho_1}{\rho} \frac{2e\rho^2 + \mathbf{u}^2 (\kappa - 1)\rho_1}{2\rho (\kappa\rho_1 + (\rho - \rho_1))}. \end{aligned}$$

Dále dosadíme rovnice (4.11), (4.12) a (4.13) do (4.6) (pro $\alpha = 2$), z čehož dostáváme vyjádření ρ_2 ve tvaru

$$\begin{aligned}\rho_2(\rho, \mathbf{u}, e, \rho_1) &= m_2^{5/2} \left(\frac{m_1^{5/2}}{\rho_1} \right)^{-\frac{m_2}{m_1}} \left(\frac{2\pi}{3} \frac{m_1 m_2 (-\mathbf{u}^2 + 2e\rho)}{h^2 \rho (m_2 \rho_1 + m_1 (\rho - \rho_1))} \right)^{\frac{3}{2} \frac{m_1 - m_2}{m_1}} = \\ &= \kappa^{\frac{5}{2}\kappa} m_2^{4(1-\kappa)} \rho_1^\kappa \left(\frac{4\pi}{3} \frac{e - \frac{1}{2\rho} \mathbf{u}^2}{h^2 (\kappa \rho_1 + (\rho - \rho_1))} \right)^{\frac{3}{2}(1-\kappa)}.\end{aligned}$$

Tuto rovnici využijeme k určení závislosti $\rho_1(\rho, \mathbf{u}, e)$, když za ρ_2 dosadíme $\rho - \rho_1$ a získáme tak implicitní vyjádření ρ_1 pomocí celkových stavových proměnných, tedy

$$\begin{aligned}\rho - \rho_1 &= m_2^{5/2} \left(\frac{m_1^{5/2}}{\rho_1} \right)^{-\frac{m_2}{m_1}} \left(\frac{2\pi}{3} \frac{m_1 m_2 (-\mathbf{u}^2 + 2e\rho)}{h^2 \rho (m_2 \rho_1 + m_1 (\rho - \rho_1))} \right)^{\frac{3}{2} \frac{m_1 - m_2}{m_1}} = \\ &= \kappa^{\frac{5}{2}\kappa} m_2^{4(1-\kappa)} \rho_1^\kappa \left(\frac{4\pi}{3} \frac{e - \frac{1}{2\rho} \mathbf{u}^2}{h^2 (\kappa \rho_1 + (\rho - \rho_1))} \right)^{\frac{3}{2}(1-\kappa)}.\end{aligned}\quad (4.14)$$

Tyto získané výsledné vztahy tak umožňují pro směs dvou ideálních plynů odvodit ze znalosti celkových stavových proměnných směsi ρ , \mathbf{u} a e proměnné příslušící jednotlivým fázím ρ_α , \mathbf{u}_α , e_α , $\alpha \in \{1, 2\}$. Pro libovolnou funkci těchto proměnných je tedy možné určit, jak se rozloží do funkcí jednotlivých složek, čehož lze využít právě pro formulaci okrajových podmínek.

4.2 Okrajové podmínky

Uvažujme nejprve nereaktivní směs tekutin, pro kterou platí, že celková entropie je součtem entropií jednotlivých složek. Pro takovou směs platí v prvním kroku výše popisované metody již zmíněné rovnice (3.2), ze kterých můžeme odvodit vzájemný vztah mezi teplotami

$$\left. \begin{aligned}e^* &= \frac{\partial S}{\partial e} = \frac{1}{T} \\ e^* &\stackrel{(3.2)}{=} \frac{\partial S}{\partial e_\alpha} = \frac{1}{T_\alpha}\end{aligned} \right\} \Rightarrow T = T_\alpha, \alpha \in \{1, \dots, N\}.$$

S využitím vztahu pro konjugované proměnné (2.2) získáme obdobný vztah pro chemické potenciály

$$\left. \begin{aligned}\rho^* &\stackrel{(2.2)}{=} -\frac{1}{s^\dagger} \rho^\dagger = -\frac{1}{\frac{\partial e}{\partial s}} \frac{\partial e}{\partial \rho} = -\frac{\mu}{T} \\ \rho^* &\stackrel{(3.2)}{=} \frac{\partial S}{\partial \rho_\alpha} = \rho_\alpha^* \stackrel{(2.2)}{=} -\frac{1}{s^\dagger} \rho_\alpha^\dagger = -\frac{\mu_\alpha}{T}\end{aligned} \right\} \Rightarrow \mu = \mu_\alpha, \alpha \in \{1, \dots, N\}.$$

Hustotu celkové energie lze pomocí hustoty hybnosti vyjádřit jako $e = \frac{1}{2}\rho\mathbf{v}^2 + \rho\varepsilon = \frac{\mathbf{u}^2}{2\rho} + \rho\varepsilon$ a tudíž derivaci e podle \mathbf{u} jako $\frac{\partial e}{\partial \mathbf{u}} = \frac{\mathbf{u}}{\rho} = \mathbf{v}$, čehož můžeme využít při odvozování vztahu mezi celkovou a parciálními rychlostmi následovně

$$\left. \begin{aligned}\mathbf{u}^* &\stackrel{(2.2)}{=} -\frac{1}{s^\dagger} \mathbf{u}^\dagger = -\frac{1}{T} \frac{\partial e}{\partial \mathbf{u}} = -\frac{\mathbf{v}}{T} \\ \mathbf{u}^* &\stackrel{(3.2)}{=} \frac{\partial S}{\partial \mathbf{u}_\alpha} = \mathbf{u}_\alpha^* \stackrel{(2.2)}{=} -\frac{1}{s^\dagger} \mathbf{u}_\alpha^\dagger = -\frac{\mathbf{v}_\alpha}{T}\end{aligned} \right\} \Rightarrow \mathbf{v} = \mathbf{v}_\alpha, \alpha \in \{1, \dots, N\}.$$

Celkem tedy pro nereaktivní směs se stavovými proměnnými $\rho, \mathbf{u}, e, \rho_\alpha, \mathbf{u}_\alpha, e_\alpha$ a celkovou entropií rovnou součtu parciálních dostáváme z principu maxima entropie rovnost celkové a parciálních teplot a stejně tak chemických potenciálů a rychlostí.

4.2.1 Kinematická a napěťová okrajová podmínka

Dále uvažujme rozhraní mezi dvěma N -složkovými směsmi s těmito vlastnostmi (nereaktivní směsi, celková entropie součtem parciálních), situace tedy bude odpovídat Obrázku 3.1 z předchozí kapitoly. Pokud budeme uvažovat klasickou kinematickou okrajovou podmínku ve formě spojitosti rychlosti na hranici (tj. $\mathbf{v}^I = \mathbf{v}^{II}$), dostaneme **kinematickou okrajovou podmínku** pro jednotlivé složky směsí ve tvaru

$$\mathbf{v}_\alpha^I = \mathbf{v}^I = \mathbf{v}^{II} = \mathbf{v}_\beta^{II}, \quad \alpha, \beta \in \{1, \dots, N\}.$$

Pokusme se nyní určit rozklad celkového tlaku do parciálních tlaků, čehož může být dále využito k odvození napěťové okrajové podmínky. Toto odvození provedeme pro N -složkovou směs Eulerovských tekutin, tedy nestlačitelných kapalin a plynů s nulovou viskozitou. Pro složky takové směsi platí ([8]), že tlak složky α (pro $\alpha \in \{1, \dots, N\}$) lze vypočítat jako

$$p_\alpha = -\varepsilon_\alpha + \rho_\alpha \mu_\alpha + T_\alpha s_\alpha.$$

Celkový tlak je pak součtem těchto parciálních tlaků, neboli $p = \sum_{\alpha=1}^N p_\alpha$. S využitím odvozených rovností teplot, chemických potenciálů a rychlostí dostáváme

$$\begin{aligned} p &= \sum_{\alpha=1}^N p_\alpha = \sum_{\alpha=1}^N (-\varepsilon_\alpha + \rho_\alpha \mu_\alpha + T_\alpha s_\alpha) = \sum_{\alpha=1}^N (-\varepsilon_\alpha + \rho_\alpha \mu + T s_\alpha) = - \sum_{\alpha=1}^N \varepsilon_\alpha + \mu \sum_{\alpha=1}^N \rho_\alpha + T \sum_{\alpha=1}^N s_\alpha = \\ &= -\varepsilon + \rho \mu + T s, \end{aligned}$$

tedy očekávaný vztah mezi celkovým tlakem a ostatními celkovými veličinami směsi. Vyjádřením μ z této rovnice a dosazením do vztahu pro p_α výše pak získáme hledanou závislost p_α na p , po úpravách

$$p_\alpha = -\varepsilon_\alpha + \rho_\alpha \mu + T s_\alpha = \frac{\rho_\alpha}{\rho} p + \left(-\varepsilon_\alpha + \frac{\rho_\alpha}{\rho} \varepsilon \right) + T \left(s_\alpha - \frac{\rho_\alpha}{\rho} s \right). \quad (4.15)$$

Z výsledného vztahu vidíme, že často využívaný vztah pro parciální tlak jako váženou část (hmotnostním, hustotním apod. zlomkem) celkového tlaku se shoduje s odhadem získaným pomocí principu maxima entropie pouze v případě, že člen $\left(-\varepsilon_\alpha + \frac{\rho_\alpha}{\rho} \varepsilon \right) + T \left(s_\alpha - \frac{\rho_\alpha}{\rho} s \right)$ je roven nule. Taková situace nastává, pokud celková specifická vnitřní energie i celková hustota entropie jsou mezi jednotlivé složky rozloženy v souladu s hmotnostními (apod.) zlomky. Výsledný odhad rozložení celkového tlaku do tlaků parciálních je tedy obecně netriviální, a proto lze říci, že ani rozklad celkového napětí (a tedy napěťová okrajová podmínka) nebude triviální.

Budeme opět uvažovat hranici mezi dvěma N -složkovými směsmi daných vlastností (v tomto případě směsmi Eulerovských tekutin), značení dle Obrázku 3.1. Pro každou ze směsí nezávisle určíme vztah pro parciální tlak, tj. pro $\alpha, \beta \in \{1, \dots, N\}$ máme

$$\begin{aligned} p_\alpha^I &= \frac{\rho_\alpha^I}{\rho^I} p^I + \left(-\varepsilon_\alpha^I + \frac{\rho_\alpha^I}{\rho^I} \varepsilon^I \right) + T^I \left(s_\alpha^I - \frac{\rho_\alpha^I}{\rho^I} s^I \right), \\ p_\beta^{II} &= \frac{\rho_\beta^{II}}{\rho^{II}} p^{II} + \left(-\varepsilon_\beta^{II} + \frac{\rho_\beta^{II}}{\rho^{II}} \varepsilon^{II} \right) + T^{II} \left(s_\beta^{II} - \frac{\rho_\beta^{II}}{\rho^{II}} s^{II} \right). \end{aligned}$$

Při uvažování spojitosti sil na hranici dostáváme pro napětí podmínku $\sigma^I = \sigma^{II}$, kde pro Eulerovskou tekutinu platí, že tenzor napětí lze vypočítat jako $\sigma = -p\mathbb{I}$ (koeficient viskozity je roven nule). Napětí jednotlivých složek první směsi tak můžeme vyjádřit pomocí celkového napětí druhé směsi jako

$$\sigma_\alpha^I = \frac{\rho_\alpha^I}{\rho^I} \sigma^I + \left(-\varepsilon_\alpha^I + \frac{\rho_\alpha^I}{\rho^I} \varepsilon^I \right) \mathbb{I} + T^I \left(s_\alpha^I - \frac{\rho_\alpha^I}{\rho^I} s^I \right) \mathbb{I} = \frac{\rho_\alpha^I}{\rho^I} \sigma^{II} + \left(-\varepsilon_\alpha^I + \frac{\rho_\alpha^I}{\rho^I} \varepsilon^I \right) \mathbb{I} + T^I \left(s_\alpha^I - \frac{\rho_\alpha^I}{\rho^I} s^I \right) \mathbb{I}. \quad (4.16)$$

Pokud bychom chtěli propojit jednotlivá napětí složek první směsi s napětími složek druhé směsi, můžeme vyjádřit σ^{II} jako

$$\sigma^{II} = \frac{\rho^{II}}{\rho_\beta^{II}} \sigma_\beta^{II} - \frac{\rho^{II}}{\rho_\beta^{II}} \left(-\varepsilon_\beta^{II} + \frac{\rho_\beta^{II}}{\rho^{II}} \varepsilon^{II} \right) \mathbb{I} - T^{II} \frac{\rho^{II}}{\rho_\beta^{II}} \left(s_\beta^{II} - \frac{\rho_\beta^{II}}{\rho^{II}} s^{II} \right) \mathbb{I}.$$

Po dosazení za σ^{II} do rovnice (4.16) tak získáme **napět'ovou okrajovou podmínku** pro jednotlivé složky směsí ve tvaru

$$\sigma_\alpha^I = \frac{\rho_\alpha^I \rho^{II}}{\rho^I \rho_\beta^{II}} \sigma_\beta^{II} + \left(-\varepsilon_\alpha^I + \frac{\rho_\alpha^I}{\rho^I} \varepsilon^I \right) \mathbb{I} - \frac{\rho_\alpha^I \rho^{II}}{\rho^I \rho_\beta^{II}} \left(-\varepsilon_\beta^{II} + \frac{\rho_\beta^{II}}{\rho^{II}} \varepsilon^{II} \right) \mathbb{I} + T^I \left(s_\alpha^I - \frac{\rho_\alpha^I}{\rho^I} s^I \right) \mathbb{I} - T^{II} \frac{\rho_\alpha^I \rho^{II}}{\rho^I \rho_\beta^{II}} \left(s_\beta^{II} - \frac{\rho_\beta^{II}}{\rho^{II}} s^{II} \right) \mathbb{I}. \quad (4.17)$$

V konkrétních případech je ještě třeba dosadit odhad parciálních veličin v této rovnici (hustoty, hustoty entropie apod.) získaný pomocí principu maxima entropie aplikovaného na danou situaci.

4.2.2 Okrajové podmínky pro směs ideálních plynů

Vraťme se nyní ke konkrétnímu případu směsi, který jsme zkoumali na začátku kapitoly, to jest dvoufázové směsi ideálních plynů.

Kinematická okrajová podmínka odpovídá obecné podmínce odvozené v minulé podsekcí, tj. všechny rychlosti na hranici jsou si rovny.

Co se týče napět'ové okrajové podmínky, pomocí vztahů pro ρ_α , \mathbf{u}_α a e_α získaných v Sekci 4.1 můžeme ze vzorce (4.15) odvodit konkrétní podobu závislosti p_α na p (a dalších celkových veličinách) pro tento typ směsi. Po úpravách tak dostáváme

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{\rho_1}{\rho} p + \left(-\varepsilon_1 + \frac{\rho_1}{\rho} \varepsilon \right) + T \left(s_1 - \frac{\rho_1}{\rho} s \right) = \frac{\rho_1}{\rho} p + \left(-e_1 + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{u}_1^2}{\rho_1} + \frac{\rho_1}{\rho} \varepsilon \right) + T \left(s_1 - \frac{\rho_1}{\rho} s \right) = \\ &= \frac{\rho_1}{\rho} p + \frac{\rho_1}{\rho} \left(-\frac{2e\rho^2 + \mathbf{u}^2 (\kappa^{-1} - 1) (\rho - \rho_1)}{2\rho (\rho_1 + \kappa^{-1} (\rho - \rho_1))} + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{u}^2}{\rho} + \varepsilon \right) + T \left(s_1 - \frac{\rho_1}{\rho} (s_1 + s_2) \right), \end{aligned}$$

kde

$$\begin{aligned} s_1 &= k_B \frac{\rho_1}{m_1} \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{m_1}{\rho_1} \left(\frac{4\pi m_1^2}{3h^2} \frac{e - \frac{\mathbf{u}^2}{2\rho}}{\rho + (\kappa - 1)\rho_1} \right)^{3/2} \right) \right), \\ s_2 &= k_B \frac{\rho - \rho_1}{m_2} \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{m_2}{\rho - \rho_1} \left(\frac{4\pi m_2^2}{3h^2} \frac{e - \frac{\mathbf{u}^2}{2\rho}}{\rho + (\kappa - 1)(\rho - \rho_1)} \right)^{3/2} \right) \right) \end{aligned}$$

a $\rho_1(\rho, \mathbf{u}, e)$ je dáno implicitně (viz (4.14)) rovnicí

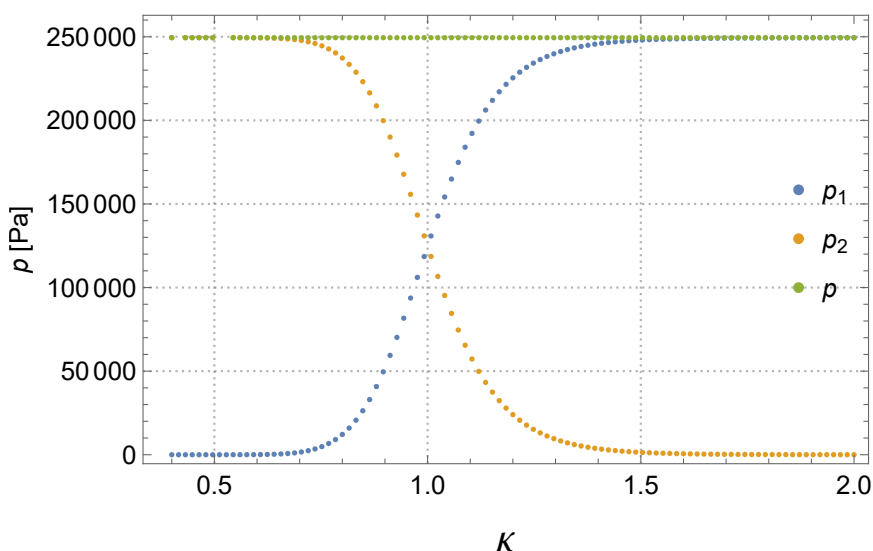
$$\rho - \rho_1 = \kappa^{\frac{5}{2}\kappa} m_2^{4(1-\kappa)} \rho_1^\kappa \left(\frac{4\pi}{3} \frac{e - \frac{1}{2\rho} \mathbf{u}^2}{h^2 (\kappa\rho_1 + (\rho - \rho_1))} \right)^{\frac{3}{2}(1-\kappa)}.$$

Získali jsme tak zápis parciálního tlaku p_1 pomocí celkových proměnných směsi, stejným způsobem lze samozřejmě určit i vztah pro p_2 . Pokud bychom chtěli obecně odvodit okrajovou podmínku pro parciální tlaky dvou sousedících směsí, můžeme dále postupovat jako v obecném případě zpracovaném v minulé podsekcí (viz výsledný vztah (4.17)), avšak v praxi budeme spíše pracovat s konkrétními hodnotami veličin, proto si raději výpočet ilustrujeme na příkladu.

Všimněme si, že v případě, že $\kappa = 1$ (neboli $m_1 = m_2$, tedy $\rho_1 = \rho/2$), získáme pro parciální tlaky vztah

$$p_1 = \frac{1}{2}p = p_2.$$

Hodnoty tlaků pro další volby κ můžeme určit numericky pro data daná konkrétní úlohou. Pro ilustraci uvažujme dvoufázovou směs ideálních plynů s celkovými stavovými proměnnými $\rho = 1 \text{ kgm}^{-3}$, $\mathbf{u} = 0 \text{ ms}^{-1}$, $e = 374 \text{ kJm}^{-3}$ (tato volba odpovídá teplotě $T = 300 \text{ K}$) a hmotností částic druhé složky $m_2 = 10 \text{ Da}$. Pro takto definovaný systém dostaneme následující (Obrázek 4.1) závislost tlaků na poměru hmotností κ .



Obrázek 4.1: Graf velikosti parciálních tlaků p_1 a p_2 a celkového tlaku p dvoufázové směsi ideálních plynů v závislosti na parametru $\kappa = \frac{m_2}{m_1}$ pro $\rho = 1 \text{ kgm}^{-3}$, $\mathbf{u} = 0 \text{ ms}^{-1}$, $e = 374 \text{ kJm}^{-3}$ a $m_2 = 10 \text{ Da}$.

Vidíme, že parciální tlaky se mění v důsledku změn hmotnosti částic m_1 (m_2 je konstantní), ale celkový tlak na κ nezávisí. Konkrétně tlak prvního plynu p_1 roste s klesající hmotností jeho částic (respektive rostoucím κ) a tlak druhého plynu p_2 naopak s klesajícím m_1 také klesá.

4.3 Směs van der Waalsových plynů

Uvažujme nyní o něco reálnější situaci, než je směs ideálních plynů, a to tzv. van der Waalsovy plyny. Jako van der Waalsův plyn označujeme ([12]) plyn splňující stavovou rovnici $(p + \tilde{a}\frac{n^2}{V^2})(V - \tilde{b}n) = nRT$, kde p je tlak, n látkové množství, V objem, R molární plynová konstanta, T termodynamická teplota a \tilde{a}, \tilde{b} experimentálně stanovitelné konstanty daného plynu. Jde tedy o rozšíření modelu ideálního plynu, a to konkrétně o síly působící mezi částicemi (reprezentované konstantou \tilde{a}) a rozměry částic (zohledněny v konstantě \tilde{b}).

Hustotu entropie α -té složky směsi van der Waalsových plynů lze zapsat jako

$$s_\alpha = \frac{3}{2} \frac{k_B}{m_\alpha} \rho_\alpha \ln \frac{T_\alpha}{T_{\text{ref}}} - \frac{k_B}{m_\alpha} \rho_\alpha \ln \left(C_\alpha \frac{\frac{\rho_\alpha}{m_\alpha}}{1 - \frac{\nu_\alpha \rho_\alpha}{m_\alpha}} \right), \quad (4.18)$$

kde ν_α je tzv. vyloučený molární objem (tedy objem jedné částice) a T_{ref} a C_α představují váhy příspěvků k entropii. Hustota energie α -té složky stejné směsi je dána vztahem

$$e_\alpha = \frac{1}{2} \frac{\mathbf{u}_\alpha^2}{\rho_\alpha} + \frac{3}{2} \frac{k_B}{m_\alpha} \rho_\alpha T_\alpha - a_\alpha \rho_\alpha^2, \quad (4.19)$$

kde a_α označuje konstantu charakterizující přitažlivé síly mezi částicemi. Vyjádřením T_α z rovnice (4.19) a dosazením do (4.18) dostáváme hustotu entropie α -té složky ve tvaru

$$s_\alpha = \frac{3}{2} \frac{k_B}{m_\alpha} \rho_\alpha \ln \frac{e_\alpha - \frac{1}{2} \frac{\mathbf{u}_\alpha^2}{\rho_\alpha} + a_\alpha \rho_\alpha^2}{\frac{3}{2} \frac{k_B}{m_\alpha} \rho_\alpha T_{\text{ref}}} - \frac{k_B}{m_\alpha} \rho_\alpha \ln \left(C_\alpha \frac{\frac{\rho_\alpha}{m_\alpha}}{1 - \frac{\nu_\alpha \rho_\alpha}{m_\alpha}} \right).$$

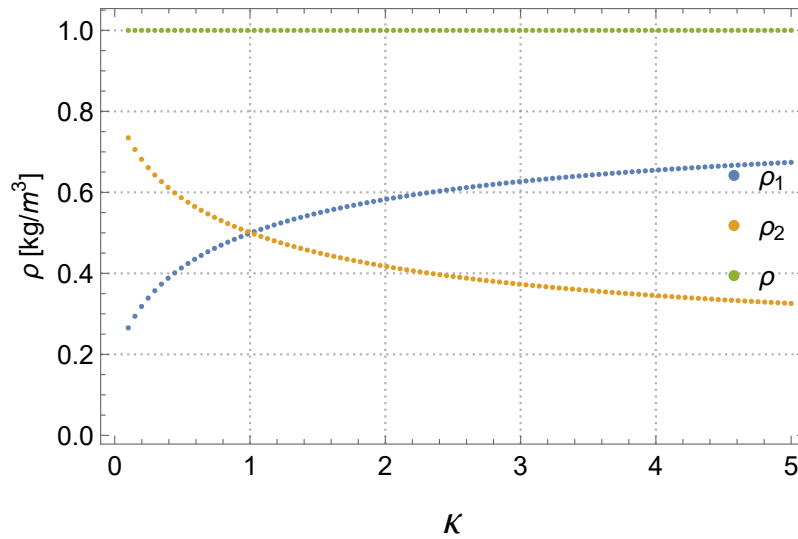
Můžeme také pomocí volné energie $f_\alpha = e_\alpha - T s_\alpha$ určit tlak v rovnovážném stavu ($\mathbf{u}_\alpha = 0$), a to následujícím způsobem

$$p_\alpha = \rho_\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial \rho_\alpha} - f_\alpha = \frac{k_B T_\alpha}{\frac{m_\alpha}{\rho_\alpha} - \nu_\alpha} - a_\alpha \rho_\alpha^2 = \frac{n_\alpha R T_\alpha}{V_\alpha - N_A \nu_\alpha n_\alpha} - a_\alpha m_\alpha^2 N_A^2 \frac{n_\alpha^2}{V_\alpha^2},$$

což odpovídá výše zmíněné stavové rovnici van der Waalsova plynu pro parametry $\tilde{a}_\alpha = a_\alpha m_\alpha^2 N_A^2$ a $\tilde{b}_\alpha = N_A \nu_\alpha$.

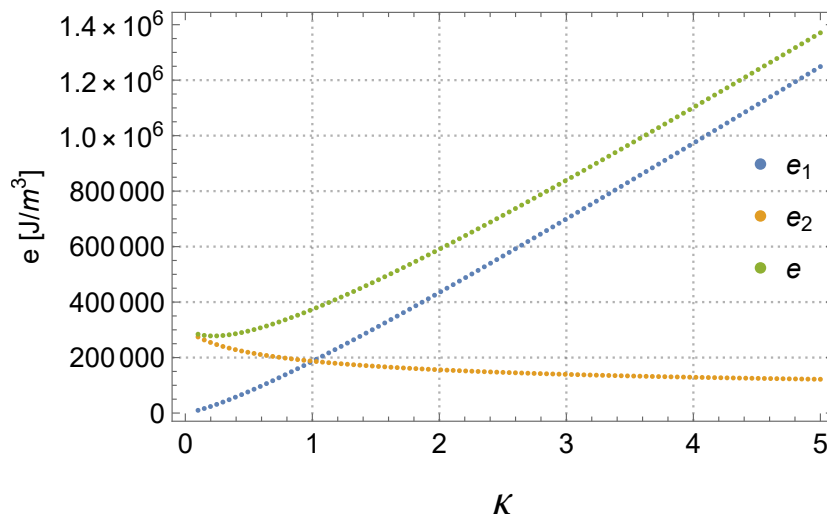
V tomto případě nebudeme odvozovat vzorce pro odhad rozkladu celkových veličin teoreticky, ale numericky pro konkrétní ilustrační případ (viz soubor v programu Mathematica přiložený k diplomové práci). Opět budeme uvažovat dvoufázovou směs, pro kterou je celková entropie součtem parciálních. Hodnoty celkových stavových proměnných volíme jako $\rho = 1 \text{ kgm}^{-3}$, $\mathbf{u} = 0 \text{ ms}^{-1}$, $T = 300 \text{ K}$ a ostatní potřebné parametry jako $a_\alpha = \frac{3 \cdot 10^{-49}}{m_\alpha^2} \text{ Jm}^3$, $\nu_\alpha = 10^{-28} \text{ m}^3$, $T_{\text{ref}} = 300 \text{ K}$, $m_2 = 10 \text{ Da}$, $C_\alpha = \frac{1}{10} \frac{m_\alpha}{\rho} \text{ m}^3$.

Výsledné hodnoty veličin zobrazíme graficky opět v závislosti na $\kappa = m_2/m_1$. Konkrétně na Obrázku 4.2 můžeme vidět jednotlivých parciální hustoty ve srovnání s konstantní celkovou hustotou $\rho = 1 \text{ kgm}^{-3}$, na Obrázku 4.3 potom celkovou a parciální hustoty celkové energie.



Obrázek 4.2: Graf odhadu hodnot parciálních hustot směsi dvou van der Waalsových plynů v závislosti na $\kappa = m_2/m_1$ pro $\rho = 1 \text{ kgm}^{-3}$, $\mathbf{u} = 0 \text{ ms}^{-1}$, $T = 300 \text{ K}$, $a_\alpha = \frac{3 \cdot 10^{-49}}{m_\alpha^2} \text{ Jm}^3$, $v_\alpha = 10^{-28} \text{ m}^3$, $T_{\text{ref}} = 300 \text{ K}$, $m_2 = 10 \text{ Da}$, $C_\alpha = \frac{1}{10} \frac{m_\alpha}{\rho} \text{ m}^3$.

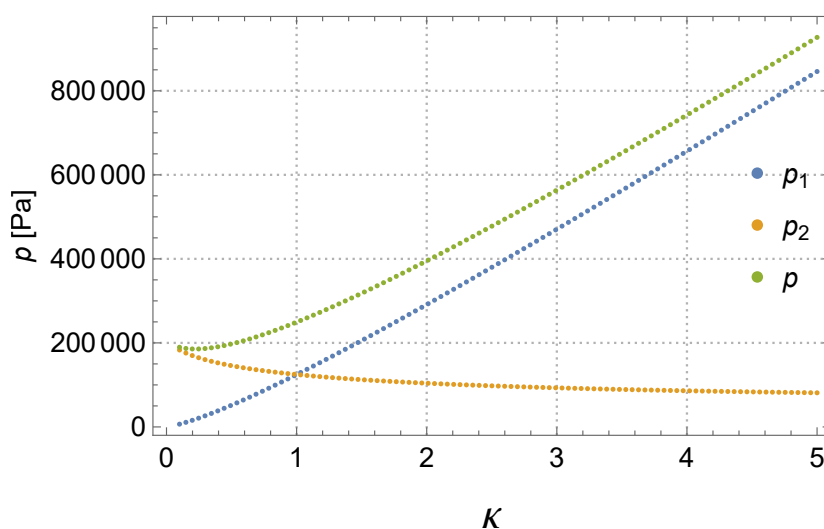
Hustota ρ_1 roste s rostoucím κ (klesající hmotností částic m_1), zatímco ρ_2 s rostoucím κ klesá tak, aby byla zachována konstantní celková hustota jako součet $\rho_1 + \rho_2$. Pro $\kappa = 1$ platí (stejně jako u ideálního plynu), že $\rho_1 = \rho_2 = \rho/2$.



Obrázek 4.3: Graf odhadu hodnot parciálních hustot celkových energií a celkové hustoty celkové energie směsi dvou van der Waalsových plynů v závislosti na $\kappa = m_2/m_1$ pro $\rho = 1 \text{ kgm}^{-3}$, $\mathbf{u} = 0 \text{ ms}^{-1}$, $T = 300 \text{ K}$, $a_\alpha = \frac{3 \cdot 10^{-49}}{m_\alpha^2} \text{ Jm}^3$, $v_\alpha = 10^{-28} \text{ m}^3$, $T_{\text{ref}} = 300 \text{ K}$, $m_2 = 10 \text{ Da}$, $C_\alpha = \frac{1}{10} \frac{m_\alpha}{\rho} \text{ m}^3$.

U hustot energií vidíme, že hustota celkové energie druhé složky směsi s rostoucím κ mírně klesá, oproti tomu e_1 s rostoucím κ rychle roste, a tedy i celková hustota celkové energie (jako součet $e_1 + e_2$) s rostoucím κ rychle roste (pouze do $\kappa = 0,2$ mírně klesá). Opět platí, že pro $\kappa = 1$ je $e_1 = e_2 = e/2$.

Pokud se budeme zabývat okrajovou podmínkou na hranici této směsi, budeme potřebovat rozklad celkového tlaku na tlaky parciální (kinematickou okrajovou podmínku neřešíme, neboť rychlost je nulová). Odhad takového rozkladu pro výše zadané veličiny pro různá κ můžeme vidět na Obrázku 4.4.



Obrázek 4.4: Graf odhadu velikosti parciálních tlaků a celkového tlaku dvofázové směsi dvou van der Waalsových plynů v závislosti na $\kappa = m_2/m_1$ pro $\rho = 1 \text{ kgm}^{-3}$, $\mathbf{u} = 0 \text{ ms}^{-1}$, $T = 300 \text{ K}$, $a_\alpha = \frac{3 \cdot 10^{-49}}{m_\alpha^2} \text{ Jm}^3$, $v_\alpha = 10^{-28} \text{ m}^3$, $T_{\text{ref}} = 300 \text{ K}$, $m_2 = 10 \text{ Da}$, $C_\alpha = \frac{1}{10} \frac{m_\alpha}{\rho} \text{ m}^3$.

Z grafu je zřejmé, že chování tlaků v závislosti na κ je velmi podobné chování hustot celkových energií. Tedy p_2 mírně klesá a p_1 a p výrazně rostou (p až od $\kappa = 0,2$) s klesajícím m_1 . Pro $\kappa = 1$ získáváme $p_1 = p_2 = p/2$. Vidíme, že v tomto případě, na rozdíl od ideálního plynu, je celkový tlak závislý na hodnotě parametru κ , protože tento model plynu uvažuje interakce mezi částicemi a jejich objem.

4.4 Porovnání výsledků

K problému rozkladu celkového tlaku na tlaky parciální lze přistupovat různými metodami a obdržet tak různé výsledné vztahy. Z dříve navrhovaných vztahů zmiňme například $p_\alpha = \rho \rho_\alpha \frac{\partial F}{\partial \rho_\alpha} - \Phi$, dle [18], pro složku směsi α , kde F a Φ jsou určeny k dalšímu zkoumání, nebo $p_\alpha = \rho_\alpha^2 \frac{\partial A_\alpha}{\partial \rho_\alpha}$ (viz [19]) pro A Helmholtzovu volnou energii. Dalším návrhem rozkladu celkového tlaku je vztah $p_\alpha = p \rho_\alpha v_\alpha$ (představen v [16] a poté podrobněji odvozen v [17]), kde v_α je parciální specifický objem, a lze také vycházet například z Daltonova zákona parciálních tlaků.

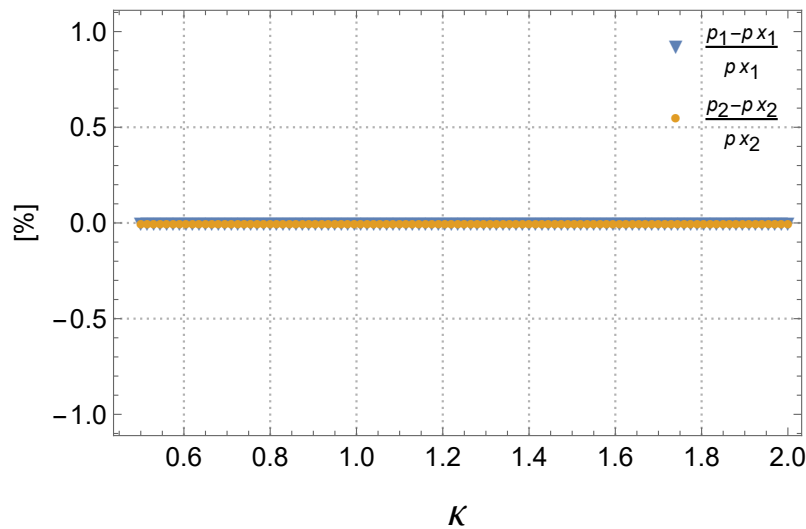
Porovnejme nyní odhady tlaků získané v této práci pomocí principu maxima entropie pro dva zkoumané případy (dvoufázová směs ideálních plynů a dvoufázová směs van der Waalsových plynů) s jinými návrhy- nejprve s Daltonovým zákonem parciálních tlaků a poté s distribucí celkového tlaku podle hustotního zlomku.

4.4.1 S Daltonovým zákonem

Daltonův zákon mimo jiné říká (viz Podsekcce 2.1.2), že tlak složky směsi lze vypočítat vynásobením celkového tlaku molárním zlomkem ($p_\alpha = x_\alpha p = \frac{n_\alpha}{\sum_\beta n_\beta} p$). Srovnajme toto pozorování s hodnotami parciálních tlaků získanými v minulé sekci pomocí principu maxima entropie pro směs ideálních plynů a směs van der Waalsových plynů. Molární zlomek můžeme zapsat jako

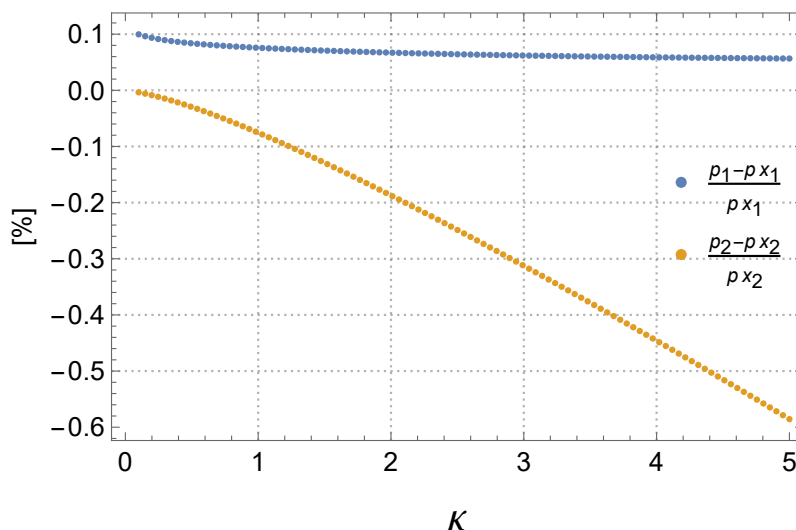
$$x_\alpha = \frac{\frac{\rho_\alpha}{m_\alpha}}{\sum_\beta \frac{\rho_\beta}{m_\beta}}.$$

Vykreslíme tedy pro obě dvě směsi rozdíl mezi vypočítanými tlaky a tlaky dle Daltonova zákona (škálovaný na tlak dle Daltonova zákona) v závislosti na poměru hmotností κ , neboli počítáme $\frac{p_\alpha - x_\alpha p}{x_\alpha p}$.



Obrázek 4.5: Graf procentuálního rozdílu odhadu parciálních tlaků směsi dvou ideálních plynů získaného pomocí principu maxima entropie a parciálních tlaků dle Daltonova zákona, škálovaný na tlak dle Daltonova zákona, v závislosti na $\kappa = m_2/m_1$.

Z Obrázku 4.5 vidíme, že pro směs ideálních plynů se nezávisle na κ náš odhad tlaků neliší od Daltonova zákona, to jest navržená metoda odhadu parciálních tlaků pomocí principu maxima entropie předpovídá Daltonův zákon jako nejpravděpodobnější odhad rozkladu celkového tlaku směsi.



Obrázek 4.6: Graf procentuálního rozdílu odhadu parciálních tlaků směsi dvou van der Waalsových plynů získaného pomocí principu maxima entropie a parciálních tlaků dle Daltonova zákona, škálovaný na tlak dle Daltonova zákona, v závislosti na $\kappa = m_2/m_1$.

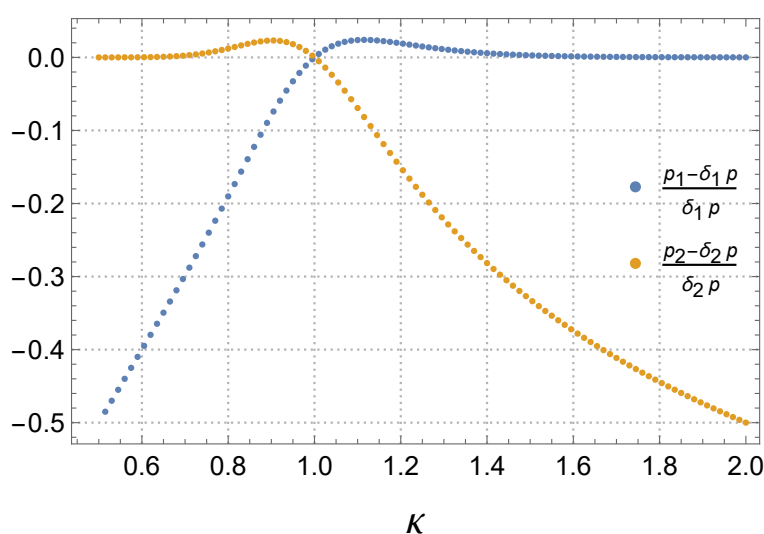
Na rozdíl od směsi ideálních plynů, pro směs plynů van der Waalsových dostáváme odchylku od Daltonova zákona, viz Obrázek 4.6. Pro tlak p_1 je tato odchylka velmi podobná pro všechny hodnoty κ a nepřesahuje 0,1 %, u tlaku p_2 odchylka roste s rostoucím κ a je v řádu desetin procenta. Tento výsledek ukazuje, že v tomto případě námi navrhovaná metoda už nepředpovídá Daltonův zákon jako nejpravděpodobnější odhad rozkladu tlaku (nicméně stále se odhad pohybuje relativně blízko něj), což není překvapivé vzhledem k tomu, že Daltonův zákon (přesně) platí pouze pro ideální plyny. Můžeme tak námi vypočítané vztahy (a navrhovanou metodu obecně) chápat jako jeho korekci pro reálnější případy.

4.4.2 S rozkladem tlaku dle hustotního zlomku

Nyní obdobně srovnáme vypočtené parciální tlaky s jiným konceptem využívaným (např. [13], [14]) pro určení rozkladu celkového tlaku na parciální, a to relativním hustotním zlomkem, ozn $\delta_\alpha = \frac{\rho_\alpha}{\rho}$. Určíme tedy, jak se námi získané odhady tlaků p_α liší od $\delta_\alpha p$, konkrétně spočítáme hodnoty

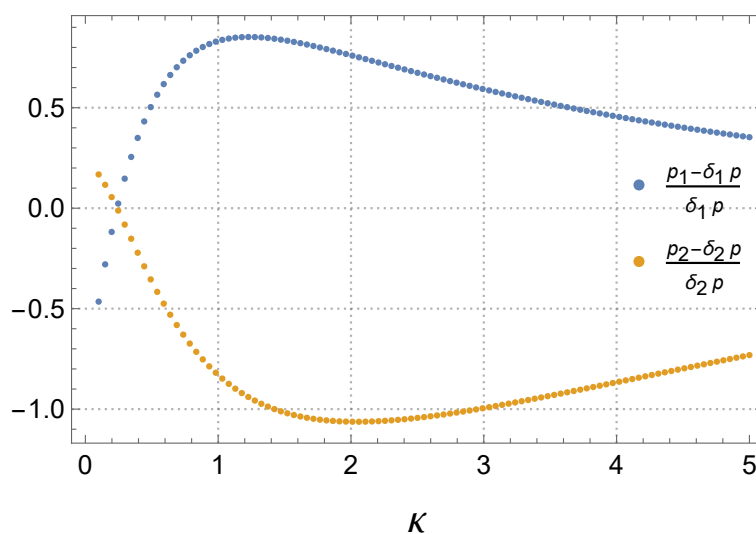
$$\frac{p_\alpha - \delta_\alpha p}{\delta_\alpha p} \stackrel{(4.15)}{=} \frac{\left(-\varepsilon_\alpha + \frac{\rho_\alpha}{\rho} \varepsilon\right) + T \left(s_\alpha - \frac{\rho_\alpha}{\rho} s\right)}{\delta_\alpha p}.$$

Jinými slovy zjišťujeme, jak velký význam má korekční člen $\left(-\varepsilon_\alpha + \frac{\rho_\alpha}{\rho} \varepsilon\right) + T \left(s_\alpha - \frac{\rho_\alpha}{\rho} s\right)$, získaný v rovnici (4.15), vzhledem k tlaku $\frac{\rho_\alpha}{\rho} p$.



Obrázek 4.7: Graf rozdílu odhadu parciálních tlaků směsi dvou ideálních plynů vypočítaného pomocí principu maxima entropie a parciálních tlaků získaných rozkladem celkového tlaku podle hustotních zlomků, škálovaný na $\delta_\alpha p$, v závislosti na $\kappa = m_2/m_1$.

U směsi ideálních plynů (viz Obr. 4.7) vidíme, že tlak p_1 se dobře shoduje s $\frac{\rho_1}{\rho} p$ pro $\kappa \geq 1$ (tj. $m_1 \leq 10$ Da), ale pro menší hodnoty κ se velmi liší. Naopak tlak p_2 relativně odpovídá $\frac{\rho_2}{\rho} p$ pro $\kappa \leq 1$, ale s rostoucím κ se odchylka rychle zvětšuje. Vidíme, že pro $\kappa = 1$ platí $p_1 = p_2 = \frac{\rho_1}{\rho} p = \frac{\rho_2}{\rho} p$, což je ve shodě s našimi předchozími poznatky, neboť pro $\kappa = 1$ platí $\rho_1 = \rho_2 = \rho/2$ a $p_1 = p_2 = p/2$.



Obrázek 4.8: Graf rozdílu odhadu parciálních tlaků směsi dvou van der Waalsových plynů vypočítaného pomocí principu maxima entropie a parciálních tlaků získaných rozkladem celkového tlaku podle hustotních zlomků, škálovaný na $\delta_\alpha p$, v závislosti na $\kappa = m_2/m_1$.

I u směsi van der Waalsových plynů je odchylka vypočítaných parciálních tlaků od $\frac{\rho_\alpha}{\rho} p$ velká, přesný průběh závislosti této odchylky na κ lze vidět na Obrázku 4.8. Všimněme si, že pro $\kappa = 1$ se odchylky velikostně shodují, ale jedna je kladná a druhá záporná. Nejbližší $\frac{\rho_\alpha}{\rho} p$ jsou (při námi definovaných veličinách) parciální tlaky zhruba pro $\kappa = 0,25$ (tj. $m_1 = 40$ Da, $m_2 = 10$ Da).

Ačkoliv konkrétní závislost na κ se pro obě směsi liší, je u obou vidět velký význam korekčního členu, a tedy můžeme obecně říct, že metoda odhadu parciálních tlaků pomocí principu maxima entropie nepředpovídá rozklad pomocí relativních hustotních zlomků jako nejpravděpodobnější odhad rozkladu celkového tlaku směsi.

Závěr

Práce se věnovala problematice obecného odvození okrajových podmínek pro směsi, což je stále otevřený problém v teorii směsí. Hlavním cílem bylo představit novou metodu odhadu okrajových podmínek a použít ji na konkrétní případy směsí.

Námi navrhovaná metoda využívá principu maxima entropie, který umožňuje přecházet od méně detailní úrovně popisu systému do úrovně detailnější, a to tak, že poskytuje (z hlediska entropie) nejpravděpodobnější odhad zobrazení z méně detailní úrovně do detailnější na základě dostupných znalostí o systému. Této vlastnosti jsme využili ve směsích při hledání zápisu parciálních stavových proměnných pomocí stavových proměnných směsi jako celku. Se znalostí rozkladu celkových veličin tak můžeme libovolnou jejich funkci také rozložit do funkcí jednotlivých složek a ty pak použít i pro rozklad klasických okrajových podmínek.

Metodu jsme aplikovali na dva různé příklady směsí - pro směs dvou ideálních plynů jsme provedli analytické odvození rozkladu stavových veličin, u směsi dvou van der Waalsových plynů jsme obdobnou úlohu vyřešili numericky. Odvodili jsme také vztahy pro rychlost, teplotu a chemický potenciál na hranici nereaktivní směsi tekutin. Dále jsme se věnovali výpočtu parciálních tlaků (napět'ové okrajové podmínice), kdy jsme pro oba dva zkoumané případy porovnali námi získané odhady parciálních tlaků s jinými využívanými vztahy. Zjistili jsme, že navrhované vztahy by mohly fungovat jako korekce Daltonova zákona pro reálné plyny a že pouhé vážení celkového tlaku hustotním zlomkem nestačí k přesnému výpočtu parciálních tlaků.

Ukázali jsme, že navrhovaná metoda je obecným nástrojem, jak přenést známé okrajové podmínky na úrovni kontinua do okrajových podmínek pro jednotlivé složky, musíme však mít na paměti, že jde o odhad těchto podmínek, byť nejpravděpodobnější na základě dostupných informací. Závěry této práce a získané výsledky byly publikovány v článku [24].

Prostor pro další výzkum je široký, především by mohlo jít o aplikaci metody na složitější systémy, lze například změnit volbu stavových proměnných, vynechat předpoklad, že celková entropie je součtem parciálních, či uvažovat reaktivní směsi. Ačkoliv v konkrétních složitějších případech se nejspíše budou objevovat různé výpočetní problémy, rámec metody by měl zůstat stále stejný a obecně aplikovatelný.

Literatura

- [1] Chadwick, Peter. *Continuum mechanics: Concise Theory and Problems*. Dover Publications, 1999.
- [2] Maršík, František. *Termodynamika kontinua*. Academia, 1999.
- [3] Bowen, Ray M. *Theory of mixtures*. In 'Continuum Physics', A. C. Eringen (Ed), Academic Press, Vol 1, 1976.
- [4] Irgens, Fridtjov. *Continuum mechanics*. Springer, 2008.
- [5] Callen, Herbert B. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. John Wiley & sons, 2006.
- [6] De Groot, Sybren Rurds, and Peter Mazur. *Non-equilibrium thermodynamics*. Courier Corporation, 2013.
- [7] Gurtin, Morton E., Eliot Fried, and Lallit Anand. *The mechanics and thermodynamics of continua*. Cambridge University Press, 2010.
- [8] Pavelka, Michal, Václav Klika, and Miroslav Grmela. *Multiscale Thermo-Dynamics: Introduction to GENERIC*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2018.
- [9] Grmela, Miroslav, Václav Klika, and Michal Pavelka. *Reductions and extensions in mesoscopic dynamics*. Physical Review E 92, no. 3, 2015, Article 032111.
- [10] Klika, Václav, Michal Pavelka, Petr Vágner, and Miroslav Grmela. *Dynamic maximum entropy reduction*. Entropy 21, no. 7, 2019, 715.
- [11] Borgnakke, Claus, and Richard E. Sonntag. *Fundamentals of Thermodynamics*, 8th Edition. John Wiley & sons, 2013.
- [12] Atkins, Peter, Julio De Paula, and James Keeler. *Atkins' Physical Chemistry*, 11th Edition. Oxford University Press, 2017.
- [13] Prasad, Sharad C., K.R. Rajagopal. *On the Diffusion of Fluids Through Solids Undergoing Large Deformations*. Mathematics and Mechanics of Solids, 11(3), 2006, 291-305.
- [14] Klika, Václav, J.P. Whiteley, C.P. Brown, and E.A. Gaffney. *The combined impact of tissue heterogeneity and fixed charge for models of cartilage: the one-dimensional biphasic swelling model revisited*. Biomechanics and Modeling in Mechanobiology, 18(4), 2019 Aug, 953-968.
- [15] Bear, Jacob, and Yehuda Bachmat. *Introduction to Modeling of Transport Phenomena in Porous Media*. Springer Dordrecht, 1990.

- [16] Samohýl, Vít, Ivan Samohýl, and Petr Voňka. Partial Pressures in Thermodynamics of Classical Fluid Mixtures. *Acta Chimica Slovaca*, 5(1), 2012, 29–36.
- [17] Pavelka, Michal, František Maršík, and Václav Klika. *Consistent theory of mixtures on different levels of description*. International Journal of Engineering Science, Vol 78, 2014, 192–217.
- [18] Green, Albert E., and P. M. Naghdi. *A note on mixtures*. International Journal of Engineering Science, Vol 6, 1968, 631–635.
- [19] Atkin, R. J., and R. E. Craine. *Continuum theories of mixtures: Basic theory and historical development*. The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics, Vol 29, 1976, 209–244.
- [20] Dell’Isola, Francesco, A. Madeo, and P. Seppecher. *Boundary conditions at fluid-permeable interfaces in porous media: A variational approach*. International Journal of Solids and Structures, 46(17), 2009, 3150–3164.
- [21] Klika, Václav. *A Guide through Available Mixture Theories for Applications*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 39(2), 2014, 154–174.
- [22] Rajagopal, K. R., A. S. Wineman, and M. Gandhi. *On boundary conditions for a certain class of problems in mixture theory*. International Journal of Engineering Science, Vol 24(8), 1986, 1453–1463.
- [23] Rajagopal, K. R. *On a hierarchy of approximate models for flows of incompressible fluids through porous solids*. Mathematical Models and Methods in Applied Sciences, 17(02), 2007, 215–252.
- [24] Klika, Václav, and Barbora Votinská. *Towards systematic approach to boundary conditions in mixture and multiphase incompressible models: Maximum Entropy principle estimate*. International Journal of Engineering Science, Vol 191, 2023.