基于内能分解的力-热-化多物理场耦合系统连续介质力学

郑家宏¹, 蒋聪盈¹, 仲政^{2*}

1. 同济大学航空航天与力学学院, 上海 200092;

2. 哈尔滨工业大学(深圳)理学院, 深圳 518055

* E-mail: zhongzheng@hit.edu.cn

收稿日期: 2019-04-03; 接受日期: 2019-06-17; 网络版发表日期: 2019-10-08

国家重点研发计划(编号: 2018YFB1502600)和国家自然科学基金(批准号: 11772106, 11572227)资助项目

摘要 本文将内能分解为可逆自由内能和不可逆耗散能两部分, 基于连续介质热力学获得了考虑传热、传质、化学反应和宏观形变的开放系统守恒律, 以及相应的力-热-化多场耦合本构关系和演化方程的表达式, 从而建立了基于内能分解的力-热-化多场耦合理论框架以及等效积分形式, 最后给出了一个典型的力-热-化耦合问题数值算例。

关键词 连续介质热力学, 多物理场耦合, 自由能, 化学反应

1 引言

随着对先进功能材料^[1,2]、能量存储与转化材料^[3,4]、天然多孔介质^[5~7]、天然纤维增强复合材料^[8,9]和生物组织^[10,11]等研究的不断深入, 多场耦合问题日益得到重视。早期的多场耦合理论多关注应力和传质之间的关系。达西定律唯象地研究了流速与应力梯度的关系^[7]; Gibbs^[12]研究了组分浓度与压力之间的关系; Biot^[13]在上述工作的基础上, 发展了多孔弹性力学, 系统地研究了多孔介质中的扩散和流动问题。后继的研究更一般地从宏观场论和混合物理理论出发探索力场、热场、扩散场等之间的耦合现象。De Groot和Mazur^[14]建立了封闭系统的多物理场非平衡热力学理

论; Chester等人^[2,15]、Hong等人^[16]和Yang等人^[17]针对不同的应用背景提出了多物理场理论。近期多场耦合研究的焦点之一是力学响应与化学反应之间的耦合^[18~21]。Zhang和Zhong^[22]提出的理论框架, 区分了耦合效应中化学反应与扩散所引起的不同贡献。在多场耦合应用的计算模拟方面, Yang等人^[17]建立了多场耦合变分原理及相应的有限元格式。Yu和Shen^[18], Chen等人^[20]基于能量守恒提出的物理变分原理, 为多场耦合的计算模拟提供了理论基础。但是普适的多场耦合力学数值计算方法仍有待进一步探究。

本文根据热力学系统的可逆与不可逆因素, 对内能进行分解, 构建了一套基于内能分解的力-热-化多场耦合理论框架, 使得热场的平衡方程也可与其他物

引用格式: 郑家宏, 蒋聪盈, 仲政. 基于内能分解的力-热-化多物理场耦合系统连续介质力学. 中国科学: 技术科学, 2019, 49: 1168–1176
Zheng J H, Jiang C Y, Zhong Z. Continuum mechanics for thermo-chemo-mechanical coupling system based on decomposition of internal energy (in Chinese). Sci Sin Tech, 2019, 49: 1168–1176, doi: 10.1360/SST-2019-0053

理场进行形式上的类比, 并且在热力学上与已有的理论是一致的. 这样一套新的多场耦合理论框架, 具有简洁的形式和清晰的物理意义, 为多场耦合理论分析提供了一种新的途径.

2 力-热-化多场耦合开放系统的守恒律

考虑一个由化学活性介质组成的宏观均匀物体B, 其边界为 ∂B . 在B中选取一个任意的体积单元 Ω , 并记 $\mathbf{n}$ 为其边界 $\partial\Omega$ 的单位外法向矢量. 对于这样的开放系统, 热力学第一定律可以表示为

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dW}{dt}, \quad (1)$$

其中, $U=E+K$, E 为系统内能, K 为系统动能; $W=W_F+W_Q+W_\mu$, W_F 为外界对系统所做的机械功, W_Q 为外界直接输入系统的热量, W_μ 为外界物质输入系统所带来的能量; d/dt 表示物质导数. 上述物理量可以进一步表示为

$$E = \int_{\Omega} e dV, \quad (2)$$

$$K = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} \int_{\Omega} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} \cdot \mathbf{v}_{\alpha} dV, \quad (3)$$

$$\dot{W}_F = \int_{\Omega} \mathbf{f} \cdot \mathbf{v} dV + \int_{\partial\Omega} \mathbf{T} \cdot \mathbf{v} dS, \quad (4)$$

$$\dot{W}_Q = - \int_{\partial\Omega} \mathbf{j}_q \cdot \mathbf{n} dS, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \dot{W}_{\mu} = & - \sum_{\alpha} \int_{\partial\Omega} \mu_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}^m dS \\ & - \sum_{\alpha} \int_{\partial\Omega} \frac{1}{2} M_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}^m (\mathbf{v}_{\alpha} \cdot \mathbf{v}_{\alpha}) dS, \end{aligned} \quad (6)$$

式中, e 为系统的单位体积内能, ρ_{α} 为 α 物质的密度; $\mathbf{u}$ 为质点质心的位移矢量, $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{u}}$ 为质点质心的速度矢量, $\mathbf{v}_{\alpha}$ 为 α 物质的速度矢量; $\mathbf{f}$ 为体积力, $\mathbf{T} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}$ 为面力, $\boldsymbol{\sigma}$ 为Cauchy应力; $\mathbf{j}_q$ 为单位面积热流矢量(J/m^2), $\mathbf{j}_{\alpha}^m$ 是单位面积 α 物质扩散流矢量(mol/m^2); μ_{α} 为 α 物质的化学势, M_{α} 为 α 物质的摩尔质量, 对 α 物质的摩尔浓度 c_{α} , 有 $M_{\alpha} c_{\alpha} = \rho_{\alpha}$. 质点的平均密度 ρ 和质心速度 $\mathbf{v}$ 定义为

$$\rho = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}, \quad \rho \mathbf{v} = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}. \quad (7)$$

相应地, 物质导数可以表示为

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla = \dot{}, \quad (8)$$

其中, $\partial/\partial t$ 为局部导数, ∇ 为梯度算子.

在一些连续介质热力学理论中^[14,23], 将动能密度表示为 $\rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}/2$, 这仅适用于各组分速度与质心速度相差不大的情况(误差 $\propto \|\mathbf{v} - \mathbf{v}_a\|^2$). 对于封闭系统, 即与周围环境没有质量交换、只发生系统内部组分的扩散, 则式(6)可以省略, 许多混合物理论^[24]都是基于这样的假设, 但对于开放系统, 必须考虑式(6).

由 Ω 的任意性, 得到能量平衡方程式(1)的局域形式:

$$\begin{aligned} \dot{e} + \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} \cdot \dot{\mathbf{v}}_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \dot{\rho}_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} \cdot \mathbf{v}_{\alpha} \\ + \left(e + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} \cdot \mathbf{v}_{\alpha} \right) \nabla \cdot \mathbf{v} \\ = \mathbf{f} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{v} \cdot \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\sigma} : \nabla \mathbf{v} \\ - \nabla \cdot \mathbf{j}_q - \sum_{\alpha} \nabla \cdot (\mu_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}^m) \\ - \sum_{\alpha} \nabla \cdot \frac{M_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}^m}{2} (\mathbf{v}_{\alpha} \cdot \mathbf{v}_{\alpha}). \end{aligned} \quad (9)$$

根据伽利略相对性原理, 可以进一步证明

$$\sum_{\alpha} (\dot{\rho}_{\alpha} + \rho_{\alpha} \nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot M_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}^m) = 0, \quad (10)$$

$$\sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \dot{\mathbf{v}}_{\alpha} - \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} - \mathbf{f} = 0. \quad (11)$$

对任意物质 α 都有

$$\begin{aligned} (\dot{\rho}_{\alpha} + \rho_{\alpha} \nabla \cdot \mathbf{v}) / M_{\alpha} = & - \nabla \cdot \mathbf{j}_{\alpha}^m + \dot{r}_{\alpha} \\ = & \dot{c}_{\alpha} + \sum_{\gamma} \nu_{\alpha}^{(\gamma)} \dot{\ell}^{(\gamma)}, \end{aligned} \quad (12)$$

式中, $\dot{c}_{\alpha} = - \nabla \cdot \mathbf{j}_{\alpha}^m$, 称为扩散浓度; $r_{\alpha} = \sum_{\gamma} \nu_{\alpha}^{(\gamma)} \dot{\ell}^{(\gamma)}$ 为 α 物质的源项, $\nu_{\alpha}^{(\gamma)}$ 为化学反应 γ 中 α 物质的化学计量数, $\dot{\ell}^{(\gamma)}$ 为化学反应 γ 的反应进度. 式(12)对 α 求和即得质量守恒式(10). 再利用物质密度与摩尔浓度之间的关系 $M_{\alpha} c_{\alpha} = \rho_{\alpha}$, 改写式(12)并积分可得

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{\Omega} c_{\alpha} dV = & \int_{\Omega} \left(\dot{c}_{\alpha} + \sum_{\gamma} \nu_{\alpha}^{(\gamma)} \dot{\ell}^{(\gamma)} \right) dV \\ = & - \int_{\partial\Omega} \mathbf{j}_{\alpha}^m \cdot \mathbf{n} dS + \int_{\Omega} \dot{r}_{\alpha} dV, \end{aligned} \quad (13)$$

或写为局域形式:

$$\dot{c}_{\alpha} + \bar{c}_{\alpha} \nabla \cdot \mathbf{v} = \dot{c}_{\alpha} + \sum_{\gamma} \nu_{\alpha}^{(\gamma)} \dot{\ell}^{(\gamma)} = - \nabla \cdot \mathbf{j}_{\alpha}^m + \dot{r}_{\alpha}. \quad (14)$$

式(11)和(14)即为开放系统的动量守恒方程和质量守恒方程.

能量守恒方程(9)因此可以化为

$$\dot{e} + e \nabla \cdot \mathbf{v} = \boldsymbol{\sigma} : \nabla \mathbf{v} - \nabla \cdot \mathbf{j}_q - \sum_{\alpha} \nabla \cdot (\mu_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}^m). \quad (15)$$

3 内能的分解

本节将在上述能量守恒方程的基础上, 根据物理含义, 给出本文所提出的内能分解形式.

在小变形假设下可忽略体积变化率(即忽略能量守恒方程(15)中含速度散度的项), 进而将内能平衡方程式(15)改写为

$$\dot{e} = \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^r + \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^i - T \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{j}_q}{T} \right) - \frac{\mathbf{j}_q}{T} \cdot \nabla T + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \dot{c}_{\alpha} - \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}^m \cdot \nabla \mu_{\alpha}. \quad (16)$$

这里利用了 $\dot{c}_{\alpha} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_{\alpha}^m$ 及应变率的加法分解, 即 $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}} = \nabla \mathbf{v} = \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^r + \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^i$, $\boldsymbol{\varepsilon}^r$ 和 $\boldsymbol{\varepsilon}^i$ 分别为应变的可逆部分和不可逆部分^[18].

同时, 我们可将总内能相应分解为可逆的部分 e^r (称作自由内能)与不可逆的部分 ψ (耗散能), 即

$$e = e^r + \psi. \quad (17)$$

定义导热强度 $\mathbf{X}_q$, α 物质的扩散强度 $\mathbf{X}_{\alpha}^{\mu}$ 以及可逆熵流 $\mathbf{J}_q$ 、可逆熵 η^r 为

$$\mathbf{X}_q = -\nabla T, \quad \mathbf{X}_{\alpha}^{\mu} = -\nabla \mu_{\alpha}, \quad (18)$$

$$\mathbf{J}_q = \mathbf{j}_q / T, \quad (19a)$$

$$\eta^r = -\nabla \cdot \mathbf{J}_q. \quad (19b)$$

不失一般性, 对于考虑化学反应及其他内变量作用的情况, 由式(16)和(17)可得相应的局域形式内能分解:

$$\dot{e}^r = \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^r + T \dot{\eta}^r + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \dot{c}_{\alpha} - \sum_{\gamma} A^{(\gamma)} \dot{\ell}^{(\gamma)} - \sum_N \Gamma_N \dot{\chi}_N, \quad (20)$$

$$\dot{\psi} = \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^i + \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q + \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}^m \cdot \mathbf{X}_{\alpha}^{\mu} + \sum_{\gamma} A^{(\gamma)} \dot{\ell}^{(\gamma)} + \sum_N \Gamma_N \dot{\chi}_N, \quad (21)$$

其中, $A^{(\gamma)}$ 为 $\ell^{(\gamma)}$ 对应的化学亲和势; χ_N 表示第 N 个内变量, 而 Γ_N 为其对应的热力学力. 由式(20)显然有 $e^r = e^r(\boldsymbol{\varepsilon}^r, \eta^r, c_{\alpha}, \ell^{(\gamma)}, \chi_N)$, 且

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{\partial e^r}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}^r}, \quad T = \frac{\partial e^r}{\partial \eta^r}, \quad \mu_{\alpha} = \frac{\partial e^r}{\partial c_{\alpha}}, \quad A^{(\gamma)} = -\frac{\partial e^r}{\partial \ell^{(\gamma)}}, \quad \Gamma_N = -\frac{\partial e^r}{\partial \chi_N}. \quad (22)$$

式(17)、(20)与(21)即力-热-化多场耦合问题内能分解的一般形式, 其中式(20)右端5项分别体现了可逆变形、可逆熵、物质扩散浓度、化学反应进度、内变量对自由内能的影响, 而式(21)则反映了不可逆变形、热传导、物质扩散、化学反应、内变量所引起的耗散能. 式(20)与式(21)清楚地表明了化学反应和内变量变化不影响总内能, 它们所产生的耗散能等于自由内能的减少, 即耗散能由自由内能转化而来. 顺便指出, 文献[2,18,22,25]中的耗散表达式均为式(21)的特例.

4 自由能与本构律

本节将从热力学第二定律出发, 通过引入Helmholtz自由能 $h = e - T\eta$, 推导多场耦合热力学系统的Clausius-Duhem不等式. 并将证明基于上一节内能分解的热力学表述与基于传统自由能的热力学表述的一致性.

热力学第二定律可由下述积分形式表述:

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \eta dV \geq - \int_{\partial\Omega} \frac{\mathbf{j}_q \cdot \mathbf{n}}{T} dS, \quad (23)$$

其中, η 是单位体积的总熵, 称为总熵密度. 在小变形假设下, 可将式(23)改写为如下局域形式:

$$\Phi = T \dot{\eta}^i = T \dot{\eta} + \nabla \cdot \mathbf{j}_q + \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q \geq 0, \quad (24)$$

式中, Φ 即为由熵不等式定义的耗散功率, 不可逆熵 $\eta^i = \eta - \eta^r$.

由Helmholtz自由能的定义, 可以得到 $T \dot{\eta} = \dot{e} - \dot{T} \eta - h$, 结合能量守恒方程式(16), 可得Clausius-Duhem不等式:

$$\Phi = T \dot{\eta}^i = \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^r + \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^i + \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \dot{c}_{\alpha} + \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}^m \cdot \mathbf{X}_{\alpha}^{\mu} - \eta \dot{T} - \dot{h} \geq 0. \quad (25)$$

假设 $h = h(\boldsymbol{\varepsilon}^r, T, c_{\alpha}, \ell^{(\gamma)}, \chi_N)$, 则上式可写成

$$\left(\boldsymbol{\sigma} - \frac{\partial h}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}^r} \right) : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^r - \left(\eta + \frac{\partial h}{\partial T} \right) \dot{T} + \sum_{\alpha} \left(\mu_{\alpha} - \frac{\partial h}{\partial c_{\alpha}} \right) \dot{c}_{\alpha} + \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^i + \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q + \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}^m \cdot \mathbf{X}_{\alpha}^{\mu} + \sum_{\gamma} \tilde{A}^{(\gamma)} \dot{\ell}^{(\gamma)} + \sum_N \tilde{\Gamma}_N \dot{\chi}_N \geq 0, \quad (26)$$

式中,

$$\tilde{A}^{(v)} = -\frac{\partial h}{\partial \ell^{(v)}}, \quad \tilde{\Gamma}_N = -\frac{\partial h}{\partial \chi_N}. \quad (27)$$

式(26)左端每一项都代表一种独立的耗散机制^[22], 进一步假设 σ, μ_α, η 不依赖于 $\dot{\mathbf{e}}^r, \dot{c}_\alpha, \dot{T}$, 则有

$$\sigma = \frac{\partial h}{\partial \mathbf{e}^r}, \quad \eta = -\frac{\partial h}{\partial T}, \quad \mu_\alpha = \frac{\partial h}{\partial c_\alpha}. \quad (28)$$

于是耗散不等式简化为

$$\begin{aligned} \Phi = T\dot{\eta}^i &= \sigma : \dot{\mathbf{e}}^i + \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q \\ &+ \sum_\alpha \mathbf{j}_\alpha^m \cdot \mathbf{X}_\alpha^m + \sum_\gamma \tilde{A}^{(\gamma)} \dot{\ell}^{(\gamma)} \\ &+ \sum_N \tilde{\Gamma}_N \dot{\chi}_N \\ &\geq 0. \end{aligned} \quad (29)$$

同理, 对于其他的自由能形式也可类似得到相应的本构方程及耗散不等式. 例如, 定义机械Gibbs自由能 $g^t = e - T\eta - \sigma : \mathbf{e}^r$ 且 $g^t = g^t(\sigma, T, c_\alpha, \ell^{(v)}, \chi_N)$, 则相应的第一类本构方程和耗散不等式分别为

$$\begin{aligned} \mathbf{e}^r &= -\frac{\partial g^t}{\partial \sigma}, \quad \eta = -\frac{\partial g^t}{\partial T}, \quad \mu_\alpha = \frac{\partial g^t}{\partial c_\alpha}, \\ \tilde{A}^{(v)} &= -\frac{\partial g^t}{\partial \ell^{(v)}}, \quad \tilde{\Gamma}_N = -\frac{\partial g^t}{\partial \chi_N}, \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \Phi = T\dot{\eta}^i &= \sigma : \dot{\mathbf{e}}^i + \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q \\ &+ \sum_\alpha \mathbf{j}_\alpha^m \cdot \mathbf{X}_\alpha^m + \sum_\gamma \tilde{A}^{(\gamma)} \dot{\ell}^{(\gamma)} \\ &+ \sum_N \tilde{\Gamma}_N \dot{\chi}_N \geq 0. \end{aligned} \quad (31)$$

显然, 耗散能 ψ 满足 $\dot{\psi} = \Phi$. 对比式(21), (29)和(31), 可得

$$A^{(v)} = \tilde{A}^{(v)} = \tilde{\tilde{A}}^{(v)}, \quad \Gamma_N = \tilde{\Gamma}_N = \tilde{\tilde{\Gamma}}_N. \quad (32)$$

这样内能的变化率可以写成

$$\begin{aligned} \dot{e} &= \dot{e}^r + \dot{\psi} = \sigma : \dot{\mathbf{e}}^r + T\dot{\eta}^r \\ &+ \sum_\alpha \mu_\alpha \dot{c}_\alpha - \sum_\gamma A^{(\gamma)} \dot{\ell}^{(\gamma)} \\ &- \sum_N \Gamma_N \dot{\chi}_N + T\dot{\eta}^i \\ &= \sigma : \dot{\mathbf{e}}^r + T\dot{\eta} + \sum_\alpha \mu_\alpha \dot{c}_\alpha \\ &- \sum_\gamma A^{(\gamma)} \dot{\ell}^{(\gamma)} - \sum_N \Gamma_N \dot{\chi}_N. \end{aligned} \quad (33)$$

因此 $e(\mathbf{e}^r, \eta, c_\alpha, \ell^{(v)}, \chi_N)$, 且有

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{\partial e}{\partial \mathbf{e}^r}, \quad T = \frac{\partial e}{\partial \eta}, \quad \mu_\alpha = \frac{\partial e}{\partial c_\alpha}, \\ A^{(v)} &= -\frac{\partial e}{\partial \ell^{(v)}}, \quad \Gamma_N = -\frac{\partial e}{\partial \chi_N}. \end{aligned} \quad (34)$$

式(22), (27)和(28), (30), (34)分别是用不同能量函数表示的第一类本构方程.

5 耗散能与演化方程

根据热力学第二定律的约束, 容许的热力学状态必须使得热力学流 $\mathbf{J} = \{\dot{\mathbf{e}}^i, \mathbf{J}_q, \mathbf{j}_\alpha^m, \dot{\ell}^{(v)}, \dot{\chi}_N\}^T$ 及与其功率

共轭的热力学力 $\mathbf{X} = \{\sigma, \mathbf{X}_q, \mathbf{X}_\alpha^m, A^{(v)}, \Gamma_N\}^T$ 满足耗散不等式(29), 即

$$\Phi = \dot{\psi} = \mathbf{X}^T \mathbf{J} = \sum_i X_i J_i \geq 0, \quad (35)$$

其中, J_i 和 X_i 分别表示 $\mathbf{J}$ 和 $\mathbf{X}$ 的分量.

根据不可逆热力学的线性唯象律^[23,26,27], 不可逆过程的演化可由如下耦合演化方程描述:

$$J_i = \sum_j K_{ij} X_j \quad \text{或} \quad X_i = \sum_j K_{ij}^{-1} J_j, \quad (36)$$

其中, 耦合系数 K_{ij}^{-1} 与 K_{ij} 均为常数, 且对于耦合系数 K_{ij} (K_{ij}^{-1}), 还需满足热力学第二定律的正定性要求^[23]、基于空间对称性的Curie原理^[14]和基于时间对称性的Onsager-Casimir倒易关系^[26,27]等约束.

式(36)即为描述热力学系统中流与力的线性唯象律, 称为第二类本构或演化方程. 需要说明的是, 热传导的Fourier定律、物质扩散的Fick定律、热与扩散耦合作用的Soret-DuFour效应、流体力学的Newton-Stokes定律以及化学反应和内变量的线性演化方程, 都是其特例^[22,28].

6 力-热-化完全耦合的多场理论框架及等效积分弱形式

为了构造数值计算方法, 需要在多场耦合问题控制方程的基础上建立对应的等效积分弱形式. 为此, 考虑上述内能的分解则可得如式(22)的第一类本构方程. 此时, 同样可以得到耗散式不等式:

$$\begin{aligned} \dot{\psi} &= T\dot{\eta}^i = \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^i + \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q \\ &+ \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}^m \cdot \mathbf{X}_{\alpha}^{\mu} + \sum_{\gamma} A^{(\gamma)} \dot{\ell}^{(\gamma)} \\ &+ \sum_N \Gamma_N \dot{\chi}_N \geq 0, \end{aligned} \quad (37)$$

以及形同式(36)的演化方程, 即第二类本构方程.

用熵表示的能量守恒方程(称为熵平衡方程)可写为^[22,25]

$$\begin{aligned} T\dot{\eta} &= -\nabla \cdot \mathbf{j}_q + \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^i + \sum_{\alpha} \mathbf{j}_{\alpha}^m \cdot \mathbf{X}_{\alpha}^{\mu} \\ &+ \sum_{\gamma} A^{(\gamma)} \dot{\ell}^{(\gamma)} + \sum_N \Gamma_N \dot{\chi}_N. \end{aligned} \quad (38)$$

事实上由 $\eta^i = \eta - \eta^r$ 和式(19), 可知在满足式(37)的前提下, 式(19b)和(38)是等价的, 因此根据本文分解可逆因素与不可逆因素的思想, 可用反映可逆熵平衡的式(19b)代替形式更复杂的熵平衡方程式(38). 于是, 多场耦合问题中动量传递、热量传导、质量传输分别由动量守恒方程式(11)、可逆熵平衡方程式(19b)和质量守恒方程式(14)表示. 基于小变形与准静态假设, 上述三类平衡方程具有如下可比拟的局域形式:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{f} = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{J}_q + \dot{\eta}^r = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{j}_{\alpha}^m + \dot{c}_{\alpha} = 0. \quad (39)$$

再考虑如下可比拟的边界条件.

第一类边界(Dirichlet boundary conditions)

$$\begin{aligned} \mathbf{u} &= \bar{\mathbf{u}} \text{ (on } \partial\Omega_u), \quad T = \bar{T} \text{ (on } \partial\Omega_T), \\ \mu_{\alpha} &= \bar{\mu}_{\alpha} \text{ (on } \partial\Omega_{\mu_{\alpha}}). \end{aligned} \quad (40)$$

第二类边界(Neumann boundary conditions)

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} &= \bar{\mathbf{T}} \text{ (on } \partial\Omega_{\sigma}), \quad \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{n} = \bar{\mathcal{T}}_q \text{ (on } \partial\Omega_{J_q}), \\ \mathbf{j}_{\alpha}^m \cdot \mathbf{n} &= \bar{\mathcal{J}}_{\alpha}^m \text{ (on } \partial\Omega_{j_{\alpha}^m}), \end{aligned} \quad (41)$$

其中,

$$\partial\Omega = \partial\Omega_u \cup \partial\Omega_{\sigma} = \partial\Omega_{J_q} \cup \partial\Omega_T = \partial\Omega_{j_{\alpha}^m} \cup \partial\Omega_{\mu_{\alpha}},$$

$$\partial\Omega_u \cap \partial\Omega_{\sigma} = \partial\Omega_{J_q} \cap \partial\Omega_T = \partial\Omega_{j_{\alpha}^m} \cap \partial\Omega_{\mu_{\alpha}} = \emptyset.$$

则可得到由本构方程式(22)与(36)、平衡方程式(39)、梯度关系式(18)、几何方程 $\boldsymbol{\varepsilon} = (\nabla \mathbf{u} + \mathbf{u} \nabla) / 2$ 和边界条件式(40)和(41)构成的一个完整描述多场耦合问题的理论框架, 并记这些控制方程及相应边界条件构成的封闭系统为边值问题 Λ .

进一步考虑上述边值问题 Λ 中16类变量各自独立变化, 则可构建如下等效积分弱形式:

$$\begin{aligned} \delta \Pi &= \int_{\Omega} \left(\frac{\partial e^r}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}^r} - \boldsymbol{\sigma} \right) : \delta \boldsymbol{\varepsilon}^r dV + \int_{\Omega} \left(\frac{\partial e^r}{\partial c_{\alpha}} - \mu_{\alpha} \right) \delta c_{\alpha} dV + \int_{\Omega} \left(\frac{\partial e^r}{\partial \eta^r} - T \right) \delta \eta^r dV \\ &+ \int_{\Omega} \left(\frac{\partial e^r}{\partial \ell^{(\gamma)}} + A^{(\gamma)} \right) \delta \ell^{(\gamma)} dV + \int_{\Omega} \left(\frac{\partial e^r}{\partial \chi_N} + \Gamma_N \right) \delta \chi_N dV \\ &+ \int_{\Omega} \left[\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^i - \left(K_{\sigma\sigma} \boldsymbol{\sigma} + \sum_{\alpha} K_{\sigma\mu(\alpha)} \mathbf{X}_{\alpha}^{\mu} + K_{\sigma T} \mathbf{X}_q + \sum_{\gamma} K_{\sigma A}^{(\gamma)} A^{(\gamma)} + \sum_N K_{\sigma \Gamma(N)} \Gamma_N \right) \right] : \delta \boldsymbol{\sigma} dV \\ &+ \int_{\Omega} \left[\mathbf{j}_{\alpha}^m - \left(K_{\mu\sigma}^{(\alpha)} \boldsymbol{\sigma} + K_{\mu\mu}^{(\alpha)} \mathbf{X}_{\alpha}^{\mu} + K_{\mu T}^{(\alpha)} \mathbf{X}_q + \sum_{\gamma} K_{\mu A}^{(\alpha)(\gamma)} A^{(\gamma)} + \sum_N K_{\mu \Gamma(N)}^{(\alpha)} \Gamma_N \right) \right] \cdot \delta \mathbf{X}_{\alpha}^{\mu} dV \\ &+ \int_{\Omega} \left[\mathbf{J}_q^T - \left(K_{T\sigma} \boldsymbol{\sigma} + \sum_{\alpha} K_{T\mu(\alpha)} \mathbf{X}_{\alpha}^{\mu} + K_{TT} \mathbf{X}_q + \sum_{\gamma} K_{TA}^{(\gamma)} A^{(\gamma)} + \sum_N K_{T \Gamma(N)} \Gamma_N \right) \right] \cdot \delta \mathbf{X}_q^T dV \\ &+ \int_{\Omega} \left[\dot{\ell}^{(\gamma)} - \left(K_{A\sigma}^{(\gamma)} \boldsymbol{\sigma} + \sum_{\alpha} K_{A\mu(\alpha)}^{(\gamma)} \mathbf{X}_{\alpha}^{\mu} + K_{AT}^{(\gamma)} \mathbf{X}_q + K_{AA}^{(\gamma)} A^{(\gamma)} + \sum_N K_{A \Gamma(N)}^{(\gamma)} \Gamma_N \right) \right] \delta A^{(\gamma)} dV \\ &+ \int_{\Omega} \left[\dot{\chi}_N - \left(K_{\Gamma\sigma}^{(N)} \boldsymbol{\sigma} + \sum_{\alpha} K_{\Gamma\mu(\alpha)}^{(N)} \mathbf{X}_{\alpha}^{\mu} + K_{\Gamma T}^{(N)} \mathbf{X}_q + \sum_{\gamma} K_{\Gamma A}^{(N)(\gamma)} A^{(\gamma)} + K_{\Gamma \Gamma}^{(N)} \Gamma_N \right) \right] \delta \Gamma_N dV \\ &+ \int_{\Omega} \left[\frac{1}{2} (\nabla \mathbf{u} + \mathbf{u} \nabla) - \boldsymbol{\varepsilon} \right] : \delta \boldsymbol{\sigma} dV + \int_{\Omega} (\mathbf{X}_{\alpha}^{\mu} + \nabla \mu_{\alpha}) \cdot \delta \mathbf{j}_{\alpha}^m dV + \int_{\Omega} (\mathbf{X}_q + \nabla T) \cdot \delta \mathbf{J}_q dV \\ &+ \int_{\Omega} \boldsymbol{\sigma} : \delta (\nabla \mathbf{u}) dV - \int_{\Omega} \dot{c}_{\alpha} \delta \mu_{\alpha} dV + \int_{\Omega} \mathbf{j}_{\alpha}^m \cdot \delta (\nabla \mu_{\alpha}) dV - \int_{\Omega} \dot{\eta}^r \delta T dV + \int_{\Omega} \mathbf{J}_q^T \cdot \delta (\nabla T) dV \\ &- \int_{\Omega} \mathbf{f} \cdot \delta \mathbf{u} dV - \int_{\partial\Omega_{\sigma}} \bar{\mathbf{T}} \cdot \delta \mathbf{u} dS - \int_{\partial\Omega_{j_{\alpha}^m}} \bar{\mathcal{J}}_{\alpha}^m \delta \mu_{\alpha} dS - \int_{\partial\Omega_{J_q}} \bar{\mathcal{T}}_q^T \delta T dS \\ &+ \int_{\partial\Omega_u} (\bar{\mathbf{u}} - \mathbf{u}) \cdot \delta \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} dS + \int_{\partial\Omega_T} (T - \bar{T}) \delta \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{n} dS + \int_{\partial\Omega_{\mu_{\alpha}}} (\bar{\mu}_{\alpha} - \mu_{\alpha}) \delta \mathbf{j}_{\alpha}^m \cdot \mathbf{n} dS, \end{aligned} \quad (42)$$

其中演化方程系数阵 $\mathbf{K}$ 的各元素需满足上一节所述对耦合系数 K_{ij} 的各类约束.

显然, 由 $\delta \boldsymbol{\varepsilon}^r$, $\delta \boldsymbol{\sigma}$, $\delta \boldsymbol{\varepsilon}^i$, $\delta \mathbf{u}$, δc_α , $\delta \mu_\alpha$, $\delta \mathbf{X}_\alpha^\mu$, $\delta \mathbf{j}_\alpha^m$, $\delta \eta^r$, δT , $\delta \mathbf{X}_q$, $\delta \mathbf{J}_q$, $\delta \ell^{(v)}$, $\delta A^{(v)}$, $\delta \chi_N$, $\delta \Gamma_N$ 的任意性易知, 泛函 Π 的驻值问题与前述边值问题完全等价, 即式(42)为边值问题 Λ 的等效积分弱形式.

需要着重强调的是, 本节所得的式(42), 可称为力-热-化多场耦合边值问题的一般等效积分弱形式. 通过引入恰当的约束作为先决条件, 可以得到不同形式的退化等效积分弱形式. 例如, 由本构方程式(22)与(36)、几何方程与梯度关系式(18)以及边界条件式(40)作为先决条件, 则退化后的式(42)等价于平衡方程式(39)和边界条件式(41)构成的边值问题, 与文献中的多场耦合拟变分原理等价^[18,20,29-31].

7 数值算例

如图1所示, 考虑一个底部受刚性基底约束, 其他部分自由的化学活性薄板, 将其浸入能扩散进入薄板并发生化学反应的溶液中. 在各向同性假设下, 该板由于质量扩散和化学反应的影响将沿着厚度方向逐步变形. 本节假设薄板满足线性的本构关系, 于是这样一个扩散-反应-变形耦合问题可以由上述理论框架描述. 为了聚焦于当前问题以及方便与已有理论进行比较,

假设 $\chi_N=0$ 且 $A^{(v)} = -\sum_\alpha v_\alpha^{(v)} \mu_\alpha$ ^[18,20,29-31].

线性本构律假设下扩散-反应-变形耦合问题的自由内能密度可写为

$$\begin{aligned} e^r(\boldsymbol{\varepsilon}, c_\alpha, \ell^{(v)}) = & e_0^r + \boldsymbol{\sigma}_0 : \boldsymbol{\varepsilon} + \sum_\alpha \mu_\alpha^0 c_\alpha \\ & - \sum_\gamma A_0^{(\gamma)} \ell^{(\gamma)} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon} \\ & + \sum_\alpha \mathbf{R}_\alpha : \boldsymbol{\varepsilon} c_\alpha \\ & - \sum_\gamma \boldsymbol{\beta}^{(\gamma)} : \mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon} \ell^{(\gamma)} \\ & - \sum_\gamma \sum_\alpha \varsigma_\alpha^{(\gamma)} \ell^{(\gamma)} c_\alpha \\ & + \frac{1}{2} \sum_\alpha \mathcal{N}_{(\alpha)} c_\alpha^2 - \frac{1}{2} \sum_\gamma a_{(\gamma)} \ell^{(\gamma)} \ell^{(\gamma)}, \quad (43) \end{aligned}$$

其中, $\mathbf{C}$ 为对称的四阶刚度张量, $\mathbf{R}_\alpha$, $\boldsymbol{\beta}^{(\gamma)}$, $\varsigma_\alpha^{(\gamma)}$ 分别为扩散-变形耦合张量、反应-变形耦合张量和反应-扩散耦合系数, $\mathcal{N}_{(\alpha)}$ 为扩散场的本构系数, 而 $a_{(\gamma)}$ 为反应场的本构系数. 此外, 我们不考虑塑性的影响, 所以 $\boldsymbol{\varepsilon}^i = \boldsymbol{\varepsilon}$. 并且由Curie原理, 阶数不同的 $\mathbf{X}_\alpha^\mu$, $A^{(v)}$ 之间无耦合, 即系数阵 $\mathbf{K}$ 中仅扩散演化参数 $K_{\mu\mu}^{(\alpha)}$ 和反应演化参数 $K_{AA}^{(\gamma)}$ 非零.

另需注意的是, 初始时刻 t_0 时, 可以假设初始自由能、化学势和亲和势为零, 同时薄板应力为自由状态, 即 $e_0^r = 0$, $\mu_\alpha^0 = 0$, $A_0^{(\gamma)} = 0$, $\boldsymbol{\sigma}_0 = \mathbf{0}$.

于是, 可以写出相应的等效积分弱形式:

$$\begin{aligned} \delta \Pi = & \int_\Omega (\mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{R} \mathbf{I} c - 3K\beta \ell - \boldsymbol{\sigma}) : \delta \boldsymbol{\varepsilon} dV + \int_\Omega (\mathcal{N} c + \mathbf{R} \mathbf{I} : \boldsymbol{\varepsilon} - \varsigma \ell - \mu) \delta c dV \\ & + \int_\Omega (A - 3K\beta \mathbf{I} : \boldsymbol{\varepsilon} - \varsigma c - a \ell) \delta \ell dV + \int_\Omega [\mathbf{j}^m - K_{\mu\mu} \mathbf{X}^\mu] \cdot \delta \mathbf{X}^\mu dV \\ & + \int_\Omega [\dot{\ell} - K_{AA} A] \delta A dV + \int_\Omega \left[\frac{1}{2} (\nabla \mathbf{u} + \mathbf{u} \nabla) - \boldsymbol{\varepsilon} \right] : \delta \boldsymbol{\sigma} dV \\ & + \int_\Omega (\mathbf{X}^\mu + \nabla \mu) \cdot \delta \mathbf{j}^m dV + \int_\Omega \boldsymbol{\sigma} : \delta (\nabla \mathbf{u}) dV - \int_\Omega \mathbf{f} \cdot \delta \mathbf{u} dV \\ & - \int_\Omega \dot{c} \delta \mu dV + \int_\Omega \mathbf{j}^m \cdot \delta (\nabla \mu) dV - \int_{\partial \Omega_g} \bar{\mathbf{T}} \cdot \delta \mathbf{u} dS - \int_{\partial \Omega_{j^m}} \bar{\mathbf{J}}^m \delta \mu dS \\ & + \int_{\partial \Omega_u} (\bar{\mathbf{u}} - \mathbf{u}) \cdot \delta \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} dS + \int_{\partial \Omega_\mu} (\bar{\mu} - \mu) \delta \mathbf{j}^m \cdot \mathbf{n} dS. \quad (44) \end{aligned}$$

由于仅考虑一种物质扩散进出薄板且与之发生化学反应, 本节下标 α 及 γ 均可以省略. 在各向同性假设下, 刚度系数 $\mathbf{C}$ 可以由两个独立的参数, 即体积模量 K 和剪切模量 G 表示, 其余二阶参数均退化为单值对角阵常数. 本节算例忽略了体积力 $\mathbf{f}$ 的影响, 所取的材料

参数如表1所示^[22].

利用COMSOL Multi-physics[®] 5.3中数学组件的偏微分方程弱形式模块, 求解得到了上述问题的解答. 图2展示了在不同的扩散和反应动力学参数下, 薄板厚度方向不同位置应变随时间的演化. 其中记扩散动

图1 模型示意图

力学参数 $D = \mathcal{N}K^{\mu\mu}$ (即文献[17,22]中的Fick定律扩散系数), 以表征扩散过程的快慢; 记反应动力学参数 $k_{\text{knet}} = \zeta K^{AA}$ (即文献[22]中的一阶反应动力学系数), 以衡量化学反应过程的快慢. 我们可进一步定义参数 $\lambda_t = D/h^2 k_{\text{knet}}$, 用于衡量反应动力学特征时间与扩散动力学特征时间之比.

图2(a)展示了一个典型的反应控制过程($\lambda_t \gg 1$), 扩散速率远高于反应速率, 扩散迅速达到平衡, 因此应变很快趋于均匀分布, 而后均匀应变的演化完全取决于化学反应的进程; 图2(b)则对应一个典型的扩散控制过程($\lambda_t \ll 1$), 由于厚度方向化学势梯度的存在使得不均匀应变不断随时间演化, 足够长的时间才能使应变

表1 材料参数

参数	数值
K	$600 \times 10^6 \text{ Pa}$
G	$67 \times 10^6 \text{ Pa}$
R	$-4 \times 10^3 \text{ Pa m}^3/\text{mol}$
β	$0.6 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$
$\mathcal{N}$	$0.18 \text{ J m}^3/\text{mol}^2$
ς	$1.2 \text{ J m}^3/\text{mol}^2$
a	$-1.1 \text{ J m}^3/\text{mol}^2$
$K_{\mu\mu}$	$4 \times 10^{-7} \sim 4 \times 10^{-5} \text{ mol}^2/(\text{J m s})$
K_{AA}	$2.4 \times 10^{-3} \sim 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol}^2/(\text{J m}^3 \text{ s})$
h	5 mm

趋于均匀分布; 图2(c)与(d)体现了反应和扩散的速率接近($\lambda_t = 1$)时, 两种过程的耦合共同决定了应变的不均匀分布. 因此, 参数 λ_t 可以反映化学反应和扩散两种过程的竞争情况.

图2 (网络版彩图)不同的扩散和反应动力学参数下, 薄板纵向应变 e_z 沿厚度方向的分布及其随时间的演化(箭头表示时间增加的方向). (a) $D=0.72 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, $k_{\text{knet}}=2.88 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $\lambda_t=1 \times 10^2$; (b) $D=0.72 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, $k_{\text{knet}}=2.88 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $\lambda_t=1 \times 10^{-4}$; (c) $D=0.72 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, $k_{\text{knet}}=2.88 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\lambda_t=1$; (d) $D=0.72 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, $k_{\text{knet}}=2.88 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $\lambda_t=1$

8 结论

对于一般的开放系统, 本文给出了一个力-热-化完全耦合的连续介质力学理论框架, 使得多场问题的控制方程形式更加简洁、彼此之间的类比关系更加清晰. 与传统理论不同的是, 本文将内能分解为可逆的自由内能和不可逆的耗散能, 这样的处理方式和所得到

的数学模型, 不仅可以清楚地区分出总内能中耗散的能量, 也便于建立等效积分弱形式进行多场耦合问题的数值模拟.

作为初步探索, 本文在小变形假设下构建了基于内能分解的力-热-化多场耦合理论框架, 因此只适用于小变形的力-热-化多场耦合问题. 对于大变形情况, 将在后续研究中加以考虑.

参考文献

- 1 Bekas D G, Tsirka K, Baltzis D, et al. Self-healing materials: A review of advances in materials, evaluation, characterization and monitoring techniques. *Compos Part B-Eng*, 2016, 87: 92–119
- 2 Chester S A, Anand L. A coupled theory of fluid permeation and large deformations for elastomeric materials. *J Mech Phys Solids*, 2010, 58: 1879–1906
- 3 Brassart L, Suo Z. Reactive flow in large-deformation electrodes of lithium-ion batteries. *Int J Appl Mech*, 2012, 04: 1250023
- 4 Swaminathan N, Qu J M. A mechanical-electrochemical theory of defects in ionic solids. In: Bansal N P, Wereszczak A, Lara-Curzio E, eds. *Advances in Solid Oxide Fuel Cells II: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 27*. Hoboken: A John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2007. 125–136
- 5 Huyghe J, Janssen J D. Thermo-chemo-electro-mechanical formulation of saturated charged porous solids. *Transp Porous Media*, 1999, 34: 129–141
- 6 Coussy O. *Poromechanics*. West Sussex: John Wiley & Sons, 2004
- 7 Coussy O. *Mechanics and Physics of Porous Solids*. West Sussex: Wiley, 2010
- 8 Pan Y H, Zhong Z. The effect of hybridization on moisture absorption and mechanical degradation of natural fiber composites: An analytical approach. *Compos Sci Tech*, 2015, 110: 132–137
- 9 Pan Y H, Zhong Z. A nonlinear constitutive model of unidirectional natural fiber reinforced composites considering moisture absorption. *J Mech Phys Solids*, 2014, 69: 132–142
- 10 Peradzynski Z. Diffusion of calcium in biological tissues and accompanying mechano-chemical effects. *Arch Mech*, 2010, 62: 423–440
- 11 Yang C H, Zhou S, Shian S, et al. Organic liquid-crystal devices based on ionic conductors. *Mater Horiz*, 2017, 4: 1102–1109
- 12 Gibbs J W. *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*. London: Longmans, Green and Company, 1878. 184, 201, 215
- 13 Biot M A. General theory of three-dimensional consolidation. *J Appl Phys*, 1941, 12: 155–164
- 14 De Groot S R, Mazur P. *Non-equilibrium Thermodynamics*. New York: Courier Dover Publications, 2013
- 15 Chester S A, Srivastava V, Anand L. A thermo-mechanically coupled large-deformation theory for amorphous polymers across the glass transition temperature. In: *Proceedings of the ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition (IMECE 2010)*, Vol 9. Vancouver, 2012. 669–675
- 16 Hong W, Zhao X, Zhou J, et al. A theory of coupled diffusion and large deformation in polymeric gels. *J Mech Phys Solids*, 2008, 56: 1779–1793
- 17 Yang Q S, Qin Q H, Ma L H, et al. A theoretical model and finite element formulation for coupled thermo-electro-chemo-mechanical media. *Mech Mater*, 2010, 42: 148–156
- 18 Yu P, Shen S. A fully coupled theory and variational principle for thermal-electrical-chemical-mechanical processes. *J Appl Mech*, 2014, 81: 111005
- 19 Haftbaradaran H, Qu J M. Two-dimensional chemo-elasticity under chemical equilibrium. *Int J Solids Struct*, 2015, 56-57: 126–135
- 20 Chen J, Wang H, Yu P, et al. A finite element implementation of a fully coupled mechanical-chemical theory. *Int J Appl Mech*, 2017, 09: 1750040
- 21 Sain T, Loeffel K, Chester S. A thermo-chemo-mechanically coupled constitutive model for curing of glassy polymers. *J Mech Phys Solids*, 2018, 116: 267–289
- 22 Zhang X L, Zhong Z. A coupled theory for chemically active and deformable solids with mass diffusion and heat conduction. *J Mech Phys Solids*, 2017, 107: 49–75

- 23 Jou D, Casas-V Zquez J, Lebon G. Extended Irreversible Thermodynamics. New York: Springer, 2014
- 24 Truesdell C, Baierlein R. Rational Thermodynamics. New York: Springer-Verlag, 1984
- 25 Loeffel K, Anand L. A chemo-thermo-mechanically coupled theory for elastic-viscoplastic deformation, diffusion, and volumetric swelling due to a chemical reaction. *Int J Plast*, 2011, 27: 1409–1431
- 26 Coleman B D, Gurtin M E. Thermodynamics with internal state variables. *J Chem Phys*, 1967, 47: 597–613
- 27 Glansdorff P, Nicolis G, Prigogine I. The thermodynamic stability theory of non-equilibrium states. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1974, 71: 197–199
- 28 Zhang X L, Zhong Z. A thermodynamic framework for thermo-chemo-elastic interactions in chemically active materials. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2017, 60: 084611
- 29 Kuang Z B. Variational principles for generalized thermodiffusion theory in pyroelectricity. *Acta Mech*, 2010, 214: 275–289
- 30 Kuang Z B. Variational principles for generalized dynamical theory of thermopiezoelectricity. *Acta Mech*, 2009, 203: 1–11
- 31 Hu S L, Shen S P. Non-equilibrium thermodynamics and variational principles for fully coupled thermal-mechanical-chemical processes. *Acta Mech*, 2013, 224: 2895–2910

Continuum mechanics for thermo-chemo-mechanical coupling system based on decomposition of internal energy

ZHENG JiaHong¹, JIANG CongYing¹ & ZHONG Zheng²

¹ School of Aerospace Engineering and Applied Mechanics, Tongji University, Shanghai 200092, China;

² School of Science, Harbin Institute of Technology, Shenzhen 518055, China

In this paper, based on the decomposition of internal energy into free internal energy and dissipative energy, some conservation laws of a thermodynamically open continuum system as well as related constitutive relations and evolution equations are derived when considering heat conduction, mass transfusion, chemical reactant and mechanical deformation. Upon establishing a weak form of corresponding governing differential equations and boundary conditions under above theoretical framework, a simple example is then numerically implemented to demonstrate the solution procedure.

continuum thermodynamics, multi-physics coupling, free energy, chemical reaction

doi: [10.1360/SST-2019-0053](https://doi.org/10.1360/SST-2019-0053)