dr inż. Magdalena Sosnowska[1)*)]
ORCID: 0000-0002-1158-5943
dr inż. Magdalena Lachowicz[1)]
ORCID: 0000-0003-4047-2769
prof. dr hab. inż. Adam Podhorecki[2)]
ORCID: 0000-0002-9569-1769

Formulating the thermodiffusion problem with large changes in temperature and concentration of the diffusing substance

Sformułowanie zagadnienia termodyfuzji sprzężonej przy dużych zmianach temperatury i stężenia substancji dyfundującej

DOI: 10.15199/33.2026.04.03

Abstract. The paper considers the initial-boundary problem of nonlinear coupled thermodiffusion with large changes in temperature and concentration of the diffusing substance and finite deformations. In connection with this, the constitutive equations, the extended equation of thermal conductivity (Fourier's equations) and the extended equation of diffusion (Fick's laws) were generalized. Finally, the above problem was formulated in the stationary Lagrangian description. There are many practical examples when large, rapid changes in temperature and diffusion occur in the analyzed medium, leading to the equalization of temperature and concentration of the diffusing substance. In such a case, a geometrically nonlinear problem also arises (large deformations), the material parameters become functions of temperature, concentration of the diffusing substance and time. The derived equations provide a basis, e.g. for the presentation of differential equations in the incremental version in the updated Lagrangian description, for the use of various justified linearizations. To solve the problem defined in this way, various effective numerical methods can then be introduced, e.g. the finite element method, the space-time finite element method.
Keywords: initial-boundary problem; thermodiffusion; large changes in temperature and concentration of the diffusing substance; finite deformations; local formulation.

Streszczenie. W artykule rozważano początkowo-brzegowy problem nieliniowej sprzężonej termodyfuzji z dużymi zmianami temperatury i stężenia substancji dyfundującej oraz skończonymi odkształceniami. W związku z tym uogólniono równania konstytutywne, rozszerzone równanie przewodnictwa cieplnego (równania Fouriera) oraz rozszerzone równanie dyfuzji (prawa Ficka). Ostatecznie problem ten sformułowano w stacjonarnym opisie Lagrange'a. Istnieje wiele praktycznych przykładów, w których w analizowanym ośrodku zachodzą duże, szybkie zmiany temperatury i dyfuzji, prowadzące do wyrównania temperatury i stężenia substancji dyfundującej. W takim przypadku pojawia się problem geometrycznie nieliniowy (duże odkształcenia), parametry materiałowe stają się funkcjami temperatury, stężenia substancji dyfundującej i czasu. Wyprowadzone równania stanowią podstawę, np. do przedstawienia równań różniczkowych w wersji przyrostowej w zaktualizowanym opisie Lagrange'a, do wykorzystania różnych uzasadnionych linearyzacji. Aby rozwiązać tak zdefiniowany problem, można wprowadzić różne skuteczne metody numeryczne, np. metodę elementów skończonych, metodę elementów czasoprzestrzennych.
Słowa kluczowe: zagadnienie początkowo-brzegowe; termodyfuzja; duże zmiany temperatury i stężenia substancji dyfundującej; skończone deformacje; sformułowanie lokalne.

The deformation of a solid body is related, apart from the surface and mass load, to a change in the amount of heat and concentration of the diffusion substance. This simultaneously causes a change in temperature distribution and concentration of the substance in the solid body under consideration. The issue addressed is the domain of thermodynamics of irreversible processes (i.e. the entropy increase of a thermodynamic system, that is not isolated, is greater than that caused only by the inflow of heat from the environment) [1]. There are many practical examples where large and rapid changes in temperature and the concentration of diffusion substance, accompanied by interdependent deformations, occur in

[1)] Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich; Wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska
[2)] Akademia Kujawsko-Pomorska w Bydgoszczy; Wydział Nauk Inżynieryjno-Technicznych
[*)] Correspondence address: magdalena.sosnowska@pbs.edu.pl

Deformacja ciała stałego jest związana, poza obciążeniem powierzchniowym i masowym, także ze zmianą ilości ciepła i stężeniem substancji dyfundującej, co powoduje jednocześnie zmianę rozkładu temperatury i stężenia substancji zawartej w rozpatrywanym ciele. Problematyka ta jest domeną termodynamiki procesów nieodwracalnych (tzn. że przyrost entropii nieizolowanego układu termodynamicznego jest większy niż spowodowany dopływem ciepła z otoczenia) [1]. Istnieje wiele praktycznych przykładów, kiedy w analizowanym ośrodku następują duże i szybkie zmiany temperatury oraz stężenia substancji dyfundującej, np. podczas pożaru, obróbki cieplno-chemicznej elementów, gwałtownego ogrzania konstrukcji, awarii nuklearnej, powodzi lub eksplozji, czemu towarzyszą współzależne odkształcenia. Obecnie występują ekstremalne zdarzenia atmosferyczne i skokowe zmiany temperatury, co sprzyja degradacji konstrukcji betonowych spowodowanej cyklicznym the medium being analysed, e.g. during a fire, thermo-chemical treatment of components, rapid heating of a structure, a nuclear accident, flood, or an explosion. Currently, extreme weather events and sudden temperature changes occur, which contribute to the degradation of concrete structures caused by the cyclical freezing of water contained in the pores of the material [2]. In such a case, a geometrically and physically non-linear problem arises (large deformations, material parameters become functions of temperature and diffusion substance concentration). The classical Fourier's law and Fick's law, which are valid for a small change in temperature and for a small change in the concentration of diffusion substance, become inaccurate. Thus, the need for generalisation of these laws arises. In summary, we are dealing with an initial-boundary problem that is geometrically and physically non-linear, along with varying material parameters and a significant coupling between temperature, diffusion substance concentration, and strain. This approach to the problem usually adopts an incremental formulation in an updated Lagrangian description. Such a concept, with a very small time increment t, allows the use of approximate classical/linear physical laws, i.e. linearised equations [3]. However, scientific papers lack a concise and reasonably rigorous formulation describing the coupled phenomenon presented, especially for large temperature changes and high concentrations of the diffusion substance. The current literature mostly refers to uncoupled thermodiffusion/thermoelasticity problems, which with large changes in the above mentioned factors, may not be a sufficient description (e.g. [4–9]). When considering thermodiffusion or coupled thermoelasticity problems, there is usually a limitation to small changes in temperature and/or concentration of the diffusion substance [10–15]. Generalizations of such models typically involve taking into account the porosity of the material [16–21], the anisotropy of the medium [22], phase and chemical transformations [23, 24], or the influence of other non-mechanical fields, such as electric and electromagnetic fields [26–29]. In conclusion, the lack of non-incremental formulations does not allow an assessment of the adopted linearisation and, consequently, of the accuracy of the numerical calculation results obtained.

The subject of this work is the generalisation of the coupled thermodiffusion equations in the case of large changes in temperature and concentration of the diffusion substance.

Assumptions, problem considered

We consider a solid body occupying in its natural (initial) configuration an area B_0, which is a subset of the three-dimensional Euclidean space R^3. By B_0 we designate the interior of this area and by ∂B_0 its edge, the elements of which are pairs of the following subsets ∂B_{0p} and ∂B_{0u} (boundary surfaces on which loads and/or displacements are identified), ∂B_{0t} (boundary surfaces on which temperature and/or temperature gradient are identified), ∂B_{0c} (boundary surfaces on which diffusion substance concentration and/or diffusion substance concentration gradient are identified).

The motion of a solid body is studied over a time interval $t \in <0,\infty)$. To determine the deformation and motion of the medium in finite deformation theory, we use the stationary La-

zamarzaniem wody zawartej w porach materiału [2]. W takim przypadku pojawia się problem geometrycznie i fizycznie nieliniowy (duże odkształcenia; parametry materiałowe stają się funkcjami temperatury i stężenia substancji dyfundującej). Klasyczne prawo Fouriera i prawo Ficka, słuszne przy niewielkiej zmianie temperatury oraz przy niewielkiej zmianie stężenia substancji dyfundującej, stają się mało dokładne i dlatego potrzebne jest ich uogólnienie. Reasumując, mamy do czynienia z problemem początkowo-brzegowym, geometrycznie i fizycznie nieliniowym, ze zmiennymi parametrami materiałowymi oraz z istotnym sprzężeniem między temperaturą, stężeniem substancji dyfundującej i odkształceniem. Przy takim sformułowaniu problemu korzysta się zwykle z przyrostowego opisu w uaktualnionym opisie Lagrange'a. Koncepcja taka, przy bardzo małym przyroście czasu t, umożliwia stosowanie przybliżonych klasycznych/liniowych praw fizycznych, czyli zlinearyzowanych równań [3]. Analizując prace naukowe, nie można doszukać się zwartego i w miarę ścisłego sformułowania opisującego przedstawione zagadnienie sprzężone, zwłaszcza przy dużej zmianie temperatury i dużym stężeniu substancji dyfundującej. Znaczna część literatury odnosi się do zagadnień termodyfuzji/termosprężystości niesprzężonej, co przy dużych zmianach tych czynników może się okazać niewystarczające (np. [4÷9]). W przypadku rozpatrywania zagadnień termodyfuzji lub termosprężystości sprzężonej pojawia się na ogół ograniczenie do niewielkich zmian temperatury lub/i stężenia substancji dyfundującej [10÷15]. Uogólnienia takich modeli na ogół dotyczą uwzględnienia porowatości materiału [16÷21], anizotropii ośrodka [22], przemian fazowych i chemicznych [23, 24] lub wpływu innych pól niemechanicznych, jak np. pola elektrycznego i elektromagnetycznego [26÷29]. Można to skonstatować w taki sposób, że brak nieprzyrostowych sformułowań nie pozwala na ocenę przyjmowanej linearyzacji, a w efekcie, na ocenę dokładności uzyskanych wyników obliczeń numerycznych.

Przedmiotem artykułu są uogólnione równania termodyfuzji sprzężonej w przypadku dużej zmiany temperatury i stężenia substancji dyfundującej.

Przyjęte założenia oraz rozpatrywany problem

Rozpatrywano ciało stałe zajmujące w naturalnej (początkowej) konfiguracji obszar B_0, który jest podzbiorem przestrzeni euklidesowej trójwymiarowej R^3. Przez B_0 oznaczono wnętrze tego obszaru, a przez ∂B_0 jego brzeg, którego elementami są pary podzbiorów ∂B_{0p} i ∂B_{0u} (powierzchnie graniczne, na których znane są obciążenia lub/i przemieszczenia), ∂B_{0t} (powierzchnie graniczne, na których znana jest temperatura lub/i gradient temperatury), ∂B_{0c} (powierzchnie graniczne, na których znane jest stężenie substancji dyfundującej lub/i gradient stężenia substancji dyfundującej).

Ruch ciała badano w przedziale czasu $t \in <0,\infty)$. Do określenia deformacji i ruchu ośrodka w teorii skończonych deformacji użyto stacjonarnego opisu Lagrange'a $\boldsymbol{X}$. Konfigurację aktualną charakteryzują odpowiednio: $\boldsymbol{x}$ oraz obszary B, ∂B_p, ∂B_u, grangian description $\boldsymbol{X}$. The current configuration is characterised respectively by: $\boldsymbol{x}$, areas B, ∂B_p, ∂B_u, ∂B_t, ∂B_c. A solid in an undeformed and stress-free state is at a constant temperature $T_0 = T(\boldsymbol{X}, 0) = const.$ and has a constant concentration of diffusion substance $C_0 = C(\boldsymbol{X}, t_0) = const.$ Under the impact of surface forces $p_i(\boldsymbol{X}, t)$ and mass forces $pf_i(\boldsymbol{X}, t)$, under the influence of heat and mass sources inside the body and/or due to temperature changes and equilibration of diffusing substance concentrations in the considered area, the solid experiences displacements $u_i(\boldsymbol{X}, t)$, deformations $\varepsilon_{ij}(\boldsymbol{X}, t)$, stress arises $\sigma_{ij}(\boldsymbol{X}, t)$, the temperature changes by $\theta(\boldsymbol{X}, t) = T - T_0$, and the diffusion substance concentration by $c(\boldsymbol{X}, t) = C - C_0$.

The dynamic variables are continuous functions. A function $f(t)$ is of class C^N, N = 0,1,2,… in the interval $t \in$ (a,b), if $f(t)$ exists, it is continuous and N-times continuously differentiable (smooth function). A function $f(t)$ is of class H^N (Heaviside), if $f(t)$ is in the interval $t \in (-\infty, \infty)$ and:

$$f(t) = 0 \text{ for } t \in (-\infty, 0) \tag{1}$$

$$f(t) \textit{ is of class } C^N \text{ for } t \in \langle 0, \infty), \text{where } N = 1, 2, 3, \ldots \tag{2}$$

A function $f(\boldsymbol{X}, t)$ for $(\boldsymbol{X}, t) \in B_0 \times (a, b)$ is of class $C^{M,N}$ if $f(\boldsymbol{X}, t)$ exists in the area, and the partial derivatives exist and are continuous in the area $(\boldsymbol{X}, t) \in B_0 \times (a, b)$.

$$f_{,ij\ldots k}(\boldsymbol{X}, t) = \frac{\partial^{m+n} f(\boldsymbol{X}, t)}{\partial X_i \ldots \partial X_k \partial t^n}$$

$$m = 0, 1, 2, \ldots, M$$

$$n = 0, 1, 2, \ldots, N \tag{3}$$

A function $f(\boldsymbol{X}, t)$ for $(\boldsymbol{X}, t) \in B_0 \times (-\infty, \infty)$ is of class $H^{M,N}$:

$$f(\boldsymbol{X}, t) = 0 \text{ for } (\boldsymbol{X}, t) \in B_0 (-\infty, 0) \tag{4}$$

$$f(\boldsymbol{X}, t) \textit{ is of class } C^{M,N} \textit{ for } (\boldsymbol{X}, t) \in B_0 \times (\langle 0, \infty) \tag{5}$$

A geometrically and physically non-linear medium is analysed, with large changes in temperature and the diffusion substance concentration. The subject of this work is the local formulation of an initial-boundary problem, in order to determine the following fields of the analysed medium:

- displacement field $u_i(\boldsymbol{X}, t)$;
- strain field $\varepsilon_{ij}(\boldsymbol{X}, t)$;
- stress field $\sigma_{ij}(\boldsymbol{X}, t)$;
- temperature change field $\theta(\boldsymbol{X}, t)$;
- field of change of diffusion substance concentration $c(\boldsymbol{X}, t)$.

The principle of energy conservation

The starting point is the first principle of thermodynamics, which is also the principle of conservation of energy [3]:

∂B_t, ∂B_c. Ciało w stanie niezdeformowanym i beznaprężeniowym znajduje się w stałej temperaturze $T_0 = T(\boldsymbol{X}, 0) = const.$ i charakteryzuje się stałym stężeniem substancji dyfundującej $C_0 = C(\boldsymbol{X}, t_0) = const.$ Pod wpływem działania sił powierzchniowych $p_i(\boldsymbol{X}, t)$ i masowych $pf_i(\boldsymbol{X}, t)$, wskutek źródeł ciepła i masy wewnątrz ciała lub/i zmiany temperatury i wyrównywania stężenia substancji dyfundującej w rozpatrywanym obszarze, ciało dozna przemieszczeń $u_i(\boldsymbol{X}, t)$, odkształceń $\varepsilon_{ij}(\boldsymbol{X}, t)$, powstaną naprężenia $\sigma_{ij}(\boldsymbol{X}, t)$, temperatura się zmieni o $\theta(\boldsymbol{X}, t) = T - T_0$, a stężenie substancji dyfundującej o $c(\boldsymbol{X}, t) = C - C_0$. Zmienne dynamiczne są funkcjami ciągłymi. Funkcja $f(t)$ jest klasy C^N, N = 0, 1, 2,… w przedziale $t \in$ (a,b), gdy $f(t)$ istnieje, jest ciągła i N-razy różniczkowalna w sposób ciągły (jest gładka). Funkcja $f(t)$ jest klasy H^N (Heaviside'a), jeżeli $f(t)$ istnieje w przedziale $t \in (-\infty, \infty)$ oraz

$$f(t) = 0 \text{ dla } t \in (-\infty, 0) \tag{1}$$

$$f(t) \textit{ jest klasy } C^N \text{ w przypadku } t \in \langle 0, \infty) \text{ gdzie } N = 1, 2, 3, \ldots \tag{2}$$

Funkcja $f(\boldsymbol{X}, t)$ w przypadku $(\boldsymbol{X}, t) \in B_0 \times$ (a,b) dla jest klasy $C^{M,N}$, jeżeli $f(\boldsymbol{X}, t)$ istnieje w tym obszarze, a pochodne cząstkowe

$$f_{,ij\ldots k}(\boldsymbol{X}, t) = \frac{\partial^{m+n} f(\boldsymbol{X}, t)}{\partial X_i \ldots \partial X_k \partial t^n}$$

$$m = 0, 1, 2, \ldots, M$$

$$n = 0, 1, 2, \ldots, N \tag{3}$$

istnieją i są ciągłe w obszarze $(\boldsymbol{X}, t) \in B_0 \times (a, b)$. Funkcja $f(\boldsymbol{X}, t)$ w przypadku $(\boldsymbol{X}, t) \in B_0 (-\infty, \infty)$ jest klasy $H^{M,N}$, jeżeli:

$$f(\boldsymbol{X}, t) = 0 \text{ dla } (\boldsymbol{X}, t) \in B_0 \times (-\infty, 0) \tag{4}$$

$$f(\boldsymbol{X}, t) \textit{ jest klasy } C^{M,N} \textit{ dla } (\boldsymbol{X}, t) \in B_0 \times (\langle 0, \infty) \tag{5}$$

Analizowano ośrodek geometrycznie i fizycznie nieliniowy, przy dużych zmianach temperatury i stężenia substancji dyfundującej.

Przedmiotem artykułu jest sformułowanie lokalne zagadnienia początkowo-brzegowego, celem określenia następujących pól analizowanego ośrodka:

- pola przemieszczeń $u_i(\boldsymbol{X}, t)$;
- pola odkształceń $\varepsilon_{ij}(\boldsymbol{X}, t)$;
- pola naprężeń $\sigma_{ij}(\boldsymbol{X}, t)$;
- pola zmiany temperatury $\theta(\boldsymbol{X}, t)$;
- pola zmiany stężenia substancji dyfundującej $c(\boldsymbol{X}, t)$.

Zasada zachowania energii

Punktem wyjścia jest pierwsza zasada termodynamiki, która jest jednocześnie zasadą zachowania energii [3]:

$$\frac{d}{dt}(U + K) = L + \frac{dQ}{dt} \tag{6}$$

gdzie:

$$\frac{d}{dt}\,(U+K)=L+\frac{dQ}{dt} \tag{6}$$

where:
U – internal energy [J];
K – kinetic energy [J];
L – power of external forces [$\frac{J}{s}$];
Q – heat transferred into the solid [J].

Further analysis of this equation leads to the following relation:

$$\dot{U}=\sigma_{ij}\,\dot{\varepsilon}'_{ij}-\frac{dq_i}{dx_i}+W \tag{7}$$

where:
U – free energy [$\frac{J}{m^3}$];
q_i – component of the heat flux density vector [$\frac{W}{m^2}$];
W – capacity of internal heat sources [$\frac{W}{m^3}$];
σ_{ij} – component of the Couchy stress tensor (stresses in the current configuration and related to this configuration) [$\frac{N}{m^2}$];
ε'_{ij} – component of the strain tensor determined in the framework of finite strain theory (the reference system is related to the current configuration) [–].

The Equation must be expressed in the Lagrange system (in the initial configuration), according to the assumption made:

$$\dot{U}_0=S_{ij}\dot{E}_{ij}-q_{i,i}+W \tag{8}$$

$$E_{ij}=\frac{1}{2}\,(u_{i,j}+u_{j,i}+u_{k,i}u_{k,j}) \tag{9}$$

where:
S_{ij} – component of the second Piola-Kirchhoff stress tensors (the actual measure of the stress state in the current state B in relation to the initial state B_0 is the unsymmetrical first Pioli-Kirchhoff tensor T_{ij}, if we symmetrize the tensor T_{ij} we obtain a symmetrical tensor S_{ij}) [$\frac{N}{m^2}$];
E_{ij} – the Lagrange's tensor describing finite deformations related to the initial configuration X_i [–].

Subsequently, the second law of thermodynamics is used, which is also expressed in the Lagrange system $\boldsymbol{X}$:

$$T\dot{S}=-\,q_{i,i}-M\dot{C}+W, \tag{10}$$

where:
T – absolute temperature [K];
S – entropy [$\frac{J}{Km^3}$];
q_i – component of the heat flux density vector [$\frac{W}{m^2}$];
M – chemical potential [$\frac{J}{kg}$];
C – diffusion substance concentration [$\frac{kg}{m^3}$];
W – capacity of internal heat sources [$\frac{W}{m^3}$].

By combining the two laws of thermodynamics, the following relation is obtain:

$$\dot{U}_0=S_{ij}\dot{E}_{ij}+M\dot{C}+T\dot{S}+\mathrm{W} \tag{11}$$

In analyses of solid state mechanics, the Helmholz function is introduced F_0, which describes the state function, i.e. free energy:

U – energia wewnętrzna [J];
K – energia kinetyczna [J];
L – moc sił zewnętrznych [$\frac{J}{s}$];
Q – ciepło doprowadzone do ciała [J].

Dalsza analiza tego równania prowadzi do następującego związku:

$$\dot{U}=\sigma_{ij}\,\dot{\varepsilon}'_{ij}-\frac{dq_i}{dx_i}+W \tag{7}$$

gdzie:
U – energia swobodna [$\frac{J}{m^3}$];
q_i – składowa wektora gęstości strumienia ciepła [$\frac{W}{m^2}$];
W – wydajność wewnętrznych źródeł ciepła [$\frac{W}{m^3}$];
σ_{ij} – składowa tensora naprężeń Couchy'ego (naprężenia w konfiguracji aktualnej i odniesione do tej konfiguracji) [$\frac{N}{m^2}$];
ε'_{ij} – składowa tensora odkształcenia ustalonego w ramach teorii skończonych deformacji (układ odniesienia związany jest z konfiguracją aktualną) [–].

Równanie to należy zapisać w układzie Lagrange'a (w konfiguracji początkowej), zgodnie z przyjętym założeniem:

$$\dot{U}_0=S_{ij}\dot{E}_{ij}-q_{i,i}+W \tag{8}$$

$$E_{ij}=\frac{1}{2}\,(u_{i,j}+u_{j,i}+u_{k,i}u_{k,j}) \tag{9}$$

gdzie:
S_{ij} – składowa II tensora naprężeń Pioli-Kirchhoffa (faktyczną miarą stanu naprężenia w stanie aktualnym B odniesionym do stanu początkowego B_0 jest niesymetryczny I tensor Pioli-Kirchhoffa T_{ij}, jeżeli dokonamy symetryzacji tensora T_{ij} to otrzymamy symetryczny tensor S_{ij}) [$\frac{N}{m^2}$];
E_{ij} – tensor Lagrange'a opisujący skończone deformacje odniesione do konfiguracji początkowej X_i [–].

Następnie korzysta się z drugiej zasady termodynamiki, którą także zapisuje się w układzie Lagrange'a $\boldsymbol{X}$:

$$T\dot{S}=-\,q_{i,i}-M\dot{C}+W, \tag{10}$$

gdzie:
T – temperatura bezwzględna [K];
S – entropia [$\frac{J}{Km^3}$];
q_i – składowa wektora gęstości strumienia ciepła [$\frac{W}{m^2}$];
M – potencjał chemiczny [$\frac{J}{kg}$];
C – stężenie substancji dyfundującej [$\frac{kg}{m^3}$];
W – wydajność wewnętrznych źródeł ciepła [$\frac{W}{m^3}$].

Dokonując syntezy obu zasad termodynamiki, otrzymuje się:

$$\dot{U}_0=S_{ij}\dot{E}_{ij}+M\dot{C}+T\dot{S}+\mathrm{W} \tag{11}$$

W analizach mechaniki ciała stałego wprowadza się funkcję Helmholza F_0, opisującą w funkcję stanu, tzw. energię swobodną:

$$F_0=U_0-ST \tag{12}$$

W pierwszej kolejności oblicza się $\dot{F}_0$:

$$\dot{F}_0=\dot{U}_0-S\dot{T}-\dot{S}T \tag{13}$$

$$F_0 = U_0 - ST \tag{12}$$

In the first step, we calculate $\dot{F}_0$:

$$\dot{F}_0 = \dot{U}_0 - S\dot{T} - \dot{S}T \tag{13}$$

into Eq. (13) we insert Eq (11):

$$\dot{F}_0 = S_{ij}\dot{E}_{ij} + M\dot{C} + W - S\dot{T} \tag{14}$$

Using the definition of a total differential:

$$d\dot{F}_0 = \left(\frac{\partial F_0}{\partial F_{ij}}\right)_{T,C} d\dot{E}_{ij} + \left(\frac{\partial F_0}{\partial T}\right)_{E_{ij,}C} d\dot{T} + \left(\frac{\partial F_0}{\partial C}\right)_{E_{ij,}T} d\dot{C} \tag{15}$$

and comparing the coefficients in equation (14) we obtain:

$$S_{ij} = \frac{\partial F_0}{\partial E_{ij}}, \quad S = -\frac{\partial F_0}{\partial T}, \quad M = \frac{\partial F_0}{\partial C}. \tag{16}$$

Constitutive equations

If the Helmholz free energy F (E_{ij}, T, C) is developed into a Taylor power series in the natural state environment $[E_{ij}(0), T(0), C(0)]$ and only the first non-linear components are assumed for further consideration, the following is obtained:

$$\begin{aligned}
F(E_{ij}, T, C) = {} & F(0) + \frac{\partial F(0)}{\partial E_{ij}} E_{ij} + \frac{\partial F(0)}{\partial T}(T - T_0) + \\
& + \frac{\partial F(0)}{\partial C}(C - C_0) + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial E_{kl}} E_{ij} E_{kl} + \right. \\
& + \frac{\partial^2 F(0)}{\partial T^2}(T - T_0)^2 + \frac{\partial^2 F(0)}{\partial C^2}(C - C_0)^2 + \\
& + 2\frac{\partial^2 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial T} E_{ij}(T - T_0) + 2\frac{\partial^2 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial C} E_{ij}(C - C_0) + \\
& \left. + 2\frac{\partial^2 F(0)}{\partial C\,\partial T}(C - C_0)(T - T_0)\right] + \frac{1}{6}\left[\frac{\partial^3 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial E_{kl}\,\partial E_{mn}} E_{ij} E_{kl} E_{mn} + \right. \\
& \left. + \frac{\partial^3 F(0)}{\partial T^3}(T - T_0)^3 + \frac{\partial^3 F(0)}{\partial C^3}(C - C_0)^3\right] + \dots
\end{aligned} \tag{17}$$

In the natural (initial) state the stresses and strains are zero, which translates into free energy F, chemical potential M and entropy S, hence:

$$\begin{aligned}
& F(0, T_0, C_0) = 0 \\
& S_{ij}(0, T_0, C_0) = \frac{\partial F(0, T_0, C_0)}{\partial E_{ij}} = 0 \\
& S(0, T_0, C_0) = -\frac{\partial F(0, T_0, C_0)}{\partial T} = 0 \\
& M(0, T_0, C_0) = \frac{\partial F(0, T_0, C_0)}{\partial C} = 0
\end{aligned} \tag{18}$$

Thus, the extension of Eq. (17) takes the following form:

a następnie do wzoru (13) wstawia wzór (11):

$$\dot{F}_0 = S_{ij}\dot{E}_{ij} + M\dot{C} + W - S\dot{T} \tag{14}$$

Korzystając z definicji różniczki zupełnej:

$$d\dot{F}_0 = \left(\frac{\partial F_0}{\partial F_{ij}}\right)_{T,C} d\dot{E}_{ij} + \left(\frac{\partial F_0}{\partial T}\right)_{E_{ij,}C} d\dot{T} + \left(\frac{\partial F_0}{\partial C}\right)_{E_{ij,}T} d\dot{C} \tag{15}$$

i porównując współczynniki w równaniu (14), otrzymuje się:

$$S_{ij} = \frac{\partial F_0}{\partial E_{ij}}, \quad S = -\frac{\partial F_0}{\partial T}, \quad M = \frac{\partial F_0}{\partial C}. \tag{16}$$

Równania konstytutywne

Jeżeli energię swobodną Helmholza F (E_{ij}, T, C) rozwinie się w szereg potęgowy Taylora w otoczeniu stanu naturalnego $[E_{ij}(0), T(0), C(0)]$ i przyjmiemy do dalszych rozważań tylko pierwsze człony nieliniowe, to otrzymuje się:

$$\begin{aligned}
F(E_{ij}, T, C) = {} & F(0) + \frac{\partial F(0)}{\partial E_{ij}} E_{ij} + \frac{\partial F(0)}{\partial T}(T - T_0) + \\
& + \frac{\partial F(0)}{\partial C}(C - C_0) + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial E_{kl}} E_{ij} E_{kl} + \right. \\
& + \frac{\partial^2 F(0)}{\partial T^2}(T - T_0)^2 + \frac{\partial^2 F(0)}{\partial C^2}(C - C_0)^2 + \\
& + 2\frac{\partial^2 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial T} E_{ij}(T - T_0) + 2\frac{\partial^2 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial C} E_{ij}(C - C_0) + \\
& \left. + 2\frac{\partial^2 F(0)}{\partial C\,\partial T}(C - C_0)(T - T_0)\right] + \frac{1}{6}\left[\frac{\partial^3 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial E_{kl}\,\partial E_{mn}} E_{ij} E_{kl} E_{mn} + \right. \\
& \left. + \frac{\partial^3 F(0)}{\partial T^3}(T - T_0)^3 + \frac{\partial^3 F(0)}{\partial C^3}(C - C_0)^3\right] + \dots
\end{aligned} \tag{17}$$

W stanie naturalnym (początkowym) naprężenia i odkształcenia są zerowe, co przekłada się na energię swobodną F, potencjał chemiczny M i entropię S:

$$\begin{aligned}
& F(0, T_0, C_0) = 0 \\
& S_{ij}(0, T_0, C_0) = \frac{\partial F(0, T_0, C_0)}{\partial E_{ij}} = 0 \\
& S(0, T_0, C_0) = -\frac{\partial F(0, T_0, C_0)}{\partial T} = 0 \\
& M(0, T_0, C_0) = \frac{\partial F(0, T_0, C_0)}{\partial C} = 0
\end{aligned} \tag{18}$$

Rozwijając wzór (17), przyjmuje on postać:

$$\begin{aligned}
F(E_{ij}, T, C) = {} & \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial E_{kl}} E_{ij} E_{kl} + \frac{\partial^2 F(0)}{\partial T^2}\theta^2 + \right. \\
& \left. + \frac{\partial^2 F(0)}{\partial C^2} c^2 + 2\frac{\partial^2 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial T} E_{ij}\theta + 2\frac{\partial^2 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial C} E_{ij} c + 2\frac{\partial^2 F(0)}{\partial C\,\partial T} c\theta\right] +
\end{aligned}$$

$$F(E_{ij}, T, C) = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial E_{kl}} E_{ij} E_{kl} + \frac{\partial^2 F(0)}{\partial T^2}\theta^2 + \right.$$

$$\left. + \frac{\partial^2 F(0)}{\partial C^2} c^2 + 2\frac{\partial^2 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial T} E_{ij}\theta + 2\frac{\partial^2 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial C} E_{ij} c + 2\frac{\partial^2 F(0)}{\partial C\,\partial T} c\theta\right] +$$

$$+\frac{1}{6}\left[\frac{\partial^3 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial E_{kl}\,\partial E_{mn}} E_{ij} E_{kl} E_{mn} + \frac{\partial^3 F(0)}{\partial T^3}\theta^3 + \frac{\partial^3 F(0)}{\partial C^3} c^3\right] + \ldots \tag{19}$$

Based on Eq. (6), the following may be further determined:

- stresses S_{ij}:

$$S_{ij} = \frac{\partial F}{\partial E_{ij}} = \frac{\partial^2 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial E_{kl}} E_{kl} + \frac{\partial^2 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial T}\theta + \frac{\partial^2 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial C} c +$$

$$+ \frac{\partial^3 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial E_{kl}\,\partial E_{mn}} E_{kl} E_{mn} + \ldots \tag{20}$$

- entropy S:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial^2 F(0)}{\partial T^2}\theta - \frac{\partial^2 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial T} E_{ij} - \frac{\partial^2 F(0)}{\partial C\,\partial T} c - \frac{\partial^3 F(0)}{\partial T^3}\theta^2 + \ldots \tag{21}$$

- chemical potential M:

$$M = \frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial^2 F(0)}{\partial C^2} c + \frac{\partial^2 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial C} E_{ij} + \frac{\partial^2 F(0)}{\partial C\,\partial T}\theta + \frac{\partial^3 F(0)}{\partial C^3} c^2 + \ldots \tag{22}$$

After introducing the notations:

$$C_{ijkl} = \frac{\partial^2 F(0, T_0, C_0)}{\partial E_{ij}\,\partial E_{kl}}, \quad \alpha_{ij} = \frac{\partial^2 F(0, T_0, C_0)}{\partial E_{ij}\,\partial T},$$

$$\beta_{ij} = \frac{\partial^2 F(0, T_0, C_0)}{\partial E_{ij}\,\partial C},$$

$$b = \frac{\partial^2 F(0, T_0, C_0)}{\partial C \partial T}, \quad m = \frac{\partial^2 F(0, T_0, C_0)}{\partial T^2},$$

$$s = \frac{\partial^2 F(0, T_0, C_0)}{\partial C^2}, \quad D_{ijklmn} = \frac{\partial^3 F(0, T_0, C_0)}{\partial E_{ij}\,\partial E_{kl}\,\partial E_{mn}},$$

$$d = \frac{\partial^3 F(0, T_0, C_0)}{\partial T^3}, \quad e = \frac{\partial^3 F(0, T_0, C_0)}{\partial C^3} \tag{23}$$

we obtained:

$$S_{ij} = C_{ijkl} E_{kl} + \alpha_{ij}\,\theta + \beta_{ij}\,c + D_{ijklmn} E_{kl} E_{mn} + \gamma_{ij}\,\theta^2 + \vartheta_{ij}\,c^2 +$$

$$+F_{ijkl} E_{kl}\,\theta + I_{ijkl} E_{kl}\,c + J_{ij}\,c\theta + \ldots \tag{24}$$

$$S = -m\theta - \alpha_{ij} E_{ij} - bc - d\theta^2 + \ldots \tag{25}$$

$$M = sc + \beta_{ij} E_{ij} + b\theta + ec^2 + \ldots \tag{26}$$

$$+\frac{1}{6}\left[\frac{\partial^3 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial E_{kl}\,\partial E_{mn}} E_{ij} E_{kl} E_{mn} + \frac{\partial^3 F(0)}{\partial T^3}\theta^3 + \frac{\partial^3 F(0)}{\partial C^3} c^3\right] + \ldots \tag{19}$$

Na podstawie wzoru (6) można wyznaczyć:

- naprężenia S_{ij}

$$S_{ij} = \frac{\partial F}{\partial E_{ij}} = \frac{\partial^2 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial E_{kl}} E_{kl} + \frac{\partial^2 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial T}\theta + \frac{\partial^2 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial C} c +$$

$$+ \frac{\partial^3 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial E_{kl}\,\partial E_{mn}} E_{kl} E_{mn} + \ldots \tag{20}$$

- entropię

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial^2 F(0)}{\partial T^2}\theta - \frac{\partial^2 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial T} E_{ij} - \frac{\partial^2 F(0)}{\partial C\,\partial T} c - \frac{\partial^3 F(0)}{\partial T^3}\theta^2 + \ldots \tag{21}$$

- potencjał chemiczny M

$$M = \frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial^2 F(0)}{\partial C^2} c + \frac{\partial^2 F(0)}{\partial E_{ij}\,\partial C} E_{ij} + \frac{\partial^2 F(0)}{\partial C\,\partial T}\theta + \frac{\partial^3 F(0)}{\partial C^3} c^2 + \ldots \tag{22}$$

Po wprowadzeniu oznaczeń:

$$C_{ijkl} = \frac{\partial^2 F(0, T_0, C_0)}{\partial E_{ij}\,\partial E_{kl}}, \quad \alpha_{ij} = \frac{\partial^2 F(0, T_0, C_0)}{\partial E_{ij}\,\partial T},$$

$$\beta_{ij} = \frac{\partial^2 F(0, T_0, C_0)}{\partial E_{ij}\,\partial C},$$

$$b = \frac{\partial^2 F(0, T_0, C_0)}{\partial C \partial T}, \quad m = \frac{\partial^2 F(0, T_0, C_0)}{\partial T^2},$$

$$s = \frac{\partial^2 F(0, T_0, C_0)}{\partial C^2}, \quad D_{ijklmn} = \frac{\partial^3 F(0, T_0, C_0)}{\partial E_{ij}\,\partial E_{kl}\,\partial E_{mn}},$$

$$d = \frac{\partial^3 F(0, T_0, C_0)}{\partial T^3}, \quad e = \frac{\partial^3 F(0, T_0, C_0)}{\partial C^3} \tag{23}$$

otrzymuje się:

$$S_{ij} = C_{ijkl} E_{kl} + \alpha_{ij}\,\theta + \beta_{ij}\,c + D_{ijklmn} E_{kl} E_{mn} + \gamma_{ij}\,\theta^2 + \vartheta_{ij}\,c^2 +$$

$$+F_{ijkl} E_{kl}\,\theta + I_{ijkl} E_{kl}\,c + J_{ij}\,c\theta + \ldots \tag{24}$$

$$S = -m\theta - \alpha_{ij} E_{ij} - bc - d\theta^2 + \ldots \tag{25}$$

$$M = sc + \beta_{ij} E_{ij} + b\theta + ec^2 + \ldots \tag{26}$$

gdzie przez analogię wprowadza się dodatkowe, przykładowe tensory materiałowe γ_{ij}, ϑ_{ij}, F_{ijkl}, I_{ijkl}, J_{ij}.

Bilans entropii

Równanie (10) można przekształcić do innej postaci, stosując zasadę zachowania masy [1]:

where, by analogy, additional sample material tensors are introduced γ_{ij}, ϑ_{ij}, F_{ijkl}, I_{ijkl}, J_{ij}.

Entropy balance

The Equation (10) can be transformed to another form using the principle of mass conservation [1]:

$$\dot{C} = -\frac{\partial \eta_i}{\partial X_i} + \tau \tag{27}$$

where:
η_i – component of the diffusion substance flow vector [$\frac{kg}{m^2 \cdot s}$];
τ – capacity of internal mass sources [$\frac{kg}{m^3 \cdot s}$].

By inserting Eq. (27) into Eq. (10) the following is received:

$$T\dot{S} = \frac{\partial q_i}{\partial X_i} + M\frac{\partial \eta_i}{\partial X_i} + W - M\tau \tag{28}$$

This equation can be transformed to the form:

$$\dot{S} = -\left(\frac{q_i}{T}\right)_{,i} + \left(\eta_i \frac{M}{T}\right)_{,i} + \sigma \tag{29}$$

where:

$$\sigma = \frac{-q_i T_{,i}}{T^2} - \eta_i \left(\frac{M}{T}\right)_{,i} + \frac{W}{T} - \frac{M\tau}{T} \tag{30}$$

is the quantity characterising the rate of entropy formation, therefore $\sigma > 0$.

The source of entropy (Eq. 30) will be expressed in the form [1]:

$$\sigma = \frac{1}{T}\left[\frac{-q_i T_{,i}}{T^2} - \eta_i T\left(\frac{M}{T}\right)_{,i} + \mathrm{W} - M\tau\right] =$$

$$= \frac{1}{T}[q_i X_i^{(q)} + \eta_i X_i^{(\eta)} + W - M\tau] \tag{31}$$

where:

$$X_i^{(q)} = -\frac{T_{,i}}{T},$$
$$X_i^{(n)} = -T\left(\frac{M}{T}\right)_{,i} \tag{32}$$

are called thermodynamic stimuli. In the thermodynamics of irreversible processes, for laminar flows, it is assumed that such flows are linear functions of thermodynamic stimuli [1]:

$$q_i = L^{(qq)} X_i^{(q)} + L^{(q\eta)} X_i^{(\eta)}$$
$$\eta_i = L^{(\eta q)} X_i^{(q)} + L^{(\eta\eta)} X_i^{(\eta)} \tag{33}$$

where $L^{(qq)}$, $L^{(q\eta)}$, $L^{(\eta q)}$, $L^{(\eta\eta)}$ are symmetric linear operators. By inserting Eq. (32) into Eq. (33) the following is received:

$$q_i = -\frac{T_{,i}}{T} L^{(qq)} - T\left(\frac{M}{T}\right)_{,i} L^{(q\eta)} \tag{34}$$
$$\eta_i = -\frac{T_{,i}}{T} L^{(\eta q)} - T\left(\frac{M}{T}\right)_{,i} L^{(\eta\eta)} \tag{35}$$

$$\dot{C} = -\frac{\partial \eta_i}{\partial X_i} + \tau \tag{27}$$

gdzie:
η_i – składowa wektora przepływu substancji dyfundującej [$\frac{kg}{m^2 \cdot s}$];
τ – wydajność wewnętrznych źródeł masy [$\frac{kg}{m^3 \cdot s}$].

Wstawiając wzór (27) do (10), otrzymuje się:

$$T\dot{S} = \frac{\partial q_i}{\partial X_i} + M\frac{\partial \eta_i}{\partial X_i} + W - M\tau \tag{28}$$

Równanie to można przekształcić do postaci:

$$\dot{S} = -\left(\frac{q_i}{T}\right)_{,i} + \left(\eta_i \frac{M}{T}\right)_{,i} + \sigma \tag{29}$$

gdzie:

$$\sigma = \frac{-q_i T_{,i}}{T^2} - \eta_i \left(\frac{M}{T}\right)_{,i} + \frac{W}{T} - \frac{M\tau}{T} \tag{30}$$

jest wielkością charakteryzującą prędkość tworzenia się entropii, dlatego $\sigma > 0$.

Źródło entropii (30) można zapisać w postaci [1]:

$$\sigma = \frac{1}{T}\left[\frac{-q_i T_{,i}}{T^2} - \eta_i T\left(\frac{M}{T}\right)_{,i} + \mathrm{W} - M\tau\right] =$$

$$= \frac{1}{T}[q_i X_i^{(q)} + \eta_i X_i^{(\eta)} + W - M\tau] \tag{31}$$

gdzie:

$$X_i^{(q)} = -\frac{T_{,i}}{T},$$
$$X_i^{(n)} = -T\left(\frac{M}{T}\right)_{,i} \tag{32}$$

nazywa się bodźcami termodynamicznymi. W termodynamice procesów nieodwracalnych, w przypadku przepływów laminarnych przyjmuje się, że są one liniowymi funkcjami bodźców termodynamicznych [1]:

$$q_i = L^{(qq)} X_i^{(q)} + L^{(q\eta)} X_i^{(\eta)}$$
$$\eta_i = L^{(\eta q)} X_i^{(q)} + L^{(\eta\eta)} X_i^{(\eta)} \tag{33}$$

gdzie $L^{(qq)}$, $L^{(q\eta)}$, $L^{(\eta q)}$, $L^{(\eta\eta)}$ to symetryczne operatory liniowe. Wstawiając wzór (32) do wzoru (33) otrzymuje się:

$$q_i = -\frac{T_{,i}}{T} L^{(qq)} - T\left(\frac{M}{T}\right)_{,i} L^{(q\eta)} \tag{34}$$
$$\eta_i = -\frac{T_{,i}}{T} L^{(\eta q)} - T\left(\frac{M}{T}\right)_{,i} L^{(\eta\eta)} \tag{35}$$

Dalsze przekształcenia prowadzą do następujących wzorów:

$$q_i = -k_{ij} T_{,j} + h_{ij} \eta_j \tag{36}$$

gdzie:
k_{ij} – tensor zawierający współczynniki przenikania ciepła [$\frac{W}{mK}$];
h_{ij} – tensor zawierający, tzw. efekt Dufoura [$\frac{J}{kg}$].

Wzór (35) można przedstawić w postaci:

Further transformations lead to the following formulae:

$$q_i = -k_{ij}\, T_{,j} + h_{ij}\, \eta_j \tag{36}$$

where:
k_{ij} – tensor containing the heat transfer coefficients $[\frac{W}{mK}]$;
h_{ij} – tensor containing the so-called Dufour effect $[\frac{J}{kg}]$.

The relation (35) can be presented as:

$$\eta_i = -\frac{T_{,i}}{T}\,(L^{(\eta q)} - ML^{(\eta\eta)}) - M_{,i}\, L^{(\eta\eta)} \tag{37}$$

Further, the extension for Eq. (22) is used:

$$M_{,i} = sc_{,i} + \beta_{kl}\, E_{kl,i} + b\theta_{,i} + e_{c,i}^{\,2} + \dots \tag{38}$$

By inserting Eqs. (22) and (38) into Eq. (37) we obtain as follows:

$$\eta_i = \left(-\frac{L^{(\eta q)}}{T} - bL^{(\eta\eta)}\right)\theta_{,i} - sL^{(\eta\eta)}\, c_{,i} - \beta_{kl}\, L^{(\eta\eta)}\, E_{kl,i} +$$
$$+ \frac{sL^{(\eta\eta)}}{T}\,\theta_{,i}\, c + \frac{\beta_{kl}L^{(\eta\eta)}}{T}\, E_{kl,i}\,\theta_{,i} + \frac{bL^{(\eta\eta)}}{T}\,\theta\theta_{,i} + \frac{eL^{(\eta\eta)}}{T}\,\theta_{,i}c^2 -$$
$$- eL^{(\eta\eta)}c_{,i}^{\,2} + \dots \tag{39}$$

Lastly:

$$\eta_i = -D_T\,\theta_{,i} - D_C\, c_{,i} - D_{kl}^{\mathrm{E}}\, E_{kl,i} + D_{TC}\,\theta_{,i}\, c +$$
$$+ D_{kl}^{\mathrm{ET}}\, E_{kl}\,\theta_{,i} + D_{TT}\,\theta\theta_{,i} + D'_{TC}\,\theta_{,i}\, c^2 + D_{CC}\, c_{,i}^{\,2} + \dots \tag{40}$$

Extended equation of thermal conductivity, extended diffusion law, static (equilibrium) equations and equations of motion

Into Equation (28) describing the second law of thermodynamics we insert Eq. (26) and linearized Eqs. (40), (25) and (26), obtaining:

$$T\,(-m\dot\theta - \alpha_{ij}\,\dot E_{ij} - b\dot c - d\dot\theta^{\,2} + \dots) = (-k_{ij}\,\theta_{,j} + h_{ij}\,\eta_j)_{,i} +$$
$$+ (sc + \beta_{mn}\, E_{mn} + b\theta + \dots)\,(-D_T\,\theta_{,i} - D_C\, c_{,i} - D_{kl}^{\mathrm{E}}\, E_{kl,i})_{,i} +$$
$$+ W - M\tau - k_{ij}\,\theta_{,ij} + h_{ij}\,\eta_{i,j} + (T_0 + \theta)\,(m\dot\theta + \alpha_{ij}\,\dot E_{ij} +$$
$$+ b\dot c + d\dot\theta^{\,2} + \dots). \tag{41}$$

The extended and generalised law of thermal conductivity (generalised Fourier's law) is therefore of the form:

$$(T_0 + \theta)\,\dot S = -q_{i,i} + M\eta_{i,i} + W - M\tau \tag{42}$$

where:

$$\eta_i = -\frac{T_{,i}}{T}\,(L^{(\eta q)} - ML^{(\eta\eta)}) - M_{,i}\, L^{(\eta\eta)} \tag{37}$$

Korzystając z rozwinięcia (22) otrzymuje się:

$$M_{,i} = sc_{,i} + \beta_{kl}\, E_{kl,i} + b\theta_{,i} + e_{c,i}^{\,2} + \dots \tag{38}$$

Wstawiając wzory (22) i (38) do (37), otrzymuje się:

$$\eta_i = \left(-\frac{L^{(\eta q)}}{T} - bL^{(\eta\eta)}\right)\theta_{,i} - sL^{(\eta\eta)}\, c_{,i} - \beta_{kl}\, L^{(\eta\eta)}\, E_{kl,i} +$$
$$+ \frac{sL^{(\eta\eta)}}{T}\,\theta_{,i}\, c + \frac{\beta_{kl}L^{(\eta\eta)}}{T}\, E_{kl,i}\,\theta_{,i} + \frac{bL^{(\eta\eta)}}{T}\,\theta\theta_{,i} + \frac{eL^{(\eta\eta)}}{T}\,\theta_{,i}c^2 -$$
$$- eL^{(\eta\eta)}c_{,i}^{\,2} + \dots \tag{39}$$

Ostatecznie:

$$\eta_i = -D_T\,\theta_{,i} - D_C\, c_{,i} - D_{kl}^{\mathrm{E}}\, E_{kl,i} + D_{TC}\,\theta_{,i}\, c +$$
$$+ D_{kl}^{\mathrm{ET}}\, E_{kl}\,\theta_{,i} + D_{TT}\,\theta\theta_{,i} + D'_{TC}\,\theta_{,i}\, c^2 + D_{CC}\, c_{,i}^{\,2} + \dots \tag{40}$$

Rozszerzone równanie przewodnictwa cieplnego i rozszerzone prawo dyfuzji oraz równania statyczne (równowagi) i równania ruchu

Do wzoru (28) opisującego drugą zasadę termodynamiki wstawia się wzór (26) i zlinearyzowany wzór (40) oraz (25) i (26), otrzymując:

$$T\,(-m\dot\theta - \alpha_{ij}\,\dot E_{ij} - b\dot c - d\dot\theta^{\,2} + \dots) = (-k_{ij}\,\theta_{,j} + h_{ij}\,\eta_j)_{,i} +$$
$$+ (sc + \beta_{mn}\, E_{mn} + b\theta + \dots)\,(-D_T\,\theta_{,i} - D_C\, c_{,i} - D_{kl}^{\mathrm{E}}\, E_{kl,i})_{,i} +$$
$$+ W - M\tau - k_{ij}\,\theta_{,ij} + h_{ij}\,\eta_{i,j} + (T_0 + \theta)\,(m\dot\theta + \alpha_{ij}\,\dot E_{ij} +$$
$$+ b\dot c + d\dot\theta^{\,2} + \dots). \tag{41}$$

Rozszerzone, uogólnione prawo przewodnictwa cieplnego (uogólnione prawo Fouriera) ma zatem postać:

$$(T_0 + \theta)\,\dot S = -q_{i,i} + M\eta_{i,i} + W - M\tau \tag{42}$$

gdzie:

$$\dot S = -m\dot\theta - \alpha_{ij}\,\dot E_{ij} - b\dot c - d\dot\theta^{\,2} + \dots \tag{43}$$

$$q_{i,i} = -k_{ij}\,\theta_{,ij} + h_{ij}\,\eta_{j,i} \tag{44}$$

$$M = sc + \beta_{ij}\, E_{ij} + b\theta + ec^2 + \dots \tag{45}$$

Rozszerzone, uogólnione prawo dyfuzji (prawo Ficka) ma postać:

$$\dot C = -\eta_{i,i} + \tau \tag{46}$$

gdzie $\eta_{i,i}$ wyznacza się, wykorzystując wzór (40):

$$\dot{S} = -m\dot{\theta} - \alpha_{ij}\,\dot{E}_{ij} - b\dot{c} - d\dot{\theta}^2 + \ldots \qquad (43)$$

$$q_{i,i} = -k_{ij}\,\theta_{,ij} + h_{ij}\,\eta_{j,i} \qquad (44)$$

$$M = sc + \beta_{ij}\,E_{ij} + b\theta + ec^2 + \ldots \qquad (45)$$

The extended and generalised law of diffusion (Fick's law) takes the following form:

$$\dot{C} = -\eta_{i,i} + \tau \qquad (46)$$

where $\eta_{i,i}$ is determined using Eq. (40):

$$\eta_{i,i} = -D_T\,\theta_{,ii} - D_C\,c_{,ii} - D_{kl}^{E}\,E_{kl,ii} + D_{TC}\,(\theta_{,ii}\,c + \theta_{,i}\,c_{,i}) +$$
$$+ D_{kl}^{ET}\,(E_{kl.i}\,\theta_{,i} + E_{kl}\,\theta_{,ii}) + D_{TT}\,(\theta_{,i}\,\theta_{,i} + \theta\theta_{,ii}) + \ldots \qquad (47)$$

$$\frac{\partial}{\partial X_j}[S_{jk}\,(\delta_{ik} + u_{i,k})] + \rho_0(f_{0i} - \ddot{u}_i) = 0, \qquad (48)$$

where:
S_{jk} – the second Pioli-Kirchhoff stress tensor

Comments:
σ_{ij} – Kirchhoff stress tensor (stresses in the final configuration, related to the final configuration), $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ for $i \neq j$ – symmetric tensor,
T_{ij} – the first Pioli-Kirchhoff stress tensor (stresses in the final configuration, related to the initial configuration) $T_{ij} \neq T_{ji}$ for $i \neq j$ – unsymmetrical tensor,
S_{ij} – the second Pioli-Kirchhoff stress tensor (the first symmetrical Pioli-Kirchhoff tensor), $S_{ij} = S_{ji}$ for $i \neq j$ – symmetric tensor.

Boundary and initial conditions

Based on the assumptions adopted, the following initial conditions are introduced:

$$u_i = u_{0i},$$
$$\dot{u}_i = \dot{u}_{0i,}$$
$$T = T_0$$
$$C = C_0 \qquad (49)$$

Static-type boundary conditions are formulated as follows:

$$\hat{p}_i = S_{jk}\,(\delta_{ik} + u_{i,k})\,n_j \qquad (50)$$

where:
$\hat{p}_i$ – known component of the surface force vector at the boundary surface of the body ∂B_{0p} $[\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}^2}]$;
S_{jk} – the second Pioli-Kirchhoff stress tensor $[\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}^2}]$;
n_j – directional cosine orienting the boundary surface ∂B [–].

The boundary conditions of geometrical type are formulated as follows:

$$u_i = \hat{u}_i \qquad (51)$$

$$\eta_{i,i} = -D_T\,\theta_{,ii} - D_C\,c_{,ii} - D_{kl}^{E}\,E_{kl,ii} + D_{TC}\,(\theta_{,ii}\,c + \theta_{,i}\,c_{,i}) +$$
$$+ D_{kl}^{ET}\,(E_{kl.i}\,\theta_{,i} + E_{kl}\,\theta_{,ii}) + D_{TT}\,(\theta_{,i}\,\theta_{,i} + \theta\theta_{,ii}) + \ldots \qquad (47)$$

$$\frac{\partial}{\partial X_j}[S_{jk}\,(\delta_{ik} + u_{i,k})] + \rho_0(f_{0i} - \ddot{u}_i) = 0 \qquad (48)$$

gdzie:
S_{jk} – tensor naprężenia, II tensor Pioli-Kirchhoffa
Komentarz
σ_{ij} – tensor naprężenia Kirchhoffa (naprężenia w konfiguracji końcowej, odniesione do konfiguracji końcowej), $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ dla $i \neq j$ – tensor symetryczny;
T_{ij} – I tensor naprężenia Pioli-Kirchhoffa (naprężenia w konfiguracji końcowej, odniesione do konfiguracji początkowej), $T_{ij} \neq T_{ji}$ dla $i \neq j$ – tensor niesymetryczny;
S_{ij} – II tensor naprężenia Pioli-Kirchhoffa (symetryzowany I tensor Pioli-Kirchhoffa), $S_{ij} = S_{ji}$ dla $i \neq j$ – tensor symetryczny.

Warunki brzegowe i początkowe

Na podstawie przyjętych założeń wprowadzono następujące warunki początkowe:

$$u_i = u_{0i},$$
$$\dot{u}_i = \dot{u}_{0i,}$$
$$T = T_0$$
$$C = C_0 \qquad (49)$$

Warunki brzegowe typu statycznego zapisuje się w następującej postaci:

$$\hat{p}_i = S_{jk}\,(\delta_{ik} + u_{i,k})\,n_j \qquad (50)$$

gdzie:
$\hat{p}_i$ – znana składowa wektora sił powierzchniowych na powierzchni granicznej ciała ∂B_{0p} $[\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}^2}]$;
S_{jk} – składowa tensora naprężeń, II tensora Pioli-Kirchhoffa $[\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}^2}]$;
n_j – kosinus kierunkowy orientujący powierzchnię graniczną ∂B [–].

Warunki brzegowe typu geometrycznego:

$$u_i = \hat{u}_i \qquad (51)$$

gdzie:
u_i – składowa wektora przemieszczeń [m]
$\hat{u}_i$ – znana składowa wektora przemieszczeń na powierzchni granicznej ciała ∂B_{0u} [m].

Warunki brzegowe typu termicznego i dyfuzyjnego zapisano np. w postaci tzw. warunków II rodzaju:

$$q_i = \hat{q}_i$$
$$n_i = \hat{\eta_i} \qquad (52)$$

gdzie:
q_i – składowa wektora gęstości strumienia ciepła $[\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{m}^2}]$;

where:
u_i – component of the displacement vector [m]
$\hat{u}_i$ – known component of the displacement vector at the boundary surface of a body ∂B_{0u} [m].

Boundary conditions of the thermal and diffusion type can be formulated in the form of so-called second-type conditions:

$$q_i = \hat{q}_i$$

$$n_i = \hat{\eta}_i \tag{52}$$

where:
q_i – component of the heat flux density vector $[\frac{W}{m^2}]$;
$\hat{q}_i$ – known component of the heat flux density vector at the boundary surface of a body $\partial B_{0T}[\frac{W}{m^2}]$;
n_i – component of the diffusion substance flow vector $[\frac{kg}{m^2 \cdot s}]$;
$\hat{\eta}_i$ – known component of the diffusion substance flow vector at the boundary surface of a body $\partial B_{0C}[\frac{kg}{m^2 \cdot s}]$.

Conclusions

Extended thermal conductivity equation, generalised Fourier's law (42), extended diffusion equation, generalised Fick's law (46) and equations of motion, static equations of equilibrium (48) supplemented by initial conditions (49) and boundary conditions (Eq. 50–52) provide a complete mathematical formulation of the initial-boundary problem under consideration. In the light of general considerations, which are the domain of solid mechanics/mechanics of continuous medium, this type of formulations has two fundamental properties: there is a solution and the solution is unambiguous.

The next step is to solve this type of non-linear problem. Here, only the use of numerical methods can be considered. First, however, a discussion must be carried out as to which non-linear elements contained in Equations (20)–(22) should be left in place, and this will translate directly into Equations (42) and (46). Then a decision has to be made whether to use the non-incremental approach (which is presented in this article) or the incremental approach, in the updated Lagrangian description. It is noted that the equations presented in this article provide a very good basis for the formulation of linearised equations in the incremental approach with different conditions relating to the accuracy of the solution to the considered initial-boundary problem. What's important is that two basic approaches can be used to solve this problem:

- a two-stage solution involving the use of the Finite Element Method (FEM) and a direct integration method of the equations of motion (e.g., Newmark's method);
- a one-step solution using the Space-Time Element Method (STEM).

Received: 13.10.2025
Revised: 26.11.2025
Published: 22.04.2026

$\hat{q}_i$ – znana składowa wektora gęstości strumienia ciepła na powierzchni granicznej ciała $\partial B_{0T}[\frac{W}{m^2}]$;
n_i – składowa wektora przepływu substancji dyfundującej $[\frac{kg}{m^2 \cdot s}]$;
$\hat{\eta}_i$ – znana składowa wektora przepływu substancji dyfundującej na powierzchni granicznej ciała $\partial B_{0C}[\frac{kg}{m^2 \cdot s}]$.

Podsumowanie

Rozszerzone równanie przewodnictwa cieplnego, uogólnione prawo Fouriera (42), rozszerzone równanie dyfuzji, uogólnione prawo Ficka (46) oraz równania ruchu i statyczne równania równowagi (48) uzupełnione warunkami początkowymi (49) i warunkami brzegowymi (50)÷(52) stanowią, matematyczne sformułowanie rozważanego problemu początkowo-brzegowego. Z ogólnych rozważań, będących domeną mechaniki ciała stałego/mechaniki ośrodków ciągłych wynika, że tego typu sformułowania mają dwie fundamentalne własności: istnieje rozwiązanie, rozwiązanie jest jednoznaczne.

Następnym elementem jest rozwiązanie tego typu zagadnienia nieliniowego. W tym przypadku można rozważać wyłącznie użycie metod numerycznych. Należy jednak dokonać dyskusji, które człony nieliniowe zawarte we wzorach (20)÷(22) trzeba pozostawić, a to przełoży się wprost na równania (42) i (46). Następnie trzeba podjąć decyzję o stosowaniu podejścia nieprzyrostowego (co przedstawiono w artykule) lub podejścia przyrostowego, w uaktualnionym opisie Lagrange'a. Zwraca się uwagę, że przedstawione w artykule równania stanowią podstawę do sformułowania zlinearyzowanych równań w podejściu przyrostowym z różnymi uwarunkowaniami odnoszącymi się do dokładności rozwiązania rozważanego zagadnienia początkowo-brzegowego. Istotne jest to, że do rozwiązania tego zagadnienia można stosować dwa podstawowe podejścia:

- rozwiązanie dwuetapowe polegające na zastosowaniu Metody Elementów Skończonych (MES) i metody bezpośredniego całkowania równań ruchu (np. metodę Newmarka);
- rozwiązanie jednoetapowe polegające na wykorzystaniu Metody Elementów Czasoprzestrzennych (MECZ).

Artykuł wpłynął do redakcji: 13.10.2025 r.
Otrzymano poprawiony po recenzjach: 26.11.2025 r.
Opublikowano: 22.04.2026 r.

Literature

[1] Nowacki W, Olesiak ZS. *Termodyfuzja w ciałach stałych*, PWN, Warszawa 1991.
[2] Koniorczyk M., *Wybrane aspekty trwałości kompozytów cementowych narażonych na korozję mrozową – analiza eksperymentalna i teoretyczna*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2022.
[3] Fung YC, *Foundations of Solid Mechanics*, Prentice Hall, Hoboken 1965.
[4] Lei J, Wang Q, Liu X, Gu Y, Fan CM. A novel space-time generalized FDM for transient heat conduction problems, *Engineering Analysis With Boundary Elements,* 119: 1–12, 2020.

[5] Leitner M, Schanz M. Generalized convolution quadrature based boundary element method for uncoupled thermoelasticity, Mechanical Systems and Signal Processing, 150: 107–234, 2021.

[6] Lanzara F, Maz'ya V, Schmidt G. Approximation of Uncoupled Quasi-Static Thermoelasticity Solutions Based on Gaussians, Journal of Mathematical Fluid Mechanics, 25: 14, 2023.

[7] Sheng H, Vaysfeld N, Zhuravlova Z. Uncoupled thermoelasticity problem for a finite rectangular composite, Journal of Applied Mathematics and Mechanics, 202400657: 1–12, 2024.

[8] Sun L, Ji Z, Zhang Q, Wei X, Yu Y. Analysis of transient uncoupled thermoelasticity using the singular boundary method, *International Communications in Heat and Mass Transfer*162, 108594, 2025.

[9] Fesenko A, Vaysfeld N. An uncoupled thermoelasticity problem for a semi--infinite layer with regard of its proper weight, *Fracture and Structural Integrity*, 13, 48: 768–792, 2019.

[10] Podhorecki A. *Podstawy teoretyczne metody elementów czasoprzestrzennych*, Wydawnictwo Uczelniane Akademii Techniczno–Rolniczej w Bydgoszczy, Bydgoszcz 2005.

[11] Shivay ON, Mukhopadhyay S. On the solution of a problem of extended thermoelasticity theory (ETE) by using a complete finite element approach, *Computational Methods in Science and Technology,* 25 (2): 61–70, 2019.

[12] Madureiraa RLR, Rinconb MA, Aouadic M. Numerical analysis for a thermoelastic diffusion problem in moving boundary, *Mathematics and Computers in Simulation,* 187: 630–655, 2021.

[13] Sosnowska M. *Modelowanie termodyfuzji sprzężonej metodą elementów czasoprzestrzennych*, Wydawnictwa Uczelniane PBŚ, Bydgoszcz 2023.

[14] Sosnowska M, Lachowicz M, Podhorecki A. Uogólnienie zasady Hamiltona na zagadnienie termodyfuzji sprzężonej, *Materiały Budowlane*, 2: 17–20, 2024.

[15] Nataraj N, Ruiz-Baier R, Yousuf A. Unified numerical analysis for thermoelastic diffusion and thermo-poroelasticity of thin plates, *arXiv: 2506.14455 [math.NA]*: 1–39, 2025

[16] van Duijn CJ, Mikelić A, Wick T. Mathematical theory and simulations of thermoporoelasticity, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 366: 1–38, 2020.

[17] Saeed T. Abbas I, Marin M. A GL model on thermo-elastic interaction in a poroelastic material using finite element method, *Symmetry*, 12 (3): 488, 2020.

[18] Davarzani H, Marcoux M, Quintard M. A local thermal non-equilibrium model for coupled heat and mass transfer with dispersion and thermal diffusion in porous media, *Journal of Porous Media*, 24 (11): 37–63, 2021.

[19] Saeedmonir S, Khoei AR. Multiscale modeling of coupled thermo-hydro--mechanical analysis of heterogeneous porous media, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 391: 1–34, 2022.

[20] Yi D, Yi L, Yang Z, Meng Z, Li X, Yang Ch, Zhang D. Coupled thermo--hydro-mechanical-phase field modelling for hydraulic fracturing in thermo--poroelastic media, *Computers and Geotechnics*, 166, 105949, 2024.

[21] Yu J, Zhao J, Zhao S, Liang W. Thermo-hydro-mechanical coupled material point method for modeling freezing and thawing of porous media, *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*, 48: 3308–3349, 2024.

[22] Shivay ON, Mukhopadhyay S. A porothermo-elasticity theory for anisotropic medium, *Continuum Mechanics and Thermodynamics,* 33 (6): 2515–2532, 2021.

[23] Gawin D, Pesavento P, Schrefler BA. What physical phenomena can be neglected when mode-ling concrete at high temperature? A comparative study. Part 1: Physical phenomena and Mathematical model, *International Journal of Solids and Structures*, 48: 1927–1944, 2011.

[24] Cheng P, Zhu H, Zhang Y, Jiao Y, Fish J. Coupled thermo-hydro-mechanical-phase field modeling for fire-induced spalling in concrete, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering,* 389, 2022.

[25] Miao K, Pan Z, Fang X. A coupled thermal-mechanical-phase field model for concrete under fire, *Bridge Maintenance, Safety, Management, Digitalization and Sustainability,* 3941–3949, 2024.

[26] Piekarski S. On the thermodiffusion equation for electrically charged matter, *Journal of Technical Physics*, 46 (2): 83–95, 2005.

[27] Jędrzejczyk-Kubik J. O termodyfuzji w polu elektrycznym, *Roczniki Inżynierii Budowlanej*, 6: 41–45, 2006.

[28] Othman MIA. Generalized Electro – Magneto – Thermoelasticity in Case of Thermal Shock Plane Waves for Finite Conduction Half-Space with Two Relaxation Times, *Mechanics and Mechanical Engineering,* 14 (1): 5–30, 2010.

[29] Alqahtani Z, Abbas I, El-Bary AA, Almuneef A. Magneto-electro-thermoelastic interaction in unbounded media containing cylindrical cavities caused by a pulsed heat flux, *Physics of Fluids*, 37, 2, 027111, 2025.