

УДК 532.6 : 541.183

ГИДРОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Гогосов В. В., Налетова В. А., Тактаров Н. Г.,

Чыонг За Бинь, Шапошникова Г. А.

Изучается гидродинамика границы раздела двух контактирующих сред: жидкость — жидкость, жидкость — газ. Граница раздела моделируется поверхностью сильного разрыва с источниками массы, импульса и энергии [1]. Для описания влияния поверхности раздела на движение объемных фаз вводятся характеристики поверхностной фазы, такие, как поверхностное натяжение, поверхностные плотность, скорость, температура, энергия, энтропия, коэффициенты вязкости и др. Эти параметры входят в соотношения на сильном разрыве и характеризуют внутренние источники массы, импульса и энергии.

Выводятся законы сохранения массы, импульса и энергии для поверхностной фазы, состоящей из N компонент, в многоскоростном приближении, когда вводятся векторы скорости каждой компоненты и выписываются полные уравнения изменения импульса для каждой компоненты. Кинетическая энергия поверхностной фазы определяется как сумма кинетических энергий каждой компоненты. Такое рассмотрение необходимо, когда скорости отдельных компонент могут быть сравнимы с разностью между скоростью компоненты и среднemasсовой скоростью смеси. Применение законов сохранения в диффузионном приближении в этом случае может дать неверный результат.

С целью применения получаемых уравнений к описанию жидких растворов внутренняя энергия каждой компоненты, которую необходимо задавать при выводе уравнений в многоскоростном приближении, считается функцией не только параметров данной компоненты, но и плотностей других компонент.

С использованием методов термодинамики необратимых процессов получены уравнения для поверхностных потоков тепла, поверхностных тензоров вязких напряжений, сил трения между компонентами поверхностной фазы, скоростей поверхностных химических реакций; тангенциальных компонент потока импульса, обусловленного вязкостью объемных фаз, через поверхность; обмена массой между объемными и поверхностными фазами. Уравнения для потоков масс компонент из объемных фаз на поверхность и обратно описывают кинетику процессов типа адсорбции (десорбции), когда существенна неравновесность этих процессов.

В случае, когда поверхностные плотность, энергия, вязкость, теплопроводность и объемные вязкости равны нулю, из полученных уравнений следуют уравнения работы [1], описывающие неравновесный фазовый переход.

Соотношения на поверхности сильного разрыва с внешними источниками массы, импульса и энергии выведены в работе [2]. Вывод уравнений поверхностной гидродинамики в диффузионном приближении аналогично тому, как это делается в объеме, проводился в работах [3—6]. Расширенная библиография по этому вопросу приведена в [7].

Вывод уравнений поверхностной гидродинамики путем осреднения объемных уравнений, описывающих процессы в межфазном слое, проводился в работах [7—9]. В работе [7] выведены системы уравнений как для истинных, так и для избыточных поверхностных параметров. Полученные уравнения, вообще говоря, отличаются от уравнений классической гидродинамики. В работе [10] найдена поправка к коэффициенту поверхностного натяжения, связанная с потоком массы через поверхность раздела двух вязких сред.

1. Кинематика межфазной поверхности. Рассмотрим систему, состоящую из двух контактирующих сред: жидкость — жидкость, жидкость — газ, которые далее будут называться объемными фазами I и II. Граница раздела между ними представляет собой слой толщины порядка $10-100 \text{ \AA}$,

поперек которого характеристики среды изменяются от значений в одной до значений в другой фазе. Механические и термодинамические свойства среды в межфазном слое существенно отличаются от свойств объемных фаз, поэтому межфазный слой рассматривается как третья поверхностная фаза. Предполагается, что каждая фаза состоит из N одних и тех же компонент. Будем моделировать узкий межфазный слой поверхностью сильного разрыва Σ_s .

Параметрическое уравнение межфазной поверхности Σ_s запишем в виде (латинские индексы i, j, k принимают значения 1, 2, 3, греческие α, β — 1, 2) $x^i = x^i(\eta^\alpha, t)$. Здесь x^i — декартова неподвижная система координат K , η^α — криволинейная система координат K_s на поверхности Σ_s . Для удобства поверхностные координаты η^α выбираются так, чтобы имело место равенство $(\partial x^i / \partial t) |_{\eta^\alpha} = D n^i$. Здесь n^i — компоненты единичного вектора нормали к поверхности Σ_s , который направлен в сторону фазы I, $D n^i$ — компоненты скорости перемещения поверхности Σ_s в пространстве [2].

Предположим, что нормальная к поверхности составляющая скорости компонент поверхностной фазы $v_{asn} = D$ (здесь и далее $a = 1, 2, \dots, N$). При этом можно записать $(\partial_\alpha = \partial r / \partial \eta^\alpha$ — координатные векторы базиса системы K_s , v_{as}^α — тангенциальные составляющие к поверхности Σ_s скоростей компонент поверхностной фазы в системе K_s ; всюду по двойным индексам $\alpha, \beta, \gamma, \varepsilon, i, j, k, l$ предполагается суммирование)

$$(1.1) \quad v_{as} = D n + v_{as}^\alpha \partial_\alpha$$

Введем также трехмерную систему координат K_s' (h, η^α), где h — расстояние точки пространства до поверхности Σ_s со знаком плюс, если точка в I фазе, и со знаком минус, если точка во II фазе, η^α — координаты проекции этой точки на поверхность Σ_s в системе K_s .

Для любой тензорной функции $A_s(\eta^\alpha, t)$, определенной на поверхности Σ_s , имеет место равенство [11]

$$(1.2) \quad \frac{d}{dt} \int_{\Sigma_s(t)} A_s d\Sigma = \int_{\Sigma_s(t)} \left[\frac{\partial A_s}{\partial t} \Big|_{\eta^\alpha} + \nabla_{s\alpha} A_s v_s^\alpha - 2H A_s D \right] d\Sigma$$

Здесь $\Sigma_s(t)$ — жидкая поверхность, связанная с частицами поверхностной фазы, $\nabla_{s\alpha}$ — ковариантная производная на поверхности, $H = a^{\alpha\beta} b_{\alpha\beta} / 2$ — средняя кривизна поверхности, $a^{\alpha\beta}$ ($b_{\alpha\beta}$) — первая (вторая) фундаментальная квадратичная форма поверхности. Видно, что формула (1.2) будет в одинаковой степени справедлива для характеристик каждой компоненты.

В любой точке поверхности Σ_s верны формулы

$$(1.3) \quad \begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{\eta^\alpha} &= - \partial_\alpha a^{\alpha\beta} \nabla_{s\beta} D, \quad \nabla_{s\alpha} n = - b_{\alpha\beta} \partial_\beta \\ \frac{\partial \partial_\alpha}{\partial t} \Big|_{\eta^\alpha} &= n \nabla_{s\alpha} D - \partial_\beta D b_{\alpha\beta} \end{aligned}$$

Далее везде частные производные по времени от поверхностных величин берутся при фиксированных значениях координат η^α и обозначаются $\partial / \partial t$.

2. Основные термодинамические соотношения. Будем считать, что объемные и поверхностная фазы представляют собой N -компонентную смесь. Обозначим посредством $\rho_a^{I(II)}$ (ρ_{as}), $U_a^{I(II)}$ (U_{as}), $S_a^{I(II)}$ (S_{as}) плотность, внутреннюю энергию и энтропию, рассчитанные на единицу массы, a -й

компоненты в объеме (на поверхности) соответственно. Индексами s , I, II обозначаются параметры, относящиеся к поверхностной и объемным фазам I и II соответственно. Далее везде, где не требуется различать параметры объемных фаз, индексы I и II отсутствуют. Температуры всех компонент в каждой фазе предполагаются одинаковыми, однако температуры объемных фаз T^I и T^{II} на поверхности раздела и температура поверхностной фазы T_s , вообще говоря, не равны между собой.

Для многокомпонентных смесей, за исключением смеси идеальных газов, внутренняя энергия каждой компоненты — функция не только термодинамических параметров этой компоненты, но и термодинамических параметров других компонент смеси [12].

Будем считать, что внутренняя энергия a -й компоненты в объемной фазе U_a (в поверхностной фазе U_{as}) зависит от энтропии a -й компоненты в объеме S_a (поверхностной энтропии S_{as}) и от объемных плотностей всех компонент ρ_b , $b = 1, 2, \dots, N$ (поверхностных плотностей ρ_{bs} , $b = 1, 2, \dots, N$)

$$(2.1) \quad U_a = U_a(S_a, \rho_b), \quad U_{as} = U_{as}(S_{as}, \rho_{bs})$$

Тождество Гиббса для a -й компоненты в объемной и поверхностной фазе записываются в виде (суммирование по a и b всюду ведется от 1 до N)

$$(2.2) \quad dU_a = T dS_a + \sum_b \frac{\partial U_a}{\partial \rho_b} d\rho_b, \quad T = \frac{\partial U_a}{\partial S_a}$$

$$(2.3) \quad dU_{as} = T_s dS_{as} + \sum_b \frac{\partial U_{as}}{\partial \rho_{bs}} d\rho_{bs}, \quad T_s = \frac{\partial U_{as}}{\partial S_{as}}$$

Отметим, что в общем случае поверхностная фаза не является «автономной», т. е. поверхностная внутренняя энергия может зависеть не только от поверхностных, но и от объемных параметров [13—14], например от плотности компонент в объемных фазах, и также от геометрии (например, кривизны) поверхности [15].

3. Законы сохранения массы, импульса и энергии в объемных фазах. С использованием методов термодинамики необратимых процессов можно выписать систему уравнений многокомпонентной смеси, внутренние энергии компонент которой удовлетворяют тождествам Гиббса (2.2), в многоскоростном приближении [12]

$$(3.1) \quad \frac{\partial \rho_a}{\partial t} + \operatorname{div} \rho_a \mathbf{v}_a = \kappa_a, \quad \sum_a \kappa_a = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_a v_a^i + \nabla_k \rho_a v_a^i v_a^k = R_a^i + \rho_a f_a^i$$

$$\sum_a \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_a U_a + \rho_a \frac{v_a^2}{2} \right) = -\operatorname{div} \left[\sum_a \rho_a \mathbf{v}_a \left(U_a + \frac{v_a^2}{2} + \frac{p_a}{\rho_a} \right) + \mathbf{q} - \sum_a \tau_{aik} v_a^i \mathbf{e}^k \right] + \sum_a \rho_a f_a \mathbf{v}_a, \quad p_a = \sum_b \rho_a \rho_b \frac{\partial U_b}{\partial \rho_a}$$

$$R_a = -\nabla p_a - \sum_b \left(\rho_a \frac{\partial U_a}{\partial \rho_b} \nabla \rho_b - \rho_b \frac{\partial U_b}{\partial \rho_a} \nabla \rho_a \right) + \nabla_i \tau_a^{ij} \mathbf{e}_j + \kappa_a \mathbf{v}_a - \sum_b L_{ab} (\mathbf{v}_b - \mathbf{v}_1)$$

$$\sum_a R_a = -\nabla p + \sum_a \nabla_i \tau_a^{ij} \mathbf{e}_j, \quad p = \sum_a p_a$$

$$\mathbf{q} = -L\nabla T, L > 0, \quad \tau_a^{ij} = L_a^{ijkl} \nabla_k v_{al},$$

$$\kappa_a = \sum_b \varphi_{ab} \left[\xi^1 - \xi^b - \frac{(v_b - v_1)^2}{2} \right], \quad \xi^a = U_a - TS_a + \frac{p_a}{\rho_a}$$

Здесь v_a — скорость движения a -й компоненты, f_a — внешняя сила, действующая на единицу массы a -й компоненты, \mathbf{q} — поток тепла, τ_{aik} — тензор вязких напряжений a -й компоненты, κ_a — изменение массы a -й компоненты в единице объема за единицу времени, L_{ab} , L , φ_{ab} , L_a^{ijkl} — кинетические коэффициенты.

В случае, когда внутренняя энергия и энтропия единицы массы смеси могут быть введены формулами $U = \sum_a c_a U_a$, $S = \sum_a c_a S_a$ ($c_a = \rho_a/\rho$), величины ξ^a являются химическими потенциалами смеси, т. е. $\xi^a = (\partial U/\partial c_a)_{S, \rho, c_b, b \neq a}$.

4. Интегральные уравнения изменения массы и импульса. Рассмотрим в некоторый момент времени t произвольный контрольный объем V , ограниченный поверхностью Σ , который содержит внутри себя часть межфазной поверхности Σ_{sl} , окруженную замкнутым контуром l . Выберем некоторую точку M на поверхности Σ_{sl} . В точке M построим векторы базиса системы координат K_s' , $\mathbf{n}(M)$, $\mathbf{e}_\alpha(M)$. Рассмотрим также жидкий объем $V_a(t)$ и жидкую поверхность $\Sigma_{asl}(t)$ a -й компоненты, которые совпадают в данный момент времени t с контрольным объемом V и поверхностью Σ_{sl} соответственно.

Запишем уравнение изменения массы и уравнение изменения импульса в проекции на направление векторов $\mathbf{e}_\alpha(M)$ для каждой компоненты, а также уравнения изменения импульса для смеси в проекции на направление вектора $\mathbf{n}(M)$ (все уравнения запишем в неподвижной системе координат K)

$$(4.1) \quad \frac{d}{dt} \left(\int_{V_a(t)} \rho_a d\tau + \int_{\Sigma_{asl}(t)} \rho_{as} d\Sigma \right) = \int_V \kappa_a d\tau + \int_{\Sigma_{sl}} \kappa_{as} d\Sigma, \quad \sum_a \kappa_{as} = 0$$

$$\mathbf{e}_\alpha \frac{d}{dt} \left(\int_{V_a(t)} \rho_a \mathbf{v}_a d\tau + \int_{\Sigma_{asl}(t)} \rho_{as} \mathbf{v}_{as} d\Sigma \right) = \int_V R_{a\alpha} d\tau + \int_{\Sigma_{sl}} R_{as\alpha} d\Sigma +$$

$$+ \int_V \rho_a f_{a\alpha} d\tau + \int_{\Sigma_{sl}} \rho_{as} f_{as\alpha} d\Sigma$$

$$\mathbf{n} \sum_a \frac{d}{dt} \left(\int_{V_a(t)} \rho_a \mathbf{v}_a d\tau + \int_{\Sigma_{asl}(t)} \rho_{as} \mathbf{v}_{as} d\Sigma \right) = \sum_a \left(\int_V R_{an} d\tau + \int_{\Sigma_{sl}} R_{asn} d\Sigma + \int_V \rho_a f_{an} d\tau + \int_{\Sigma_{sl}} \rho_{as} f_{asn} d\Sigma \right)$$

Здесь v_{as} — скорость a -й компоненты поверхностной фазы, f_{as} — внешняя сила, действующая на единицу массы a -й компоненты, находящейся на поверхности, R_{as} — сила, действующая на a -ю компоненту на поверхности со стороны a -й и других компонент поверхностной фазы, κ_{as} — изменение массы a -й компоненты на единице площади поверхности за единицу времени. Нижними индексами n и α обозначены проекции векторов на оси h и η^α .

5. Дифференциальные уравнения изменения массы, импульса, энергии и энтропии на межфазной поверхности. Применяя к интегральным уравнениям (4.1) процедуру вывода соотношений на разрыве в точке M , изложенную в монографии [2], с учетом уравнений (1.2), (1.3) получим

дифференциальные уравнения изменения массы и импульса на межфазной поверхности ($\{F\} = F^I - F^{II}$, $v_{ans} = D$)

$$(5.1) \quad \frac{\partial}{\partial t} \rho_{as} + \nabla_{sa} \rho_{as} v_{as}^\alpha - 2H \rho_{as} D = -\{j_a\} + \kappa_{as}, \quad \sum_a \kappa_{as} = 0,$$

$$j_a = \rho_a (v_{an} - D)$$

$$(5.2) \quad \frac{\partial}{\partial t} \rho_{as} v_{as}^\alpha + \nabla_{s\beta} \rho_{as} v_{as}^\beta v_{as}^\alpha - \rho_{as} D v_{as}^\beta b_\beta^\alpha - \rho_{as} D a^{\alpha\beta} \nabla_{s\beta} D - 2H \rho_{as} v_{as}^\alpha D =$$

$$= \{\tau_{an}^\alpha\} - \{j_a v_a^\alpha\} + R_{as}^\alpha + \rho_{as} f_{as}^\alpha, \quad \tau_{an}^\alpha = \tau_{aj}^\alpha n^j$$

$$(5.3) \quad \sum_a \left[\frac{\partial}{\partial t} \rho_{as} D + \nabla_{sa} \rho_{as} D v_{as}^\alpha + \rho_{as} v_{as}^\alpha \nabla_{sa} D + \rho_{as} v_{as}^\alpha v_{as}^\beta b_{\alpha\beta} - \right.$$

$$\left. - 2H \rho_{as} D^2 \right] = \left\{ -p + \sum_a \tau_{ann} \right\} + 2H\alpha + \sum_a \tau_{as}^{\alpha\beta} b_{\alpha\beta} -$$

$$- \sum_a \{j_a v_{an}\} + \sum_a \rho_{as} f_{asn}, \quad p = \sum_a p_a, \quad \tau_{ann} = \tau_{aij} n^i n^j$$

При выводе уравнений (5.1)–(5.3) были сделаны следующие предположения:

$$(5.4) \quad \lim_{V \rightarrow 0} \int_V R_a^\alpha d\tau = \int_{\Sigma_{sl}} \{\tau_{an}^\alpha\} d\Sigma$$

$$(5.5) \quad \lim_{V \rightarrow 0} \sum_a \int_V R_{an} d\tau = \int_{\Sigma_{sl}} \left\{ -p + \sum_a \tau_{ann} \right\} d\Sigma$$

$$(5.6) \quad \sum_a R_{as} = \nabla_{s\beta} P_s^{\alpha\beta} \partial_\alpha, \quad P_s^{\alpha\beta} = \alpha a^{\alpha\beta} + \sum_a \tau_{as}^{\alpha\beta},$$

$$\alpha = - \sum_a \alpha_a, \quad \alpha_a = \sum_b \rho_{as} \rho_{bs} \frac{\partial U_{bs}}{\partial \rho_{as}}$$

Равенство (5.4) следует из предположения, что тангенциальные к разрыву проекции величин ∇p_a , $\rho_a (\partial U_a / \partial \rho_b) \cdot \nabla \rho_b$ и сила трения, пропорциональная разности скоростей, входящие в выражение для $R_{a\tau}$ в формулах (3.1), конечны. Равенство (5.5) вытекает из определения R_{an} в формулах (3.1). Первое равенство (5.6) означает, что сумма всех внутренних сил R_{as} , действующих на поверхностные компоненты, равна поверхностному градиенту от поверхностного тензора напряжения смеси $P_s^{\alpha\beta}$. Второе равенство (5.6) — предположение о возможности представления тензора $P_s^{\alpha\beta}$ в виде суммы $\alpha a^{\alpha\beta}$ и поверхностного тензора вязких напряжений, в свою очередь являющегося суммой тензоров вязких напряжений компонент; α — коэффициент поверхностного натяжения. Из равенства (5.6) с учетом (1.3) имеем

$$\sum_a R_{asn} = 2H\alpha + \sum_a \tau_{as}^{\alpha\beta} b_{\alpha\beta}$$

Из уравнений движения (5.2) и (5.3) можно получить теорему живых сил

$$(5.7) \quad \sum_a \left[\frac{\partial}{\partial t} \rho_{as} \frac{v_{as}^2}{2} + \nabla_{sa} \rho_{as} \frac{v_{as}^2}{2} v_{as}^\alpha - 2H \rho_{as} \frac{v_{as}^2}{2} D \right] =$$

$$= \sum_a \left[\left\{ -j_a \left(v_a v_{as} - \frac{v_{as}^2}{2} \right) + \tau_{an} v_{as} - pD \right\} + R_{as}^\alpha v_{as}^\alpha + 2\alpha HD + \right.$$

$$\left. + \tau_{as}^{\alpha\beta} b_{\alpha\beta} D - \kappa_{as} \frac{v_{as}^2}{2} + \rho_{as} f_{as} v_{as} \right], \quad \tau_{an} = \tau_{ann} \Pi + \tau_{an}^\alpha \partial_\alpha$$

Следуя работе [16], сделаем следующие фундаментальные предположения.

1°. Будем считать, что уравнение изменения энергии поверхностной фазы имеет вид (q_s — поверхностный поток тепла)

$$(5.8) \quad \sum_a \left[\frac{\partial}{\partial t} E_{as} + \nabla_{\alpha s} E_{as} v_{as}^\alpha - 2HE_{as}D \right] = \sum_a \left[- \left\{ j_a \left(U_a + \frac{v_a^2}{2} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + p_a v_{an} - \tau_{an} v_a \right\} - \nabla_{s\alpha} (\alpha_a v_{as}^\alpha - \tau_{as}^{\alpha\beta} v_{as\beta}) + \rho_{as} f_{as} v_{as} \right] - \\ - \{q_n\} - \nabla_{s\alpha} q_s^\alpha, \quad E_{as} = \rho_{as} \left(U_{as} + \frac{v_{as}^2}{2} \right)$$

2°. Будем считать, что изменение энтропии за счет притоков тепла и энтропии извне, а также за счет деформации поверхности раздела при ее движении имеет вид

$$- \nabla_{s\alpha} \rho_{as} S_{as} v_{as}^\alpha + 2H \rho_{as} S_{as} D - \left\{ \sum_a j_a S_a + \frac{q_n}{T} \right\} - \nabla_{s\alpha} \frac{q_s^\alpha}{T_s}$$

Вычитая уравнение (5.7) из уравнения (5.8), с учетом тождества Гиббса (2.3) получим уравнение изменения поверхностной энтропии (σ_s — диссипативная функция)

$$(5.9) \quad \sum_a \left[\frac{\partial}{\partial t} \rho_{as} S_{as} + \nabla_{s\alpha} \rho_{as} S_{as} v_{as}^\alpha - 2H \rho_{as} S_{as} D \right] = \\ = - \left\{ \sum_a j_a S_a + \frac{q_n}{T} \right\} - \nabla_{s\alpha} \frac{q_s^\alpha}{T_s} + \sigma_s$$

$$(5.10) \quad \sigma_s = q_s^\alpha \nabla_{s\alpha} \frac{1}{T_s} + \sum_a \frac{\kappa_{as}}{T_s} \left[\xi_s^1 - \xi_s^a - \frac{(v_{as} - v_{1s})^2}{2} \right] + \\ + \sum_a \frac{\tau_{as}^{\alpha\beta}}{T_s} e_{as\alpha\beta} + \sum_a \frac{1}{T_s} \left[R_{as}^\alpha + \nabla_s^\alpha \alpha_a - \nabla_{s\beta} \tau_{as}^{\alpha\beta} - \kappa_{as} v_{as}^\alpha + \right. \\ \left. + \sum_b \left(\rho_{as} \frac{\partial U_{as}}{\partial \rho_{bs}} \nabla_s^\alpha \rho_{bs} - \rho_{bs} \frac{\partial U_{bs}}{\partial \rho_{as}} \nabla_s^\alpha \rho_{as} \right) \right] (v_{1s\alpha} - v_{as\alpha}) + \\ + \sum_a \left\{ \frac{\tau_{an}^\alpha}{T_s} (v_{a\alpha} - v_{as\alpha}) \right\} + \left\{ q_n \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right) \right\} + \sum_a \left\{ \frac{j_a}{T_s} \Psi^a \right\} \\ \xi_s^a = U_{as} + \frac{\alpha_a}{\rho_{as}} - T_s S_{as}, \quad e_{as\alpha\beta} = \nabla_{s\beta} v_{as\alpha} - b_{\alpha\beta} D \\ \Psi^a = \xi_s^a - \xi^a - \frac{(v_a - v_{as})^2}{2} + \frac{\tau_{ann}}{\rho_a} + S_a (T_s - T)$$

Отметим, что первые четыре суммы, входящие в выражение (5.10) для производства энтропии σ_s , связаны с поверхностными необратимыми процессами, а последние три — с необратимым взаимодействием между поверхностной и объемными фазами.

Так же, как и в объемных фазах, величины ξ_s^a — химические потенциалы смеси при

$$U_s = \sum_a c_{as} U_{as}, \quad S_s = \sum_a c_{as} S_{as}, \quad \xi_s^a = \left(\frac{\partial U_s}{\partial c_{as}} \right)_{S_s, \rho, c_{bs}, b \neq a}, \\ c_{as} = \frac{\rho_{as}}{\rho_s}$$

В случае, когда химические реакции на поверхности идут так, что есть группы компонент, химически реагирующие друг с другом и не реагирую-

щие с компонентами других групп, второе слагаемое правой части (5.10) и соответствующие кинетические соотношения изменятся.

Предположим, что для рассматриваемых разрывов потоки массы и тепла к разрыву, вязкое трение поверхностной фазы об объемную фазу определяются разностью соответствующих параметров объемных и поверхностных фаз, входящих в диссипативную функцию, а поверхностные характеристики, такие, как поверхностный поток тепла, скорость изменения массы κ_{as} , тензор вязких напряжений и силы R_{as}^α , определяются через соответствующие параметры аналогично объемным величинам. Выпишем линейную связь между обобщенными термодинамическими потоками и силами (для сокращения записи перекрестные эффекты учтены только в формулах для $q_n^{I(II)}$ и j_a)

$$(5.11) \quad \mathbf{q}_s = -L_s \nabla_s T_s, \quad L_s > 0; \quad \tau_{as}^{\alpha\beta} = L_{as}^{\alpha\beta\epsilon\gamma} e_{a\epsilon} e_{s\gamma}$$

$$\kappa_{as} = \sum_b \Phi_{abs} \left[\xi_s^1 - \xi_s^b - \frac{(v_{bs} - v_{1s})^2}{2} \right]$$

$$R_{as}^\alpha = -\nabla_s^\alpha \alpha_a + \nabla_{s\beta} \tau_{as}^{\alpha\beta} + \kappa_{as} v_{as}^\alpha - \sum_b^I \left(\rho_{as} \frac{\partial U_{as}}{\partial \rho_{bs}} \nabla_s^\alpha \rho_{bs} - \rho_{bs} \frac{\partial U_{bs}}{\partial \rho_{as}} \nabla_s^\alpha \rho_{as} \right) - \sum_b^I L_{abs} (v_{bs}^\alpha - v_{1s}^\alpha)$$

$$(5.12) \quad \tau_{an}^I = k_a^I (v_a^I - v_{as}), \quad \tau_{an}^{II} = -k_a^{II} (v_a^{II} - v_{as})$$

$$(5.13) \quad q_n^I = \zeta_1^I \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T_s} \right) + \sum_a \zeta_{a2}^I \Psi^{aI}$$

$$- q_n^{II} = \zeta_1^{II} \left(\frac{1}{T^{II}} - \frac{1}{T_s} \right) + \sum_a \zeta_{a2}^{II} \Psi^{aII}$$

$$(5.14) \quad j_a^I = \sum_b^I \chi_{ab}^I \Psi^{bI} + \chi_a^I \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T_s} \right)$$

$$- j_a^{II} = \sum_b^{II} \chi_{ab}^{II} \Psi^{bII} + \chi_a^{II} \left(\frac{1}{T^{II}} - \frac{1}{T_s} \right)$$

Кинетические коэффициенты в уравнениях (5.11)–(5.14) могут зависеть, вообще говоря, от локальных параметров состояния поверхностной фазы, таких, как температура, плотность, концентрация компонент и т. д. Кинетические уравнения (5.11), (5.12) можно обобщить, учитывая перекрестные эффекты.

Кинетические уравнения (5.11) для \mathbf{q}_s , κ_{as} , $\tau_{as}^{\alpha\beta}$, R_{as} аналогичны соответствующим уравнениям для объемных величин и имеют тот же физический смысл. Кинетические уравнения (5.12)–(5.14) связаны с обменом массой, импульсом и энергией между поверхностью раздела и объемными фазами.

Уравнения (5.12) описывают вязкое взаимодействие между объемными фазами и поверхностью раздела и являются следствием того, что при моделировании движения вдоль поверхности с неоднородным поперек узкого межфазного слоя распределением скоростей вводились средние характеристики — поверхностные скорости компонент. Такое моделирование аналогично введению силы трения между газом и диспергированными в нем частицами, пропорциональной разности скорости частиц и набегающего потока. Как следствие уравнения (5.12) можно получить равенство касательных составляющих скорости на границе соприкасающихся фаз — граничное условие, обычно использующееся в гидродинамике.

Формулы (5.13) для $q_{nI(II)}$ представляют собой выражение для необратимого потока тепла между объемными фазами и поверхностью раздела, который, как и следовало ожидать, пропорционален разности температур объемных и поверхностной фаз. Отметим, что температуры на поверхности раздела двух сред могут отличаться друг от друга и от температуры поверхности из-за наличия значительного градиента температуры, на, вообще говоря, узком межфазном слое. Градиент температуры может вызываться аномально малой теплопроводностью межфазного слоя, значительными потоками массы и тепла и т. д.

Уравнения (5.14) описывают кинетику процессов типа адсорбции — десорбции, в случае, когда существенна неравновесность процесса, и являются обобщением условий равновесия фаз (равенства химических потенциалов компонент фаз), которые следуют из уравнений (5.14) в случае термодинамического равновесия. Из выражений (5.14) следует, что процесс адсорбции — десорбции вызывается не только разностью химических потенциалов, но и наличием разности температур фаз.

Уравнения (5.1)—(5.3), (5.8) и (5.11)—(5.14) совместно с уравнениями в объемных фазах I, II (3.1) представляют систему для определения движения поверхностной и объемных фаз. Следует обратить особое внимание на структуру полученной системы уравнений. С одной стороны, уравнения (5.1)—(5.3), (5.8) и (5.11)—(5.14) являются граничными условиями, связывающими параметры двух объемных фаз на разрыве. С другой стороны, они представляют собой систему уравнений для определения параметров поверхностной фазы при известном распределении объемных параметров на межфазной поверхности. В этом случае для однозначного решения системы уравнений нужны, вообще говоря, дополнительные начальные и краевые условия для поверхностных параметров. Краевые условия задаются при этом на линиях, расположенных на рассматриваемой поверхности. В общем случае распределение характеристик поверхностной и объемных фаз и положение межфазной поверхности должны находиться из совместного решения системы уравнений в объеме и на поверхности раздела фаз при заданных необходимых граничных и начальных условиях как для объемных, так и для поверхностных величин.

В частном случае, когда поверхностными плотностью, энергией, энтропией, вязкостью, теплопроводностью и объемными вязкостями можно пренебречь, диссипативная функция σ_s совпадает с диссипативной функцией, выписанной в работе [1]. При этом кинетические уравнения для j_a и q_n подбором коэффициентов приводятся к кинетическим уравнениям работы [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Гогосов В. В., Налетова В. А., Чьонг За Бинь, Шапошникова Г. А. О неравновесных фазовых переходах. — В сб.: Современные проблемы механики. Ч. 2. М.: Изд-во МГУ, 1984, с. 121—127.
2. Седов Л. И. Механика сплошной среды. Т. 1. М.: Наука, 1976. 535 с.
3. Scriven L. E. Dynamics of a fluid interface. Equation of motion for newtonian surface fluids. Chem. Engng Sci., 1960, v. 12, No. 2, p. 98—108.
4. Bedeaux D., Albano M. A., Mazur P. Boundary conditions and non-equilibrium thermodynamics. — Physica, 1976, v. 82A, No. 3, p. 438—462.
5. Kovac J. Non-equilibrium thermodynamics of interfacial systems. — Physica, 1977, v. 86A, No. 1, p. 1—24.
6. Napolitano L. G. Thermodynamics and dynamics of surface phases. — Acta Astronautica, 1979, v. 6, No. 9, p. 1093—1112.

7. Гозосов В. В., Налетова В. А., Чьонг За Бинь, Шапошникова Г. А. Законы сохранения массы, импульса и энергии на поверхности раздела фаз для истинных и избыточных поверхностных параметров.— Изв. АН СССР, МЖГ, 1983, № 6, с. 107—115.
8. Slattery J. C. General balance equation for a phase interface.— *Industr. and Engng Chem. Fundamentals*, 1967, v. 6, No. 1, p. 108—115.
9. Гудрич Ф. Ч. Поверхностная вязкость как капиллярное избыточное свойство переноса.— В кн.: Современная теория капиллярности. Л.: Химия, 1980, с. 38—61.
10. Гозосов В. В., Налетова В. А., Чьонг За Бинь, Шапошникова Г. А. Соотношения на поверхности раздела сред при наличии массообмена и неоднородности определяющих параметров вдоль поверхности.— Докл. АН СССР, 1983, т. 268, № 3, с. 566—569.
11. Moeckel G. P. Thermodynamics of an interface.— *Arch. Rational Mech. Analysis*, 1974, v. 57, No. 3, p. 255—280.
12. Green A. E., Naghdi P. M. On basic equations for mixtures.— *Quart. J. Mech. and Appl. Math.*, 1969, v. 22, pt 4, p. 427—438.
13. Defay R., Prigogine I. Surface tension and adsorption. N. Y.: Wiley, 1966. 432 p.
14. Defay R., Prigogine I., Sanfeld A. Surface thermodynamics.— *J. Colloid. and Interface Sci.*, 1977, v. 58, No. 3, p. 498—510.
15. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 291 с.
16. Гозосов В. В., Налетова В. А., Шапошникова Г. А. О конструировании моделей поляризующихся дисперсных и многокомпонентных сред.— *ПММ*, 1979, т. 43, вып. 3, с. 489—499.

Москва

Поступила в редакцию
1.II.1983