

УДК 532.546

© 1998 г. О.Ю. Динариев

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ОПИСАНИИ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Для описания многокомпонентной многофазной смеси средствами непрерывной гидродинамики (т.е. в рамках подхода механики сплошной среды без скачков гидродинамических величин) предлагается использовать модель, основанную на выражении для полной энтропии в виде функционала с градиентами температуры и плотностей компонентов. Доказано, что модель совместна с нулевым началом термодинамики. Из условия неотрицательности производства энтропии найдены выражения для тензора напряжений, диффузионных потоков и потока тепла. Эти выражения по сравнению с классическими законами переноса Навье–Стокса, Фика и Фурье содержат пространственные производные третьего порядка. Проанализирована задача о смеси между двумя параллельными непроницаемыми стенками с разными температурами. Для этого случая система динамических уравнений сведена к системе обыкновенных дифференциальных уравнений. Показано, что число свободных параметров, от которых зависит решение, соответствует числу граничных и общих интегральных условий.

Была предложена гидродинамическая модель [1], позволяющая описывать совместно вязкие течения и фазовые переходы в многокомпонентной смеси без введения скачков на границах фаз. В основу теории было положено выражение для свободной энергии в виде функционала, зависящего от градиентов мольных плотностей компонентов смеси; статические состояния смеси соответствуют критическим точкам этого функционала.

Такой подход аналогичен методу Гинзбурга–Ландау, обычно применяемому в теории фазовых переходов второго рода [2–5] (критические явления, сверхтекучесть, сверхпроводимость), а также методу функционала плотности в электронной и ядерной физике [6, 7]. Отличие от метода Гинзбурга–Ландау состоит в том, что не требуется понятие параметра порядка. С другой стороны, применение функционала плотности [6, 7] ранее ограничивалось физикой однокомпонентных ферми-систем.

Было показано [1], что использование функционала плотности для многокомпонентных газожидкостных систем воспроизводит ряд классических поверхностных и капиллярных эффектов. В отличие от традиционной теории поверхностных сил [8] гидродинамика строится не на концепции расклинивающего давления, а на основе обычного тензора напряжений, для которого можно получить явное выражение.

Исследование, проведенное ранее [1], ограничивалось рамками изотермических процессов. Ниже метод функционала плотности обобщается на случай нетривиальных температурных полей.

**1. Равновесные состояния.** Пусть многокомпонентная смесь (газ или жидкость) заполняет пространственную область  $D$  с кусочно-гладкой непроницаемой границей  $\partial D$ . Вся или часть границы  $\partial D$  может соответствовать контакту смеси с твердой фазой. Примем, что а) латинские индексы  $i, j, k, l$  пробегает значения  $1, \dots, N$ , где  $N$  – число компонентов; б) латинские индексы  $a, b, c$  пробегает значения  $1, 2, 3$ , соответствующие некоторым декартовым координатам  $x^a$ . По повторяющимся индексам

будет производиться суммирование. Пусть  $T$  – абсолютная температура,  $n_i$  – мольная плотность  $i$ -го компонента,  $m_i$  – масса моля  $i$ -го компонента. Если  $V = V(T, n_i)$ ,  $W = W(x^a)$  – некоторые гладкие функции, то будем обозначать  $V_{,T} = \partial V / \partial T$ ,  $V_{,i} = \partial V / \partial n_i$ ,  $\partial_a W = \partial W / \partial x^a$ .

Для состояний с фиксированной температурой свободная энергия смеси задается функционалом [1]

$$F = \int_D \left( \frac{1}{2} v_{ij} \partial_a n_i \partial_a n_j + f \right) dV + \int_{\partial D} \omega dA \quad (1.1)$$

где  $v_{ij} = v_{ij}(T, n_k)$  – положительно определенная симметричная матрица,  $f = f(T, n_i)$  – свободная энергия на единицу объема, вычисленная для гомогенных состояний,  $\omega$  – поверхностная энергия взаимодействия (которая может быть равной нулю),  $dV$  – элемент объема,  $dA$  – элемент поверхности  $\partial D$ .

Статические состояния смеси являются критическими точками функционала (1.1), термодинамически устойчивые равновесные состояния – точками абсолютного минимума. При этом функционал (1.1) нужно варьировать в классе состояний с заданным числом частиц компонентов

$$N_i = \int_D n_i dV \quad (1.2)$$

Для состояний с распределением температуры  $T = T(x^a)$  естественно строить теорию не на основе свободной энергии (1.1), а на основе энтропии состояния смеси, для которой примем следующее выражение:

$$S = \int_D \vartheta dV + \int_{\partial D} s_* dA \quad \vartheta = s - \frac{1}{2} \alpha \partial_a T \partial_a T - \alpha_i \partial_a T \partial_a n_i - \frac{1}{2} \alpha_{ij} \partial_a n_i \partial_a n_j \quad (1.3)$$

где  $s = s(T, n_i)$  – энтропия на единицу объема, вычисленная в классе гомогенных состояний,  $\alpha = \alpha(T, n_i) > 0$ ,  $\alpha_{ij} = \alpha_{ij}(T, n_k)$  – положительно определенная симметричная матрица,  $s_* = s_*(T, n_i)$  – поверхностная энтропия, которая может быть равной нулю на некоторых участках границы  $\partial D$ . Предполагается, что матрица  $(\alpha_{ij} - \alpha_i \alpha_j \alpha^{-1})$  является положительно определенной.

Примем, что равновесные состояния смеси соответствуют критическим точкам функционала (1.3), а термодинамически устойчивые состояния – точкам абсолютного максимума. При этом состояния нужно варьировать при заданном количестве частиц компонентов (1.2), а также при заданной внутренней энергии смеси

$$U = \int_D (u + \rho \varphi) dV + \int_{\partial D} u_* dA \quad (1.4)$$

Здесь  $u = u(T, n_i)$  – энергия на единицу объема, вычисленная в классе гомогенных состояний,  $u_* = u_*(T, n_i)$  – поверхностная энергия,  $\varphi = \varphi(x^a)$  – гравитационный потенциал,  $\rho = m_i n_i$  – массовая плотность.

*Замечание 1.* Выражение для функционала внутренней энергии (1.4) не содержит градиентов температуры и плотностей частиц, хотя на первый взгляд следовало бы использовать выражение, аналогичное (1.3). Формула (1.4) является следствием предположения, что для смеси первично определенными характеристиками служат плотности частиц и внутренней энергии  $n_i$ ,  $u$ , а температура  $T$  – вторичная характеристика, определяемая из уравнения  $u = u(T, n_i)$ . Таким образом, выражение (1.4) связано с определением локальной температуры. Если принять, что первичными характеристиками являются  $n_i$ ,  $\vartheta$ , а температуру определить из уравнения  $\vartheta = s(T', n_i)$ , то градиенты исчезнут в выражении для полной энтропии  $S$  и появятся в выражении для полной внутренней энергии  $U$ . При этом температуры  $T$  и  $T'$ , вообще говоря,

связаны дифференциальным соотношением и совпадают только для однородных состояний. Неоднозначность определения локальной температуры в теории с пространственными производными приводит к тому, что в уравнении для производства энтропии возникает некоторая третья эффективная температура  $T_e$ , отличная от  $T$  и  $T'$  (см. ниже).

Вычислим вариацию функционала (1.3)

$$\delta S = \int_D (\Phi_0 \delta T + \Phi_i \delta n_i + \int_{\partial D} (\Phi_{0*} \delta T + \Phi_{i*} \delta n_i) dA \quad (1.5)$$

$$\Phi_0 = s_{,T} + \frac{1}{2} \alpha_{,T} \partial_a T \partial_a T + \alpha_{,i} \partial_a T \partial_a n_i + \alpha \Delta T +$$

$$+ \alpha_{i,j} \partial_a n_j \partial_a n_i - \frac{1}{2} \alpha_{ij,T} \partial_a n_i \partial_a n_j + \alpha_i \Delta n_i$$

$$\Phi_i = s_{,i} - \frac{1}{2} \alpha_{,i} \partial_a T \partial_a T - \alpha_{j,i} \partial_a T \partial_a n_j +$$

$$+ \alpha_{i,T} \partial_a T \partial_a T + \alpha_{i,j} \partial_a n_j \partial_a T - \frac{1}{2} \alpha_{jk,i} \partial_a n_j \partial_a n_k +$$

$$+ \alpha_{ij,T} \partial_a T \partial_a n_j + \alpha_{ij,k} \partial_a n_k \partial_a n_j + \alpha_{ij} \Delta n_j$$

$$\Phi_{0*} = l_a (\alpha \partial_a T + \alpha_i \partial_a n_i) + s_{*,T}, \quad \Phi_{i*} = l_a (\alpha_i \partial_a T + \alpha_{ij} \partial_a n_j) + s_{*,i}$$

Здесь  $l_a$  – внутренняя нормаль к границе  $\partial D$ ,  $\Delta = \partial_a \partial_a$ .

Для равновесного состояния смеси (которое необязательно термодинамически устойчиво) форма (1.5) обращается в нуль при дополнительных ограничениях на вариации, следующих из (1.2), (1.4). Таким образом, должно выполняться дифференциальное соотношение

$$\delta S - \lambda_0 \delta U + \lambda_i \delta N_i = 0 \quad (1.6)$$

где  $\lambda_0, \lambda_i$  – множители Лагранжа. Соотношение (1.6) при учете (1.5) (1.2), (1.4) приводит к системе эллиптических дифференциальных уравнений и граничных условий

$$\Phi_0 - \lambda_0 u_{,T} = 0, \quad \Phi_i - \lambda_0 (u_{,i} + m_i \varphi) + \lambda_i = 0 \quad (1.7)$$

$$\Phi_{0*} |_{\partial D} = \lambda_0 u_{*,T}, \quad \Phi_{i*} |_{\partial D} = \lambda_0 u_{*,i} \quad (1.8)$$

Множители Лагранжа должны быть выбраны так, чтобы выполнялись условия (1.2), (1.4). Если распределения  $T(x^a), n_i(x^a)$  известны, то в соответствии с (1.7) множители Лагранжа могут быть вычислены по формулам

$$\lambda_0 = \int_D \Phi_0 dV / \int_D u_{,T} dV \quad (1.9)$$

$$\lambda_i = - \int_D (\Phi_i - \lambda_0 (u_{,i} + m_i \varphi)) dV / V(D) \quad (1.10)$$

где  $V(D)$  – объем области  $D$ .

Напомним, что имеют место термодинамические соотношения [9]

$$du = T ds + \kappa_i dn_i, \quad u = Ts + \kappa_i n_i - p \quad (1.11)$$

где  $\kappa_i$  – химический потенциал  $i$ -го компонента,  $p$  – гидростатическое давление.

Для однородного состояния в отсутствие гравитационных сил из (1.9)–(1.10) получаем

$$\lambda_0 = T^{-1}, \quad \lambda_i = T^{-1} \kappa_i \quad (1.12)$$

Исследуем теперь совместность модели с известным нулевым постулатом термодинамики, что для термодинамически устойчивого равновесного состояния температура во всех точках системы одинакова. Рассмотрим соотношения (1.7), (1.8) когда  $T = \text{const}$ .

Пусть  $\beta^{ij}$  – обратная матрица к матрице  $\alpha_{ij}$ ,  $\beta^{ij}\alpha_{jk} = \delta_k^i$ .  $(N + 1)$  уравнений (1.7) содержат  $N$  величин  $\Delta n_i$ . Исключая эти величины, получаем одно уравнение

$$0 = s_{,T} - \lambda_0 u_{,T} - \xi^i (s_{,i} - \lambda_0 (u_{,i} + m_i \varphi) + \lambda_i) + \left( L_\xi \alpha_{ij} - \frac{1}{2} \alpha_{ij,T} \right) \partial_a n_i \partial_a n_j \quad (1.13)$$

где  $\xi^i = \beta^{ij} \alpha_j$ ,  $L_\xi \alpha_{ij}$  – производная Ли [10] от тензорного поля второго ранга  $\alpha_{ij}$  в  $N$ -мерном пространстве  $n_i$  вдоль векторного поля  $\xi^i$ . Поскольку градиенты  $\partial_a n_j$  в точке среды могут быть произвольны, то (1.13) распадается на два соотношения

$$s_{,T} - \lambda_0 u_{,T} - \xi^i (s_{,i} - \lambda_0 (u_{,i} + m_i \varphi) + \lambda_i) = 0 \quad (1.14)$$

$$L_\xi \alpha_{ij} - 1/2 \alpha_{ij,T} = 0 \quad (1.15)$$

Условия (1.14), (1.15) выполняются тождественно при учете первого равенства (1.12), если

$$\alpha_i = 0, \quad \alpha_{ij,T} = 0 \quad (1.16)$$

Наоборот, если хотя бы одно из условий (1.16) не выполнено, то соотношение (1.14) приводит к неестественным ограничениям на термодинамические функции  $u = u(T, n_i)$ ,  $s = s(T, n_i)$ , так как параметр  $\lambda_0$  определяется по (1.9) нелокально и может принимать любые значения. Поэтому, начиная с этого момента, будем считать, что равенства (1.16) выполнены.

Состояние с постоянной температурой может удовлетворять первому из граничных условий (1.8), только если имеет место равенство

$$u_{*,T} = T s_{*,T} \quad (1.17)$$

Это равенство также будем считать в дальнейшем выполненным.

Оказывается, что условия (1.16), (1.17) являются достаточными для совместности модели с нулевым началом термодинамики.

**Лемма 1.** Для заданного распределения плотностей  $n_i = n_i(x^a)$  максимум функционала (1.3) при дополнительном условии (1.4) достигается при некоторой постоянной температуре.

*Доказательство.* При заданном значении  $U$  пусть  $T_0$  такое значение температуры, что при  $T = T_0$  выполняется равенство (1.4). Для краткости будем отмечать величины, вычисленные при  $T = T_0$ , дополнительным нулевым индексом. Возьмем некоторое произвольное распределение температуры  $T = T(x^a)$ , удовлетворяющее (1.4). Очевидно, что

$$S - S_0 \leq \int_D (s - s_0) dV + \int_{\partial D} (s_* - s_{*0}) dA \quad (1.18)$$

причем знак равенства достигается только когда  $T = \text{const}$ . Кроме того, справедливо равенство

$$0 = \int_D (u - u_0) dV + \int_{\partial D} (u_* - u_{*0}) dA \quad (1.19)$$

Заметим, что поскольку  $u_{,T} > 0$ ,  $u_{*,T} > 0$ , можно заменить зависимость функций  $s, s_*$  от температуры  $T$  зависимостью от величин  $u, u_*$  соответственно.

Вычислим вторые производные

$$\left( \frac{\partial^2 s}{\partial u^2} \right)_{n_i} = -T^{-2} u_{,T}^{-1} < 0, \quad \left( \frac{\partial^2 s_*}{\partial u_*^2} \right)_{n_i} = -T^{-2} u_{*,T}^{-1} < 0$$

В силу этого справедливы равенства

$$s - s_0 = T_0^{-1}(u - u_0) + a \quad (1.20)$$

$$s_* - s_{*0} = T_0^{-1}(u_* - u_{*0}) + a_* \quad (1.21)$$

где  $a \leq 0$ ,  $a_* \leq 0$ , причем знак равенства достигается только когда  $T = T_0$  в данной точке. Подставляя выражения (1.20), (1.21) в правую часть (1.18) и используя (1.19), получаем утверждение леммы.

Лемма 1 фактически доказывает эквивалентность задачи определения максимума функционала (1.3) при дополнительных условиях (1.2), (1.4) задаче минимизации функционала (1.1) при дополнительных условиях (1.2), которая была рассмотрена ранее [1]. При этом  $v_{ij} = T\alpha_{ij}$ ,  $f = u - Ts$ ,  $\omega = u_* - Ts_*$ . Таким образом, в том, что касается устойчивых равновесных состояний, результаты развиваемой здесь теории идентичны результатам, следующим из изотермической модели [1].

*Замечание 2.* Анализ доказательства леммы 1 показывает, что утверждение сохраняет силу, если  $\alpha = 0$ . Таким образом, допустимы модели, в которых функционал энтропии вообще не зависит от градиента температуры.

2. Динамические уравнения. Рассмотрим ситуацию, когда объем, занятый смесью в некотором состоянии (не обязательно равновесном), продеформирован в некоторый другой объем, бесконечно мало отличающийся от старого. Пусть  $T(x^a)$ ,  $n_i(x^a)$  – старое состояние смеси,  $T'(x^a)$ ,  $n'_i(x^a)$  – новое состояние смеси,  $\delta T(x^a) = T'(x^a) - T(x^a)$ ,  $\delta n_i(x^a) = n'_i(x^a) - n_i(x^a)$ . Каждой точке  $x^a$  объема, занятого смесью в первоначальном состоянии, можно поставить в соответствие точку в конечном состоянии с координатами

$$x^{a'} = x^a + u^a \quad (2.1)$$

где  $u^a = u^a(x^b)$  – малый вектор перемещений. Если перемещения характеризуют среднемассовое движение, то в каждом индивидуальном объеме сохраняется полная масса

$$m_i n_i(x^a) dV = m_i n'_i(x^{a'}) dV' \quad (2.2)$$

Выберем произвольную область  $\Omega \subset D$  с кусочно-гладкой границей, которая преобразованием (2.1) деформируется в некоторую область  $\Omega'$ . Примем, что граница области  $\Omega$  не пересекается с границей  $\partial D$ :  $\partial\Omega \subset D$ . По формуле (1.3) можно вычислить энтропию в начальном и конечном состояниях

$$S_\Omega = \int_\Omega \vartheta dV, \quad S'_{\Omega'} = \int_{\Omega'} \vartheta' dV'$$

Выражение для функционала  $S'_{\Omega'}$  можно преобразовать к интегралу по области  $\Omega'$ , если интерпретировать формулы (2.1), как преобразование координат. При этом нужно учесть равенство (2.2), а также следующие соотношения, справедливые с точностью до членов первого порядка малости

$$dV' = (1 + \partial_a u^a) dV, \quad \frac{\partial}{\partial x^{a'}} = (\delta_a^b - \partial_a u^b) \frac{\partial}{\partial x^b} \quad (2.3)$$

Обозначим  $\delta_* T(x^a) = T'(x^{a'}) - T(x^a)$ ,  $\delta_* n_i(x^a) = n'_i(x^{a'}) - n_i(x^a)$ . Справедливо представление

$$\delta_* n_i(x^a) = r_i(x^a) + v_i(x^a) \quad (2.4)$$

где  $r_i, v_i$  – величины того же порядка малости, что и  $u^a$ , причем выполнено равенство

$$r_i(x^a) = -\partial_b u^b(x^a) n_i(x^a) \quad (2.5)$$

Для среднемассового движения вследствие равенства (2.2) и первого из соотношений (2.3) поле перемещений должно удовлетворять дифференциальному уравнению

$$\partial_a(u^a \rho) = -m_i \delta n_i \quad (2.6)$$

*Замечание 3.* Используя уравнение (2.6) для среднемассового движения, можно поставить задачу об определении поля перемещений по заданным начальному и конечному распределениям плотностей частиц компонентов. Решение этой задачи заведомо неединственно, так как уравнение (2.6) инвариантно относительно подстановки  $u^a \rightarrow u^a + \rho^{-1} \epsilon_{abc} \partial_b b_c$ , где  $b_a$  – произвольное гладкое векторное поле.

Используя равенства (2.1), (2.3)–(2.5) и интегрируя по частям, находим выражение для изменения энтропии

$$\delta S_\Omega = S'_\Omega - S_\Omega = \int_\Omega dV (-\partial_a u^b \Sigma^{ab} + \Phi_k v_k + \Phi_0 \delta_* T) - \quad (2.7)$$

$$- \int_{\partial\Omega} k_a (\alpha \partial_a T \delta_* T + \alpha_{ij} \partial_a n_i \delta_* n_j) dA$$

$$\Sigma^{ab} = (\Phi_i n_i - \vartheta) \delta^{ab} - \alpha \partial_b T \partial_a T - \alpha_{ij} \partial_b n_i \partial_a n_j$$

где  $k_a$  – внешняя нормаль к  $\partial\Omega$ . Рассмотрим частный случай, когда поле перемещений  $u^a(x^b)$  обращается в нуль в достаточно малой окрестности границы  $\partial\Omega$ . Тогда выражение (2.7) можно переписать в виде

$$\delta S_\Omega = \int_\Omega dV u^b (\partial_a \Sigma^{ab} - n_k \partial_b \Phi_k + \partial_b T \Phi_0) + \quad (2.8)$$

$$+ \int_\Omega dV (\Phi_0 \delta T + \Phi_k \delta n_k) - \int_{\partial\Omega} k_a (\alpha \partial_a T \delta T + \alpha_{ij} \partial_a n_i \delta n_j) dA$$

При выводе выражения (2.7) и соответственно выражения (2.8) не использовалось ограничение на перемещения (2.6). Поэтому значения  $u^a(x^b)$  во внутренних точках области  $\Omega$  произвольны. Отсюда следует тождество

$$\partial_a \Sigma^{ab} - n_k \partial_b \Phi_k + \partial_b T \Phi_0 = 0 \quad (2.9)$$

В качестве системы уравнений, определяющих динамику среды, выберем обычные законы сохранения числа частиц каждого компонента, импульса и энергии [11, 12]

$$\partial_t n_i + \partial_a I_i^a = 0 \quad (2.10)$$

$$\rho (\partial_t + v^b \partial_b) v^a = \partial_b p^{ab} - \rho \partial_a \varphi \quad (2.11)$$

$$\rho (\partial_t + v^b \partial_b) (\rho^{-1} u + \varphi) = p^{ab} \partial_a v^b - \partial_a q^a \quad (2.12)$$

Здесь  $I_i^a$  – поток частиц  $i$ -го компонента,  $v^a = \rho^{-1} m_i I_i^a$  – среднемассовая скорость,  $p^{ab}$  – тензор напряжений,  $q^a$  – поток тепла,  $\partial_t$  – частная производная по времени  $t$ . Для замыкания гидродинамической модели нужно задать выражения для диффузионных потоков  $Q_i^a = I_i^a - n_i v^a$ , тензора напряжений и потока тепла. Будем искать эти выражения, исходя из условия неотрицательности производства энтропии для всей смеси в целом.

В динамической задаче примем граничные условия прилипания и непротекания

$$v^a \Big|_{\partial D} = 0, \quad l_a Q_i^a \Big|_{\partial D} = 0 \quad (2.13)$$

а также условие, накладываемое на динамику поверхностной энергии

$$\partial_t u_* = (q_{\text{ex}}^a - q^a) l_a \quad (2.14)$$

где  $q_{\text{ex}}^a$  – внешний приток тепла к системе. Граничные условия, которые обобщают условия (1.8) на неравновесный случай, будут сформулированы позднее.

В соответствии с ранее полученным выражением (2.7) и уравнением (2.10), полагая  $u^a = v^a dt$ , вычислим производную по времени от полной энтропии

$$\frac{dS}{dt} = \int_D dV (-\partial_a v^b \Sigma^{ab} - \Phi_k \partial_a Q_k^a + \Phi_0 (\partial_t + v^b \partial_b) T) + \int_{\partial D} l_a (\Phi_{0*} \partial_t T + \Phi_{i*} \partial_t n_i) dA \quad (2.15)$$

Производную по времени от температуры можно исключить, используя уравнения (2.12), (2.14). Выполняя эту процедуру и принимая во внимание условия (2.13), приводим выражение (2.15) к виду

$$\frac{dS}{dt} = \int_D \sigma dV + \int_{\partial D} (\Phi_{0*} u_{*,T}^{-1} q_{\text{ex}}^a l_a + (\Psi_0 - \Phi_{0*} u_{*,T}^{-1}) q^a l_a + (\Phi_{i*} - u_{*,i} \Phi_{0*} u_{*,T}^{-1}) \partial_t n_i) dA \quad (2.16)$$

$$\sigma = \partial_a v^b \tau^{ab} \Psi_0 + Q_i^a \partial_a \Psi_i + q^a \partial_a \Psi_0, \quad \tau^{ab} = p^{ab} - \sigma^{ab}, \quad \sigma^{ab} = \Psi_0^{-1} \Sigma^{ab} + (u - u_{*,i} n_i) \delta^{ab}$$

$$\Psi_0 = \Phi_{0*} u_{*,T}^{-1}, \quad \Psi_i = \Phi_{i*} - \Phi_{0*} u_{*,T}^{-1} u_{*,i}$$

Величина  $\Psi_0$  имеет размерность обратной температуры. Для однородного состояния или для случая, когда  $\alpha = 0$ , имеет место равенство  $T = \Psi_0^{-1}$ . Поэтому величина  $\Psi_0^{-1}$  может рассматриваться как одно из определений для локальной температуры (см. замечание 1).

Обозначим  $T_e = \Psi_0^{-1}$  и обобщим граничные условия (1.8) на неравновесный случай

$$(\Phi_{0*} - T_e^{-1} u_{*,T}) \Big|_{\partial D} = 0, \quad (\Phi_{i*} - T_e^{-1} u_{*,i}) \Big|_{\partial D} = 0 \quad (2.17)$$

Использование граничных условий (2.17) приводит уравнение (2.16) к обычному виду, описывающему производство энтропии [12]

$$\frac{dS}{dt} - \int_{\partial D} T_e^{-1} q_{\text{ex}}^a l_a dA = \int_D \sigma dV \quad (2.18)$$

Чтобы сделать аналогию с теорией без пространственных градиентов более прозрачной, отметим, что для однородного состояния или в случае, когда  $\alpha = 0$  и  $\alpha_{ij} = 0$ , имеем равенство  $\Psi_i = -T^{-1} \kappa_i$ . Таким образом, величину  $\Psi_i$  можно рассматривать как обобщение величины  $(-T^{-1} \kappa_i)$ . Тензоры  $\sigma^{ab}$  и  $\tau^{ab}$  естественно интерпретировать как тензоры статических и вязких напряжений соответственно. Для однородного состояния или случая, когда  $\alpha = 0$  и  $\alpha_{ij} = 0$ , тензор  $\sigma^{ab}$  приводится к выражению  $(-p \delta^{ab})$ .

Будем строить законы переноса, т.е. выражения для вязких напряжений  $\tau^{ab}$ , диффузионных потоков  $Q_i^a$  и потока тепла  $q^a$  в соответствии с требованием, что правая часть в равенстве (2.18) неотрицательна. Это ограничение на законы переноса является достаточно слабым, так что существует множество моделей, удовлетво-

ряющих условию неубывания производства энтропии. Примем здесь такие законы переноса, которые в пределе, когда коэффициенты  $\alpha, \alpha_{ij}$  обращаются в нуль, переходят в классические законы Навье–Стокса, Фика и Фурье. При этом следует иметь в виду, что выражение для диффузионных потоков должно быть совместным с тождеством  $m_i Q_i^a = 0$ .

Для сокращения обозначений условимся, что индексы  $A, B, C$  пробегает значения  $0, \dots, N$ , и положим по определению  $Q_0^a = q^a, a_{*0} = 0, a_{*i} = m_i$ . В соответствии с предыдущими замечаниями примем

$$\tau^{ab} = \left( \eta_V - \frac{2}{3} \eta_S \right) \delta^{ab} \partial_c v^c + \eta_S (\partial_a v^b + \partial_b v^a) \quad (2.19)$$

$$Q_A^a = \mu_{AB} \partial_a \Psi_B \quad (2.20)$$

Здесь  $\eta_V, \eta_S$  – положительные коэффициенты объемной и сдвиговой вязкости соответственно,  $\mu_{AB}$  – симметричная матрица, удовлетворяющая дополнительным условиям: а)  $a_{*A} \mu_{AB} = 0$ ; б)  $\mu_{AB} b_A b_B > 0$  для всякого вектора  $b_A$ , отличного от нуля и неколлинеарного вектору  $a_{*A}$ . Требование симметричности матрицы  $\mu_{AB}$  связана с обратимостью процессов во времени на микроуровне (соотношения Онзагера). Коэффициенты  $\eta_V, \eta_S, \mu_{AB}$  могут зависеть от  $T, n_i$ .

Докажем совместность динамической теории (2.10)–(2.12), (2.19), (2.20) с равновесной теорией, построенной в разд. 1.

*Лемма 2.* Система уравнений равновесия (1.7) эквивалентна системе уравнений гидродинамики в случае отсутствия потоков

$$\partial_b \sigma^{ab} - \rho \partial_a \varphi = 0 \quad (2.21)$$

$$Q_A^a = 0 \quad (2.22)$$

*Доказательство.* Пусть уравнения (1.7) выполнены. Тогда  $\Psi_0 = \lambda_0, \Psi_i = \lambda_0 m_i \varphi - \lambda_i$ . Подстановка в формулу (2.20) сразу дает уравнения (2.22). Далее, имеем по определению

$$\partial_b \sigma^{ab} = \lambda_0^{-1} \partial_b \Sigma^{ab} + u_{,T} \partial_a T - n_i \partial_a u_{,i} \quad (2.23)$$

Воспользуемся тождеством (2.9). Тогда уравнение (2.23) преобразуется к виду

$$\partial_b \sigma^{ab} = \lambda_0^{-1} (n_i \partial_a \Phi_i - \partial_a T \Phi_0) + u_{,T} \partial_a T - n_i \partial_a u_{,i} \quad (2.24)$$

Подстановка в это уравнение выражений для  $\Phi_A$  из уравнений (1.7) приводит к (2.21).

Наоборот, пусть выполнены уравнения (2.21), (2.22). Тогда используя формулу (2.20), сразу получаем  $\Psi_0 = \lambda_0, \Psi_i = \lambda_0 m_i \psi - \lambda_i$ , где  $\lambda_A$  – некоторые постоянные,  $\psi$  – неизвестная функция координат. Таким образом, чтобы получить систему уравнений (1.7), нужно лишь доказать, что функция  $\psi$  с точностью до постоянного слагаемого совпадает с гравитационным потенциалом  $\varphi$ . Воспользуемся опять уравнением (2.22). Подставляя в него выражения

$$\Phi_0 = \lambda_0 u_{,T}, \quad \Phi_i = \lambda_0 (u_{,i} + m_i \psi) - \lambda_i$$

и используя (2.21), получаем:  $\partial_a \varphi = \partial_a \psi$ , что и требовалось доказать.

Поскольку условие неотрицательности производства энтропии определяет модель неоднозначно, представляет интерес установить, какие законы переноса совместны с равновесной теорией разд. 1. Анализ доказательства леммы 2 показывает, что достаточным условием является эквивалентность уравнений (2.22) соотношениям

$$\partial_a (\Psi_A - a_{*A} (a_{*B} \Psi_B) (a_{*C} a_{*C})^{-1}) = 0$$

**3. Тепловой поток между двумя параллельными непроницаемыми стенками.** Рассмотрим задачу о стационарном состоянии многокомпонентной смеси, расположенной между двумя непроницаемыми стенками, одна из которых нагрета до температуры  $T_1$ , а другая – до температуры  $T_2$ . Гравитационными силами пренебрегаем. В данном случае все функции зависят от одной координаты, поэтому удобно ввести обозначения:  $x = x^1$ ,  $D = d/dx$ . Смесь расположена в области  $x_1 \leq x \leq x_2$ . Диффузионные потоки отсутствуют, следовательно

$$Q_A^a = q\delta_1^a\delta_{A0} \quad (3.1)$$

где  $q$  – неизвестный тепловой поток. Решение уравнений (2.20) с правой частью (3.1) дает

$$D\Psi_A = q\xi_A + a_{*A}\Psi \quad (3.2)$$

где  $\xi_A = \xi_A(T, n_i)$  – некоторые известные функции,  $\Psi = \Psi(x)$  – произвольная функция.

Имеет место условие механического равновесия

$$D\sigma^{xx} = 0 \quad (3.3)$$

Если исходить только из определений, то получим

$$\sigma^{xx} = \Psi_0^{-1} \left( \Psi_i n_i - s - \frac{1}{2} \alpha_{TT} DT^2 - \frac{1}{2} \alpha_{ij} Dn_i Dn_j + \Psi_0 u \right)$$

$$D\sigma^{xx} = \Psi_0^{-1} (n_i D\Psi_i + n_i u_{,i} D\Psi_0 - D\Psi_0 \sigma^{xx})$$

Из этих выражений, а также уравнений (3.2), (3.3) можно вычислить функцию  $\Psi$

$$\Psi = q\rho^{-1} ((\sigma^{xx} - n_i u_{,i}) \xi_0 - n_i \xi_i)$$

Следовательно, можно считать, что  $\Psi$  – известная функция величин  $T, n_i, DT, Dn_i, \Psi_A$ . Далее непосредственно из определений величин  $\Psi_A$  выводим уравнения

$$D^2 T = \alpha^{-1} \left( u_{,T} \Psi_0 - s_{,T} - \frac{1}{2} \alpha_{,T} DT^2 - \alpha_{,i} DTDn_i \right) \quad (3.4)$$

$$D^2 n_i = \beta^{il} \left( -\Psi_l + \Psi_0 u_{,l} + s_{,l} - \frac{1}{2} \alpha_{jk,l} Dn_j Dn_k + \alpha_{lj,k} Dn_k Dn_j \right) \quad (3.5)$$

Задача о состоянии смеси между непроницаемыми стенками свелась к системе обыкновенных дифференциальных уравнений (3.2), (3.4), (3.5). Тривиальной подстановкой  $\zeta_0 = DT, \zeta_i = Dn_i$  можно преобразовать эту систему в систему из  $3(N+1)$  обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка относительно  $3(N+1)$  неизвестных функций  $T, n_i, \zeta_A, \Psi_A$ , зависящих от координаты  $x$ . Общее решение этой системы зависит от  $3N+4$  свободных параметров (напомним, что уравнения содержат параметр  $q$ ). Для определения этих параметров имеется  $2(N+1)$  граничных условий на стенках (2.17),  $N$  условий (1.2), фиксирующих количество частиц каждого компонента, а также два условия, учитывающие температуру стенок

$$\Psi_0|_{x=x_1} = T_1^{-1}, \quad \Psi_0|_{x=x_2} = T_2^{-1} \quad (3.6)$$

Таким образом, задача о смеси между стенками поставлена корректно. Для реальных смесей нельзя ожидать возможности получить явное аналитическое решение; изложенную постановку можно использовать либо для поиска численного решения, либо для качественного исследования.

*Замечание 4.* При формулировке граничных условий (3.6) снова сталкиваемся с неоднозначностью определения температуры в модели с пространственными производными. На первый взгляд, следовало бы положить  $T|_{x=x_1} = T_1$ ,  $T|_{x=x_2} = T_2$ . Однако только условия (3.6) обеспечивают непрерывность потока энтропии ( $T_e^{-1} q^a$ ). Впрочем, если использовать модель с  $\alpha = 0$  (см. замечание 2), то  $T_e$  совпадает с  $T$ .

**4. Обсуждение результатов.** Выше было показано, что теория, основанная на функционале энтропии (1.3) с пространственными производными, непротиворечиво описывает равновесные и неравновесные состояния смеси средствами непрерывной гидродинамики, так как наличие высших пространственных производных позволяет описывать многофазные состояния, не вводя скачков плотности [1]. Обычно именно на межфазных границах высшие пространственные производные становятся существенными; в остальных ситуациях для описания поведения смеси достаточно хорошо работает теория  $\alpha = 0$ ,  $\alpha_{ij} = 0$ . В механике сплошной среды известно преимущество непрерывного подхода перед подходом с поверхностями разрывов: в первом случае можно решать единую систему уравнений для всей смеси, в то время как во втором случае нужно вводить границы раздела (расположение которых в той или иной мере задается априорно) и решать разные уравнения для каждой фазы.

Система динамических уравнений (2.10)–(2.12) имеет эволюционный вид, поэтому можно пытаться применить к ней общую теорию таких уравнений [13]. С одной стороны, по самому определению динамической модели система имеет функцию Ляпунова, в качестве которой можно взять энтропию с противоположным знаком. Это упрощает анализ. С другой стороны, система (2.10)–(2.12), по-видимому, не попадает в класс уравнений, для которых доказаны теоремы существования и единственности решения, тем более, что система (2.10)–(2.12) содержит "навье-стоксовскую" часть со всеми известными трудностями, и в общем случае заведомо нет единственности (при заданной температуре могут существовать различные равновесные многофазные состояния с одним и тем же количеством частиц компонентов).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Динариев О.Ю. О гидродинамическом описании многокомпонентной многофазной смеси в узких порах и тонких слоях. // ПММ. 1995. Т. 59. Вып. 5. С. 776–783.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
3. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Теоретическая физика. Т. 9. Статистическая физика. Ч. 2. Теория конденсированного состояния. М.: Наука, 1978. 448 с.
4. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 272 с.
5. Толедано Ж.К., Толедано П. Теория Ландау фазовых переходов. Приложение к структурным, несоразмерным, магнитным и жидкокристаллическим системам. М.: Мир, 1994. 462 с.
6. Марч Н., Кон В., Вашишта П. и др. Теория неоднородного электронного газа. М.: Мир, 1987. 400 с.
7. Коломиец В.М. Приближение локальной плотности в атомной и ядерной физике. Киев: Наук. думка, 1990. 164 с.
8. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 399 с.
9. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.
10. Стернберг С. Лекции по дифференциальной геометрии. М.: Мир, 1970. 412 с.
11. Седов Л.И. Механика сплошной среды. Т. 1. М.: Наука, 1973. 536 с.
12. Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.
13. Бабин А.В., Вишик М.И. Аттракторы эволюционных уравнений. М.: Наука, 1989. 294 с.