

УДК 532.546

© 2001 г. О.Ю. Динариев

ОПИСАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ ПРИ НАЛИЧИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ФАЗ

Описание многокомпонентных смесей с выражением для свободной энергии или энтропии в виде функционала плотности [1, 2] обобщается на случай присутствия в системе поверхностных фаз, когда с определенными геометрическими поверхностями можно связать конечное количество частиц смеси. Получены уравнения, определяющие статические состояния и гидродинамические течения для смеси с произвольным количеством объемных и поверхностных фаз.

Ранее [1, 2] рассматривался случай непрерывного распределения компонентов смеси в объеме. При этом описание поверхностных слоев было возможно, строго говоря, когда среднее расстояние между молекулами смеси значительно меньше толщины слоя. Если это условие не выполняется, следует использовать подход, предлагаемый в настоящей работе.

1. Описание поверхностных фаз в классической термодинамике. Будут рассматриваться бесконечно тонкие поверхностные фазы, возникающие на твердой поверхности, контактирующей с многокомпонентной смесью (т.е. адсорбционные слои). Классическое термодинамическое описание таких систем позволяет установить ряд общих соотношений [3] для равновесных состояний без учета пространственного расположения фаз. В частности, предполагается, что свойства поверхности везде одинаковы.

Ниже кратко изложены некоторые результаты классической термодинамики, необходимые в дальнейшем. Латинские индексы i, j, k пробегает значения $1, \dots, K$, соответствуя номерам компонентов смеси. По повторяющимся индексам подразумевается суммирование.

Для гомогенного состояния в объеме обозначим T_v – абсолютная температура, S_v – энтропия, U_v – внутренняя энергия, N_{vi} – количество частиц компонента с номером i в молях, V – объем смеси. Аналогично для гомогенного состояния на поверхности обозначим T_s – абсолютная температура, S_s – энтропия, U_s – внутренняя энергия, N_{si} – количество частиц компонента с номером i в молях, A – площадь поверхности, соответствующая рассматриваемому состоянию.

Справедливы дифференциальные соотношения

$$T_v dS_v = dU_v - \kappa_{vi} dN_{vi} + p_v dV \quad (1.1)$$

$$T_s dS_s = dU_s - \kappa_{si} dN_{si} + p_s dA$$

Здесь κ_{vi} , κ_{si} – химические потенциалы компонента с номером i для состояний в объеме и на поверхности соответственно, p_v – гидростатическое давление, p_s – поверхностное натяжение с противоположным знаком. Постулируется, что объемная

энтропия $S_v = S_v(U_v, N_{vi}, V)$ и поверхностная энтропия $S_s = S_s(U_s, N_{si}, A)$ – однородные функции первого порядка. Это свойство в совокупности с дифференциальными соотношениями (1.1) приводит к равенствам

$$T_v S_v = U_v - \kappa_{vi} N_{vi} + p_v V, \quad T_s S_s = U_s - \kappa_{si} N_{si} + p_s A \quad (1.2)$$

Используя свойство однородности, можно определить величины энтропии на единицу объема $s_v = S_v/V$ как функцию плотности энергии $u_v = U_v/V$ и объемных плотностей компонентов $n_{vi} = N_{vi}/V$, а также энтропию на единицу площади $s_s = S_s/A$ как функцию поверхностной плотности энергии $u_s = U_s/A$ и поверхностных плотностей компонентов $n_{si} = N_{si}/A$.

При этом соотношения (1.1)–(1.2) имеют следующие аналоги в терминах объемных и поверхностных плотностей ($\sigma = v, s$)

$$T_\sigma ds_\sigma = du_\sigma - \kappa_{\sigma i} dn_{\sigma i}, \quad T_\sigma s_\sigma = u_\sigma - \kappa_{\sigma i} n_{\sigma i} + p_\sigma \quad (1.3)$$

Рассмотрим ситуацию, когда имеется L_v гомогенных состояний в объеме и L_s гомогенных состояний на поверхности. Величины, относящиеся к одному из гомогенных состояний, будем помечать верхним прописным латинским индексом – номером состояния. Пренебрегая влиянием межфазных границ, можно выписать выражения для полной энтропии, энергии и чисел частиц компонентов системы

$$S_{\text{tot}} = \sum_A S_v^A + \sum_B S_s^B \quad (1.4)$$

$$U_{\text{tot}} = \sum_A U_v^A + \sum_B U_s^B, \quad N_{i \text{ tot}} = \sum_A N_{vi}^A + \sum_B N_{si}^B \quad (1.5)$$

$$\left(\sum_A = \sum_{A=1}^{L_v}, \quad \sum_B = \sum_{B=1}^{L_s} \right)$$

Устойчивое равновесное многофазное состояние обеспечивает абсолютный максимум функционала (1.4) при заданных значениях энергии (первое соотношение (1.5)), чисел частиц компонентов (второе соотношение (1.5)), а также полного объема и площади

$$V_{\text{tot}} = \sum_A V^A, \quad A_{\text{tot}} = \sum_B A^B \quad (1.6)$$

Задача нахождения максимума функционала (1.4) при ограничениях (1.5), (1.6) может быть сведена к задаче построения выпуклой оболочки некоторой вспомогательной функции. Опишем эту процедуру.

Для произвольного набора величин энергии U , чисел частиц компонентов N_i , объема V , площади A определим $(K + 2)$ -мерный вектор с компонентами

$$z_1 = U/N, \dots, z_{n+1} = N_n/N, \dots, z_{K+1} = V/N$$

$$z_{K+2} = A/N; \quad N = N_1 + N_2 + \dots + N_K, \quad n = 1, \dots, (K - 1)$$

В силу отмеченного выше свойства однородности функций энтропии можно определить следующие вспомогательные функции

$$h_v = h_v(z) = -S_v(U, N_i, V)/N$$

$$h_s = h_s(z) = -S_s(U, N_i, A)/N$$

$$h = h(z) = \min(h_s(z), h_v(z))$$

Предположим, что функции S_v, S_s неотрицательны и обращаются в нуль при $V = 0$ и при $A = 0$ соответственно. Это предположение согласуется с третьим началом термодинамики.

Тогда нахождение максимума функционала (1.4) при ограничениях (1.5), (1.6) эквивалентно стандартной задаче выпуклого анализа [4, 5] построения выпуклой оболочки функции $h(z)$. Крайние точки [4, 5] этой выпуклой оболочки $h_*(z)$ соответ-

ствуют устойчивым гомогенным состояниям, т.е. фазам. Разложение произвольного состояния z в линейную комбинацию крайних точек

$$z = \sum_{A=1}^L \lambda^A z^A, \quad h_*(z) = \sum_{A=1}^L \lambda^A h(z^A); \quad \sum_{A=1}^L \lambda^A = 1, \quad \lambda^A \geq 0$$

физически интерпретируется как распад состояния смеси, описываемого вектором средних величин z , на фазы z^A с соответствующими мольными долями λ^A . Одним из следствий известной теоремы Каратеодори [4, 5] о числе крайних точек является ограничение на число фаз

$$L = L_v + L_s \leq K + 3$$

Напомним, что для состояний смеси в объеме имеется более сильное ограничение на число фаз $L \leq K + 2$.

Если существует равновесное гетерогенное состояние, то условия экстремума функционала (1.4) являются необходимыми условиями термодинамического равновесия. Соотношения (1.3) позволяют сформулировать эти условия в виде равенства температур и химических потенциалов во всех фазах

$$T_v^A = T_s^B = T_*, \quad \kappa_{vi}^A = \kappa_{si}^B = \kappa_{*i} \quad (1.7)$$

а также равенства давлений для объемных фаз и равенства натяжений для поверхностных фаз

$$p_v^A = p_v^B = p_v^*, \quad p_s^B = p_s^* \quad (1.8)$$

Если учитывать влияние межфазных границ, условия (1.7) остаются справедливыми. Условия (1.8) изменяются: в них появляются межфазные скачки давления и натяжения, зависящие от кривизны межфазной границы.

2. Метод функционала плотности в статике. Пусть смесь занимает пространственную область D с гладкой границей ∂D . Предполагается, что ∂D совпадает с поверхностью неподвижной и недеформируемой твердой фазы, на которой возможно образование адсорбционных слоев. Если характерная толщина адсорбционного слоя много меньше характерного радиуса кривизны поверхности ∂D и характерного размера области D , то допустимо считать слой бесконечно тонким.

Здесь и ниже латинские индексы a, b, c пробегает значения 1, 2, 3, соответствуя декартовым координатам в пространстве x^a ; греческие индексы α, β, γ пробегает значения 1, 2, соответствуя криволинейным координатам на поверхности y^α ; $\partial_a = \partial/\partial x^a$; ∇_α — ковариантная производная на поверхности, соответствующая индуцированной метрике. По повторяющимся индексам подразумевается суммирование. Для функций g , зависящих от абсолютной температуры T и мольных плотностей компонентов n_i , будет использоваться следующее обозначение для производных:

$$g_{,T} = \frac{\partial g}{\partial T}, \quad g_{,i} = \frac{\partial g}{\partial n_i}$$

Выражение для полной энтропии смеси примем в виде

$$S_{\text{tot}} = \int_D \vartheta_v dV + \int_{\partial D} \vartheta_s dA \quad (2.1)$$

$$\vartheta_v = s_v - \frac{1}{2} \alpha \partial_a T_v \partial_a T_v - \frac{1}{2} \alpha_{ij} \partial_a n_i \partial_a n_{vj}$$

$$\vartheta_s = s_s - \frac{1}{2} \beta g^{\alpha\beta} \nabla_\alpha T_s \nabla_\beta T_s - \frac{1}{2} \beta_{ij} g^{\alpha\beta} \nabla_\alpha n_{si} \nabla_\beta n_{sj}$$

Плотности энтропии s_v, s_s предполагаются функциями величин T_v, n_{vi} и T_s, n_{si} соответственно, $\alpha = \alpha(T_v, n_{vi}) > 0$, $\beta = \beta(T_s, n_{si}) > 0$, $\alpha_{ij} = \alpha_{ij}(n_{vk})$ и $\beta_{ij} = \beta_{ij}(n_{sk})$ – положительно определенные симметричные матрицы, $g_{\alpha\beta}$ – метрика на поверхности ∂D .

Случай, когда в выражении (2.1) присутствует только первое слагаемое, исследовался ранее в [2]. Второе слагаемое введено для описания поверхностных фаз с учетом структуры межфазных границ по аналогии с первым слагаемым.

Замечание. В выражении (2.1) отсутствуют слагаемые, содержащие произведения градиентов температур и градиентов плотностей, коэффициенты α_{ij} и β_{ij} не зависят от температуры. Это обеспечивает совместность теории с нулевым началом термодинамики [2], т.е. с условием равенства температуры во всех частях системы для равновесных состояний.

Примем также обычные выражения для полной внутренней энергии и чисел частиц компонентов

$$U_{\text{tot}} = \int_D (u_v + \rho_v \varphi) dV + \int_{\partial D} (u_s + \rho_s \varphi) dA \quad (2.2)$$

$$N_{i \text{ tot}} = \int_D n_{vi} dV + \int_{\partial D} n_{si} dA \quad (2.3)$$

В выражении (2.2) $\varphi = \varphi(x^a)$ – гравитационный потенциал, $\rho = m_i n_{vi}$, $\rho_s = m_i n_{si}$ – массовые плотности, m_i – масса моля компонента с номером i .

При вариации функционала (2.1) получается выражение

$$\delta S_{\text{tot}} = \int_D (\Phi_{v0} \delta T_v + \Phi_{vi} \delta n_{vi}) dV + \int_{\partial D} (\chi_0 \delta T_v + \chi_i \delta n_{vi} + \Phi_{s0} \delta T_s + \Phi_{si} \delta n_{si}) dA \quad (2.4)$$

$$\Phi_{v0} = s_{v,T} + \frac{1}{2} \alpha_{,T} \partial_a T_v \partial_a T_v + \alpha_{,i} \partial_a T_v \partial_a n_{vi} + \alpha \Delta T_v$$

$$\Phi_{vi} = s_{v,i} - \frac{1}{2} \alpha_{,i} \partial_a T_v \partial_a T_v - \frac{1}{2} \alpha_{jk,i} \partial_a n_{vj} \partial_a n_{vk} + \alpha_{ij,k} \partial_a n_{vk} \partial_a n_{vj} + \alpha_{ij} \Delta n_{vj}$$

$$\chi_0 = l_a \alpha \partial_a T_v, \quad \chi_i = l_a \alpha_{ij} \partial_a n_{vj}$$

$$\Phi_{s0} = s_{s,T} + \frac{1}{2} \beta_{,T} g^{\alpha\beta} \nabla_\alpha T_s \nabla_\beta T_s + \beta_{,i} g^{\alpha\beta} \nabla_\alpha T_s \nabla_\beta n_{si} + \beta \Delta_s T_s$$

$$\Phi_{si} = s_{s,i} - \frac{1}{2} \beta_{,i} g^{\alpha\beta} \nabla_\alpha T_s \nabla_\beta T_s - \frac{1}{2} \beta_{jk,i} g^{\alpha\beta} \nabla_\alpha n_{sj} \nabla_\beta n_{sk} +$$

$$+ \beta_{ij,k} g^{\alpha\beta} \nabla_\alpha n_{sk} \nabla_\beta n_{sj} + \beta_{ij} \Delta_s n_{sj}$$

Здесь l_a – внутренняя нормаль к границе ∂D , $\Delta_v = \partial_a \partial_a$, $\Delta_s = g^{\alpha\beta} \nabla_\alpha \nabla_\beta$

Условия экстремума функционала (2.1) при заданных значениях величин (2.2), (2.3) имеют вид

$$\delta S_{\text{tot}} - \lambda_0 \delta U_{\text{tot}} + \lambda_i \delta N_{i \text{ tot}} = 0 \quad (2.5)$$

где λ_0, λ_i – множители Лагранжа. Подстановка в соотношение (2.5) выражения (2.4) приводит к равенствам

$$\Phi_{\sigma 0} - \lambda_0 u_{\sigma,T} = 0, \quad \Phi_{\sigma i} - \lambda_0 (u_{\sigma,i} + m_i \varphi) + \lambda_i = 0; \quad \sigma = v, s \quad (2.6)$$

$$\chi_0 = 0, \quad \chi_i = 0 \quad (2.7)$$

Соотношения (2.7) являются граничными условиями для уравнений (2.6) при $\sigma = v$.

Физический смысл множителей Лагранжа обсуждался ранее [2]. Для гомогенного состояния в объеме в отсутствие гравитационных сил имеют место соотношения $\lambda_0 = T_v^{-1}$, $\lambda_1 = T_v^{-1} \kappa_{vi}$. Точно так же для гомогенного состояния на поверхности в отсутствие гравитационных сил справедливы равенства $\lambda_0 = T_s^{-1}$, $\lambda_i = T_s^{-1} \kappa_{si}$.

Выражение (2.1) совместимо с нулевым началом термодинамики, утверждающим, что при термодинамическом равновесии температура во всех частях системы одинакова. Об этом свидетельствует следующая лемма.

Лемма. Для заданного распределения плотностей в объеме $n_{vi} = n_{vi}(x^a)$ и на поверхности $n_{si} = n_{si}(y^a)$ максимум функционала (2.1) при дополнительном условии (2.2) достигается при некоторой температуре, одинаковой во всех точках смеси.

Доказательство. Для заданного значения u_{tot} существует такое значение температуры T_0 , что при $T_v = T_s = T_0$ выполняется равенство (2.2). Это является следствием монотонной зависимости функций u_v и u_s от температуры:

$$u_{v,T} > 0, \quad u_{s,T} > 0 \quad (2.8)$$

Для краткости будем отмечать величины, вычисленные при $T_v = T_s = T_0$, дополнительным нулевым индексом. Возьмем некоторое произвольное распределение температуры $T_v = T_v(x^a)$, $T_s = T_s(y^a)$, удовлетворяющее равенству (2.2). Очевидно, что

$$S - S_0 \leq \int_D (s_v - s_{v0}) dV + \int_{\partial D} (s_s - s_{s0}) dA \quad (2.9)$$

причем знак равенства достигается только когда $T_v = T_s = T_0$. Кроме того, справедливо равенство

$$0 = \int_D (u_v - u_{v0}) dV + \int_{\partial D} (u_s - u_{s0}) dA \quad (2.10)$$

Заметим, что в силу неравенств (2.8) справедливы следующие неравенства:

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

Поэтому имеют место соотношения

$$s_\sigma - s_{\sigma 0} = T_0^{-1} (u_\sigma - u_{\sigma 0}) + a_\sigma; \quad \sigma = v, s \quad (2.11)$$

где $a_v \leq 0$, $a_s \leq 0$, причем знаки равенства достигаются, только когда в данной точке $T_v = T_0$ и $T_s = T_0$ соответственно. Подставляя выражения (2.11) в правую часть неравенства (2.9) и используя равенство (2.10), получаем утверждение леммы.

Было показано [1], что уравнения (2.6) при $\sigma = v$ описывают, в частности, структуру межфазных границ в объеме. Покажем на простом примере, как при $\sigma = s$ уравнения (2.6) описывают структуру межфазных границ на поверхности.

Рассмотрим одномерный случай (что соответствует цилиндрической поверхности ∂D) без гравитационных сил. Пусть y – соответствующая пространственная координата. Согласно утверждению леммы можно считать $T_s = \text{const}$. Изменение поверхностных плотностей описывается группой уравнений (2.6) при $\sigma = s$

$$\Phi_{si} - \lambda_0 u_{s,i} + \lambda_i = 0 \quad (2.12)$$

$$\Phi_{si} = s_{s,i} - \frac{1}{2} \beta_{jk,i} \partial_y n_{sj} \partial_y n_{sk} + \beta_{ij,k} \partial_y n_{sk} \partial_y n_{sj} + \beta_{ij} \partial_y^2 n_{sj}$$

Это – система K уравнений относительно K неизвестных $n_{si} = n_{si}(y)$. Она может интерпретироваться, как система уравнений Лагранжа для лагранжиана

$$L = \frac{1}{2} \beta_{ij} \partial_y n_{si} \partial_y n_{sj} - s_s + \lambda_0 u_s - \lambda_i n_{si}$$

В частности, имеется интеграл

$$J = \frac{1}{2} \beta_{ij} \partial_y n_{si} \partial_y n_{sj} + s_s - \lambda_0 u_s + \lambda_i n_{si}$$

Если на поверхности $J = \text{const}$ имеются несколько особых точек системы (2.12), то могут существовать решения $n_{si} = n_{si}(y)$, сходящиеся при $y \rightarrow \pm\infty$ к особым точкам. Такие решения описывают структуру межфазной границы для сосуществующих фаз, соответствующих особым точкам.

Таким образом, одномерная задача о структуре межфазной границы на поверхности формально полностью аналогична соответствующей одномерной задаче в объеме [1]. Для неодномерных задач (например, для поверхностей, отличных от цилиндрических) многофазные состояния на поверхности могут иметь качественно новые геометрические свойства. Эта задача должна исследоваться средствами теории эллиптических систем дифференциальных уравнений на двумерных поверхностях.

3. Метод функционала плотности в динамике. В качестве уравнений динамики смеси примем обычные гидродинамические уравнения сохранения компонентов, импульса и энергии. В объеме система этих уравнений имеет вид

$$\begin{aligned} \partial_t n_{vi} + \partial_a I_{vi}^a &= 0 \\ \partial_t (\rho_v v_v^a) + \partial_b \Pi_v^{ab} &= -\rho_v \partial_a \varphi \\ \partial_t (K_v + u_v) + \partial_a Q_v^a &= -\rho_v v_v^a \partial_a \varphi \end{aligned} \quad (3.1)$$

Здесь I_{vi}^a – поток i -го компонента, $v_v^a = \rho_v^{-1} m_i I_{vi}^a$ – среднемассовая скорость, Π_v^{ab} – поток импульса, $K_v = \frac{1}{2} \rho_v v_v^a v_v^a$ – кинетическая энергия частицы среды, Q_v^a – поток энергии.

Чтобы выписать гидродинамические уравнения на поверхности, введем трехмерные базисные векторы $e_\alpha^a = \partial x^a / \partial y^\alpha$, соответствующие системе координат на поверхности y^α . Набор из трехмерных векторов e_α^a и вектора внутренней нормали к поверхности l^a образует базис в трехмерном пространстве в каждой точке поверхности. Греческие индексы в наборе e_α^a можно поднимать и опускать с помощью метрического тензора $g_{\alpha\beta}$. По определению набор векторов e_α^a удовлетворяет соотношениям

$$e_\alpha^a e_\beta^a = g_{\alpha\beta}, \quad g^{\alpha\beta} e_\alpha^a e_\beta^b + l_a l_b = \delta^{ab}$$

Для адсорбционного слоя уравнения сохранения компонентов, импульса и энергии имеют вид

$$\partial_t n_{si} + \nabla_\alpha I_{si}^\alpha + l_a I_{vi}^a = 0 \quad (3.2)$$

$$\partial_t (\rho_s v_s^a) + \nabla_\beta \Pi_s^{a\beta} + l_b \Pi_v^{ab} = -\rho_s \partial_a \varphi + R^a \quad (3.3)$$

$$\partial_t (K_s + u_s) + \nabla_\alpha Q_s^\alpha + l_a Q_v^a = \varepsilon + (-\rho_s \partial_a \varphi + R^a) v_s^a \quad (3.4)$$

Здесь I_{si}^α – поток компонента с номером i , $v_s^\alpha = \rho_s^{-1} m_i I_{si}^\alpha$ – массовая скорость в слое в криволинейных координатах, $v_s^a = v_s^\alpha e_\alpha^a$ – массовая скорость в декартовых координатах, $K_s = \frac{1}{2} \rho_s v_s^a v_s^a$ – кинетическая энергия частицы слоя, $\Pi_s^{a\beta}$ – поток импульса в

слое, R^a — сила воздействия твердой фазы, $\tilde{Q}^s$ — поток энергии в слое, ε — параметр теплообмена адсорбционного слоя с твердым телом.

Три уравнения (3.3) в пространстве удобно переписать в терминах касательных и нормальной составляющих. Для этого представим поток импульса и внешней силой в виде

$$\Pi_{ab}^s = \pi_{ab}^s e_a^s + \xi_b^s l_a^s, \quad R^a = r^a e_a^s + \xi l^a, \quad \pi_{ab}^s = \Pi_{ab}^s l_a^s, \quad r^a = R^a e_{aa}^s, \quad \xi = R^a l_a^s \quad (3.5)$$

Подставляя соотношения (3.5) в уравнения (3.3) и используя равенство $\Delta^b e_a^s = -b_{ab}^s l_a^s$, где $b_{ab}^s = \partial_b l_a^s e_a^s$ — вторая фундаментальная форма поверхности, получаем

$$\partial'_a (r^s v_a^s) + \Delta^b \pi_{ab}^s + \xi_b^s b_{aa}^s + l_a^s \Pi_{ab}^s = -\delta_{ab}^s \partial^b \Phi + r^a \quad (3.6)$$

Последнее уравнение можно рассматривать как определение величин ξ — нормальной силы реакции твердого тела, если все остальные величины известны. Поэтому в дальнейшем это уравнение не будет использоваться.

Введем в уравнениях (3.1) — (3.3) обычным образом диффузионные потоки, тензор напряжений и вектор потока тепла соответственно

$$\tilde{Q}_a^{si} = l_a^{si} - n_{si} v_a^s, \quad p_{ab}^{si} = -\Pi_{ab}^{si} + p v_a^s v_b^s$$

$$q_a^s = \tilde{Q}_a^s - (K^s + n^s) v_a^s + p_{ab}^{si} v_b^s$$

Тогда эти уравнения преобразуются к виду

$$\partial'_a n_{si} = -\partial^a (n_{si} v_a^s + \tilde{Q}_a^{si}) \quad (3.7)$$

$$p_a^s (\partial'_a + v_a^s \partial^a) v_b^s = \partial_b p_{ab}^{si} - p_a^s \partial^a \Phi \quad (3.8)$$

$$\partial'_a n_{si} = p_{ab}^{si} \partial^b v_a^s - \partial^a (q_a^s + n_{si} v_a^s) \quad (3.9)$$

Аналогичным образом для поверхностных фаз введем диффузионные потоки, тензор напряжений и вектор потока тепла соответственно

$$\tilde{Q}_a^{si} = l_a^{si} - n_{si} v_a^s, \quad p_{ab}^{si} = -\pi_{ab}^{si} + p v_a^s v_b^s$$

$$q_a^s = \tilde{Q}_a^s - (K^s + n^s) v_a^s + p_{ab}^{si} v_b^s$$

Тогда уравнения (3.2), (3.6), (3.4) преобразуются к виду

$$\partial'_a n_{si} = -\Delta^a (n_{si} v_a^s + \tilde{Q}_a^{si}) \quad (3.10)$$

$$p_a^s (\partial'_a + v_a^s \partial^a) v_b^s = \Delta^b p_{ab}^{si} - l_b^s e_{aa}^s \Pi_{ab}^{si} - \xi_b^s b_{aa}^s - l_b^s e_{aa}^s \Pi_{ab}^{si} - \delta_{ab}^s p^s \Delta^b \Phi + r^a \quad (3.11)$$

$$\partial'_a n_{si} = p_{ab}^{si} \Delta^b v_a^s + \xi_a^s b_{ab}^s - \xi_a^s b_{ab}^s \quad (3.12)$$

Для замыкания системы динамических уравнений (3.7) — (3.12) необходимо конкретно-тизировать выражения для величин

$$\tilde{Q}_a^{si}, \quad p_{ab}^{si}, \quad q_a^s, \quad \tilde{Q}_a^s, \quad p_{ab}^s, \quad q_a^s, \quad \xi_a^s$$

т.е. задать материальные соотношения. Стандартным требованием, которому должны удовлетворять материальные соотношения, является условие неотрицательности производства энтропии, т.е. условие неотрицательности изменения энтропии за вычетом вклада теплообмена с окружающей средой.

Примем, что граничные условия (2.7) выполняются и в динамической теории. Тогда производная по времени от функции энтропии (2.1) вычисляется на основании уравнений (3.7), (3.9), (3.10), (3.12). Результатом является выражение

$$\frac{dS}{dt} = \int \frac{d}{dt} (\Psi^0 (p^0_{ab} \partial^p \partial^b u^a - \partial^a (q^a_v + v^a_u u_v)) + \Psi^i (n^i_v u^v_a + \tilde{Q}^i_a)) dV + \int (\Psi^{s0} (p^{s0}_{\alpha\beta} \Delta^{\alpha\beta} u^{\alpha\beta} + \xi^{\alpha}_{\alpha} v^{\alpha}_{\beta} b^{\alpha\beta} - \Delta^{\alpha}_{\alpha} (q^{\alpha}_s + v^{\alpha}_s u_s) + l^a_v (v^{sa} e^{sa}_{ab} \Pi^{ab}_{ba} - \tilde{Q}^a_a) + \varepsilon) + \Psi^{si} (-\Delta^{\alpha}_{\alpha} (n^{si}_v u^v_a + \tilde{Q}^{si}_a)) dA$$

(3.13)

где использованы обозначения

$$\Psi^0 = \Phi^0 u^0_{-1,T}, \quad \Psi^i = \Phi^i u^i_{-1,T}, \quad \Psi^{s0} = \Phi^{s0} u^{s0}_{-1,T}, \quad \Psi^{si} = \Phi^{si} u^{si}_{-1,T}$$

Чтобы упростить выражение (3.13), введем вспомогательные величины

$$\Sigma^{ab}_v = -\alpha^a \partial^b T \partial^b T - \alpha^{ij} \partial^a u^i \partial^b u^j + \delta^{ab} (\partial^b u_v + \Psi^0 u_v + \Psi^i u^i_v) \\ \Sigma^{s\alpha\beta} = -\alpha^{\alpha} \Delta^{\beta} T_s \Delta^{\beta} T_s - \alpha^{ij} \Delta^{\alpha} n^{si} \Delta^{\beta} n^{sj} + \delta^{\alpha\beta} (\partial^{\beta} u_s + \Psi^{s0} u_s + \Psi^{si} n^{si}_{\beta})$$

Эти величины удовлетворяют тождествам

$$\Sigma^{ab}_v - u^a \partial^b \Psi^0 - n^i \partial^a \Psi^i = 0$$

(3.14)

$$\delta^{\alpha\beta} \Delta^{\gamma} \Sigma^{s\alpha\beta} - n^s \Delta^{\alpha} \Psi^{s0} - n^{si} \Delta^{\alpha} \Psi^{si} = 0$$

(3.15)

Наложим дополнительные граничные условия на поверхности ∂D

$$\Psi^0 = \Psi^{s0}, \quad \Psi^i = \Psi^{si}$$

(3.16)

Тогда с помощью интегрирования по частям и с учетом соотношений (3.14) – (3.16) выражение (3.13) преобразуется следующим образом:

$$\frac{dS}{dt} = \int T^{-1} \varepsilon dA + \int \sigma_v dV + \int \sigma_s dA$$

(3.17)

$$\sigma_v = \Psi^0 \tau^{00}_{ab} \partial^a \partial^b u^a + \partial^a \Psi^0 q^a_v + \partial^a \Psi^i q^i_v + \partial^a \Psi^{si} \tilde{Q}^{si}_a \\ \sigma_s = \Psi^{s0} \tau^{s0}_{\alpha\beta} \Delta^{\alpha\beta} u^{\alpha\beta} + \Psi^{s0} \xi^{\alpha}_{\alpha} v^{\alpha}_{\beta} b^{\alpha\beta} + \Delta^{\alpha}_{\alpha} \Psi^{s0} q^{\alpha}_s + \Delta^{\alpha}_{\alpha} \Psi^{si} \tilde{Q}^{si}_a + \Psi^{s0} l^a_s C^a \\ \tau^{00}_{ab} = p^{00}_{ab} - \Psi^{00}_{ab} \Sigma^{00}_{ab}, \quad \tau^{s0}_{\alpha\beta} = p^{s0}_{\alpha\beta} - \Psi^{s0}_{\alpha\beta} \Sigma^{s0}_{\alpha\beta}, \quad \tau^{si}_{\alpha\beta} = p^{si}_{\alpha\beta} - \Psi^{si}_{\alpha\beta} \Sigma^{si}_{\alpha\beta} \\ C^a = v^s_b \partial^s v^a_b - K^a_v u^a + \tau^{00}_{ab} v^a_b - p^{00}_{ab} v^a_b$$

$$T^0 = \Psi^0_{-1}$$

Выражение для изменения энтропии (3.17) имеет канонический вид, принятый в термодинамике необратимых процессов. Первое слагаемое в правой части равенства (3.17) характеризует изменение энтропии за счет притока тепла извне. Величина T^0 имеет смысл обобщенной температуры. Причины отличия этой величины от температуры T_v обсуждались ранее [2]. В изотермическом случае все определения температуры совпадают: $T^0 = T^s = T^v$. Величины σ_v и σ_s характеризуют производство

энтропии в объеме и на поверхности соответственно. Условие неотрицательности второго и третьего слагаемого в правой части равенства (3.17) налагают сильные ограничения на материальные соотношения, хотя и не фиксируют их однозначно.

Приведем один из вариантов, соответствующий классическим законам Ньютона – Фика – Фурье

$$\begin{aligned}\tau_v^{ab} &= (\eta_v - \frac{2}{3}\mu_v)\delta^{ab}\partial_c \nu_v^c + \mu_v(\partial_a \nu_v^b + \partial_b \nu_v^a) \\ \tau_{s\alpha\beta} &= (\eta_s - \frac{2}{3}\mu_s)g_{\alpha\beta}\nabla_\gamma \nu_s^\gamma + \mu_s(\nabla_\alpha \nu_{s\beta} + \nabla_\beta \nu_{s\alpha}) \\ q_v^a &= M_v^{0B}\partial_a \Psi_{vB}, \quad Q_{vi}^a = M_v^{iB}\partial_a \Psi_{vB} \\ q_s^\alpha &= g^{\alpha\beta}M_s^{0B}\nabla_\beta \Psi_{sB}, \quad Q_{si}^\alpha = g^{\alpha\beta}M_s^{iB}\nabla_\beta \Psi_{sB} \\ \xi_\alpha &= \nu \nu_s^\beta b_{\alpha\beta} \\ l_a C^a &= 0\end{aligned}\tag{3.18}$$

Здесь $\eta_v, \mu_v, \eta_s, \mu_s, \nu$ – неотрицательные диссипативные коэффициенты, M_v^{AB}, M_s^{AB} ($A, B = 0, \dots, K$) – неотрицательные симметричные матрицы, удовлетворяющие дополнительным условиям $m_i M_v^{iB} = 0, m_i M_s^{iB} = 0$. Выражения (3.18), кроме последнего, представляют собой набор материальных соотношений, замыкающих гидродинамическую задачу. Последнее равенство (3.18) является дополнительным граничным условием, связывающим поле скорости в объеме и на поверхности. Подчеркнем, что в рассматриваемой теории не имеет место условие прилипания, так как возможность адсорбции и десорбции предполагает ненулевую среднюю скорость на ∂D .

Построенная гидродинамическая модель соответствует статической теории, развитой в разд. 2: стационарные решения гидродинамических уравнений совпадают с решениями уравнений равновесия (2.6). Доказательство этого утверждения полностью аналогично доказательствам, приведенным ранее [1, 2].

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. Динариев О.Ю. Температурные эффекты при описании многокомпонентной смеси методом функционала плотности // ПММ. 1998. Т. 62. Вып. 3. С. 433–442.
3. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
4. Rockafellar R.T. Convex analysis. Princeton: Princeton University Press, 1970. = Рокафеллар Р. Выпуклый анализ. М.: Мир, 1973. 469 с.
5. Тихомиров В.М. Выпуклый анализ // Итоги науки и техники. Современные проблемы математики. Фундаментальные направления. М.: ВИНТИ, 1987. Т. 14. С. 5–101.

Москва

Поступила в редакцию
16.IX.1999