

УДК 539.3:536.4

ТЕНЗОР ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ МОДЕЛИ ДВУХФАЗНОЙ СПЛОШНОЙ СРЕДЫ

М. А. Гузев

Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, 690041 Владивосток
E-mail: guzev@iacp.dvo.ru

В условиях термического равновесия и отсутствия диссипации на межфазной поверхности получены соотношения для скачков термодинамических переменных при учете инерционных слагаемых. Для этого случая в рамках модели упругой сплошной среды дано обобщение понятия тензора химического потенциала. Для класса двухфазных моделей деформируемого твердого тела предлагается термодинамически корректное определение тензора химического потенциала.

Ключевые слова: тензор химического потенциала, двухфазная модель деформируемого твердого тела.

Введение. Многочисленные экспериментальные исследования показывают, что практически все материалы при термомеханическом воздействии на них испытывают фазовые превращения. В макроскопической теории сплошной среды возникновение областей новой фазы рассматривается как появление межфазной границы, которая является поверхностью разрыва некоторых термодинамических потенциалов среды и их производных. Эти разрывы хорошо изучены для случая термического и механического равновесия фаз жидкости (газа). Одна из трудностей исследования фазовых превращений твердых тел связана с необходимостью использования тензорного набора переменных для описания состояния материалов, например тензора напряжения и деформации. При этом в отличие от классического случая равновесия фаз жидкости (газа) приходится отказываться от традиционного понимания некоторых величин, в частности, учитывать тензорный характер химического потенциала на поверхностях разрыва. Так, еще Гиббс показал [1], что для растворимого твердого тела, находящегося в состоянии механического и химического равновесия со своими растворами при разных давлениях, должно выполняться условие равенства химических потенциалов в соприкасающихся фазах, а полученные им условия равновесия показывают, что вводимый химический потенциал неподвижного компонента зависит от выбора направления в пространстве: положения границы твердого тела. Хотя Гиббс не указал на целесообразность введения понятия тензора химического потенциала, но это понятие естественным образом вводится в теории гетерогенных фазовых равновесий однокомпонентных веществ [2], и соответствующий подход принято называть теорией локального химического потенциала.

С другой стороны, образование одной или нескольких фаз является следствием физико-химических превращений в материале и может происходить во всем его объеме. Направленный характер этих превращений в материалах зависит от их механического состояния,

которое определяется заданием тензора напряжений как функции пространственных координат и времени. Это заставило химиков начиная с 60-х гг. XX века рассматривать химический потенциал как тензорный объект вне зависимости от наличия выделенной поверхности — соответствующий подход принято называть теорией абсолютного химического потенциала [3]. Основная трудность в определении тензора химического потенциала связана с тем, что если химический потенциал является тензором, то термодинамически сопряженная ему величина — число молей — также является тензором. Но из известного в термодинамике определения химического потенциала следует, что число молей — явно скалярная величина. В [3] предлагается придать изменению числа молей направленный характер, при этом возникающая анизотропия тензора химического потенциала определяется анизотропией тензора напряжений.

В теории локального и абсолютного химического потенциала проблема определения тензора химического потенциала рассматривалась исследователями в квазистатическом приближении. В п. 1 данной работы показано, что определение тензора химического потенциала, введенное в теории гетерогенных фазовых равновесий [2], необходимо корректировать, если учитывать инерционные слагаемые при формулировке соотношений на межфазной поверхности в условиях термического равновесия и отсутствия диссипации. Для модели упругой сплошной среды в п. 2 показано, как согласуется скорректированное определение тензора химического потенциала с соответствующим определением в теории абсолютного химического потенциала. В частном случае механического равновесия оба определения дают известное условие непрерывности нормальной компоненты тензора химического потенциала [2, 4]. Термодинамически корректный вариант введения тензора химического потенциала для класса двухфазных моделей деформируемого твердого тела при произвольных деформациях приведен в пп. 3–5.

1. Соотношения на межфазной поверхности. Хорошо известно [4], что в эйлеровых переменных на межфазной поверхности, движущейся со скоростью L относительно наблюдателя, справедливы следующие соотношения для скачков величин:

$$[\rho(L - v_n)] = 0; \quad (1)$$

$$[\rho(L - v_n)v^i] + [\sigma_{ik}]n_k = 0; \quad (2)$$

$$[\rho(L - v_n)(u + |\mathbf{v}|^2/2)] + [\sigma_{ik}v^i]n_k = [J_k^{(q)}]n_k; \quad (3)$$

$$[\rho(L - v_n)s] = [J_k^{(q)}/T]n_k - R; \quad (4)$$

$$[\rho(L - v_n)F_k^i] + [\rho v^i F_k^l]n_l = 0. \quad (5)$$

Здесь ρ — плотность; σ_{ik} — тензор напряжений; v^i — компоненты скорости; $v_n = v^k n_k$, n_k — компоненты внешней (по отношению к одной из фаз) единичной нормали к поверхности разрыва относительно наблюдателя; величины u и s характеризуют удельную внутреннюю энергию и энтропию; $J_k^{(q)}$ — компоненты вектора потока тепла; R — производство энтропии на скачке; $F_k^i = \partial x^i / \partial \xi^k$ определяет градиент деформации и соотношение (5) указывает на отсутствие сингулярного источника несовместности деформаций. Символ $[f] = f|_+ - f|_-$ обозначает скачок величины f на сторонах поверхности разрыва.

Рассмотрим фазовый переход, для которого $[T] = 0$, $R = 0$. В этом случае из (1) следует

$$\rho(L - v_n) = m = \text{const}.$$

Для вычисления скачков произведения величин в (2)–(5) воспользуемся формулой

$$[ab] = [a]b|_- + [b]a|_+. \quad (6)$$

Тогда соотношение (2) записывается в виде

$$[\sigma_{ik}]n_k = -m[v^i]. \quad (7)$$

Умножая (5) на n_i и суммируя по i , получим $L[\rho F_k^i]n_i = 0$, что означает непрерывность компонент $S_k = \rho F_k^l n_l$ вектора \mathbf{S} на поверхности разрыва. Тогда скачок градиента деформации равен

$$[F_k^i] = h^i S_k, \quad h^i = -[v^i]/m. \quad (8)$$

Рассмотрим соотношения (3), (4). Исключая из них нормальную компоненту вектора теплового потока, получим

$$m[(f + |\mathbf{v}|^2/2)] + [\sigma_{ik}v^i]n_k = 0, \quad (9)$$

где $f = u - Ts$ — плотность свободной энергии сплошной среды. Используя (6), запишем второй скачок в (9) следующим образом:

$$[\sigma_{ik}v^i]n_k = [\sigma_{ik}n_k]v^i|_- + [v^i]n_k\sigma_{ik}|_+. \quad (10)$$

Применяя формулу (7) к первому слагаемому в (10), имеем

$$[\sigma_{ik}v^i]n_k = -m[|\mathbf{v}|^2] + [v^i](n_k\sigma_{ik}|_+ + mv^i|_+).$$

Скачок скорости определяется из (8):

$$[v^i] = -m[F_k^i]S_k/|\mathbf{S}|^2. \quad (11)$$

Прямым вычислением можно убедиться, что

$$[v^i](n_k\sigma_{ik}|_+ + mv^i|_+) = -m\{[F_k^i]S_k n_l \sigma_{li} + m[F_k^i]S_k v^i\}/|\mathbf{S}|^2.$$

Тогда соотношение (9) записывается в виде

$$m[f] - m\{[|\mathbf{v}|^2]/2 + m[F_k^i]S_k v^i/|\mathbf{S}|^2 + [F_k^i]S_k n_l \sigma_{li}/|\mathbf{S}|^2\} = 0. \quad (12)$$

Поскольку

$$\begin{aligned} [|\mathbf{v}|^2]/2 &= [v^k]v^k|_+ - [v^k][v^k]/2, \\ m[F_k^i]S_k v^i/|\mathbf{S}|^2 &= -[v^k]v^k|_+ + mS_k[v^i]F_k^i|_-/|\mathbf{S}|^2, \end{aligned}$$

сумма первых двух слагаемых в фигурных скобках в (12) с учетом (11) равна

$$[|\mathbf{v}|^2]/2 + m[F_k^i]S_k v^i/|\mathbf{S}|^2 = -m^2[F_k^i]S_k F_m^i S_m/(2|\mathbf{S}|^4). \quad (13)$$

Сводя все вычисления вместе, окончательно получаем

$$m[f] - m[F_k^i]S_k n_l \sigma_{li}/|\mathbf{S}|^2 + m^3[F_k^i]S_k F_m^i S_m/(2|\mathbf{S}|^4) = 0. \quad (14)$$

Соотношение (14) — аналог классического условия равновесия фаз Гиббса [1], учитывающее динамику среды. Условие непрерывности нормальной компоненты эйлерова тензора химического потенциала в равновесии возникает, когда не учитывается последнее слагаемое в (14), что соответствует формальному переходу $m \rightarrow 0$. Действительно, пренебрегая последним слагаемым и используя определение величин, входящих в (14), получим

$$m\{[u - Ts - F_k^i F_k^j n_j n_l \sigma_{li}/(\rho F_k^i F_k^j n_i n_j)]\} = 0. \quad (15)$$

Поскольку $F_k^i F_k^j = g^{ij}$, (15) эквивалентно

$$m\{[u - Ts - g^{ij} n_j n_l \sigma_{li}/(\rho g^{ij} n_i n_j)]\} = 0. \quad (16)$$

Введем тензоры

$$\mu_{ik} = -\sigma_{ik}/\rho + \delta_{ik}(u - Ts), \quad M_i^j = g^{jk}\mu_{ik}/(g^{pq}n_p n_q). \quad (17)$$

Тензор μ_k^j совпадает с симметричным тензором химического потенциала Боуэна [5], тогда отсюда и из (16) следует непрерывность нормальной компоненты тензора M_i^j :

$$m[n_i M_i^j n_j] = 0. \quad (18)$$

Это соотношение показывает, что в равновесии условие непрерывности нормальной компоненты тензора химического потенциала возникает как требование обращения в нуль ведущего слагаемого в разложении по малому параметру m .

Учет динамики среды привел к появлению дополнительного вклада (пропорционального m^3) в энергетическом условии (14) на разрыве по сравнению с равновесной ситуацией. Это заставляет модифицировать определение тензора химического потенциала, предлагаемое в теории локального химического потенциала [4]. Поскольку это определение основано на использовании условия на разрыве (18), его формальное обобщение для разрыва (14) дает условие непрерывности нормальной компоненты следующего тензора X_i^j :

$$\begin{aligned} m[n_i X_i^j n_j] &= 0, & X_i^j &= g^{jk}x_{ik}/(g^{pq}n_p n_q), \\ x_{ik} &= -\sigma_{ik}/\rho + \delta_{ik}(u - Ts) + m^2 g^{ik}/(2\rho^2 g^{pq}n_p n_q). \end{aligned} \quad (19)$$

Далее покажем, как в рамках модели упругой сплошной среды можно ввести тензор химического потенциала.

2. Химический потенциал упругой среды. Объемная плотность энергии E_{el} упругой среды является функцией удельной энтропии s , компонент потока массы $j^k = \rho v^k$ и компонент метрического тензора g_{ij} , характеризующего деформацию среды. Запишем выражение для полного дифференциала энергии:

$$dE_{el} = \mu_j^i dg_{ij} + T d(\rho s) + v^k dj^k. \quad (20)$$

Здесь мы воспользовались тождеством Гиббса $T = \partial E_{el}/\partial \rho s$ и фактом, что производная от энергии по импульсу есть скорость движения. С другой стороны, энергия равна $E_{el} = |\mathbf{j}|^2/(2\rho) + \rho u$, где $u = u(s, g_{ij})$ — удельная внутренняя энергия, и

$$dE_{el} = \rho \frac{\partial u}{\partial g_{ij}} dg_{ij} + \rho T ds + d\rho \left(u - Ts - \frac{|\mathbf{v}|^2}{2} \right) + v^k dj^k. \quad (21)$$

Из закона сохранения массы $\rho = \rho_0 \sqrt{\det \|g_{ij}\|}$ следует $d\rho = \rho g^{ij} dg^{ij}/2$, где g^{ij} — компоненты обратного метрического тензора. Поскольку мы рассматриваем модель упругой сплошной среды, уравнение состояния дается соотношением [6]:

$$\rho \frac{\partial u}{\partial g_{ij}} = -\frac{1}{2} \sigma_{jk} g^{ki}.$$

Комбинируя его с (21), получаем

$$dE_{el} = (1/2)g^{ik}(-\sigma_{jk} + \rho\delta_{jk}(u - Ts - |\mathbf{v}|^2/2)) dg_{ij} + T d(\rho s) + v^k dj^k. \quad (22)$$

Сравнение (22) с (20) дает следующее выражение для μ_j^i :

$$\mu_j^i = g^{ik}\rho\mu_{jk}/2, \quad \mu_{jk} = (-\sigma_{jk}/\rho + \delta_{jk}(u - Ts - |\mathbf{v}|^2/2)). \quad (23)$$

Отсюда видно, что в равновесии, т. е. при $\mathbf{v} = 0$, формула (23) совпадает с (17). Поэтому тензор μ_{ik} в (23) является тензором химического потенциала, вводимым вне зависимости от наличия выделенной поверхности, а его анизотропия целиком определяется

анизотропией тензора напряжения. Если механическое состояние среды является изотропным и равновесным, т. е. $\sigma_{ik} = -\delta_{ik}p$ и $\mathbf{v} = 0$, тогда

$$\mu_{ik} = \delta_{ik}(u + p/\rho - Ts) = \delta_{ik}\psi.$$

Величина ψ определяет удельный термодинамический потенциал. Известно, что химический потенциал может быть истолкован с точностью до множителя, как удельный термодинамический потенциал. Следовательно, в равновесном механически изотропном состоянии все собственные числа тензора μ_{ik} равны и определяются скалярной величиной, которую принято называть химическим потенциалом.

Хотя в предельном случае механического равновесия тензоры химического потенциала, определенные соотношениями (17), (23), совпадают, но рассматривать (23) как обобщение определения тензора химического потенциала на случай динамики не совсем корректно, так как скачок нормальной компоненты (23) на фазовой поверхности не совпадает со скачком (19).

Возможный выход из данной ситуации состоит в том, чтобы рассмотреть упругий материал, в котором появляется новая фаза, как двухфазную сплошную среду. Формирование новой фазы представим как появление элементарного возбуждения с импульсом \mathbf{p} в первой фазе. Перейдем в систему отсчета K_0 , в которой скорость первой фазы равна нулю, а ее импульс равен \mathbf{p} . Значения энергии E в системе отсчета наблюдателя связаны с ее значениями в системе K_0 следующими известными из механики формулами преобразования:

$$E = |\mathbf{j}|^2/(2\rho) + j^k p^k/\rho + \rho u. \quad (24)$$

Энергия u рассматривается как функция метрического тензора g_{ij} , удельной энтропии s . Дальнейшие вычисления аналогичны тем, что были выполнены в начале этого раздела, поэтому мы их опускаем и получаем, что E удовлетворяет термодинамическому соотношению:

$$dE = (1/2)\rho g^{ik}(-\sigma_{jk}/\rho + \delta_{jk}(u - Ts - |\mathbf{v}|^2/2) - v^k p^k/\rho) dg_{ij} + T d(\rho s) + (v^k + p^k/\rho) dj^k.$$

Введем тензоры z_{ik} , Z_i^j , полагая

$$z_{ik} = -\sigma_{ik}/\rho + \delta_{ik}(u - Ts - |\mathbf{v}|^2/2 - v^s p^s/\rho), \quad Z_i^j = g^{jk} z_{ki}/(g^{pq} n_p n_q). \quad (25)$$

В условиях механического равновесия $\mathbf{v} = 0$ и $z_{ik} = x_{ik}$. Выберем компоненты p^k импульса \mathbf{p} в виде

$$p^i = m g^{ik} n_k / (g^{pq} n_p n_q).$$

Комбинирование (25) и (13) дает $[n_i Z_i^j n_j] = [n_i X_i^j n_j] = 0$. Таким образом, нормальная компонента тензора Z_i^j непрерывна, а z_{ik} является “кандидатом” в тензоры химического потенциала. Выше мы видели, что x_{ik} (см. (19)) также можно рассматривать как тензор химического потенциала. Но локальные значения z_{ik} и x_{ik} не совпадают в общем случае: совпадает только статический вклад.

Факт неоднозначного введения термодинамических потенциалов известен в научной литературе [6]. Оказывается, что он может быть полезным для корректировки уравнений состояния сплошной среды. В частности, такая корректировка в [6, § 31] позволяет изменить уравнение состояния нелинейной теории упругости так, чтобы оно стало строго выпуклым, не меняя гладких решений теории упругости, и привести систему законов сохранения к симметрическому гиперболическому виду.

В рассматриваемом нами случае образования новой фазы моделирование этого процесса следует выполнять в рамках формализма механики гетерогенных сред. Выписывание

одних только балансовых уравнений сохранения в самом общем виде не представляет особого интереса для механики смесей, так как конкретное применение этих уравнений связано с использованием определенных гипотез о взаимодействии фаз. Ниже будет показано, как выбранная нами гипотеза определяет структуру тензора химического потенциала, который возникает в теории.

3. Основные соотношения. Выпишем сначала балансовые уравнения сохранения для двухфазной сплошной среды. Для такой среды выполняется закон сохранения массы

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial j^k}{\partial x^k} = 0, \quad (26)$$

в котором поток массы равен сумме потоков масс, связанных с каждой из фаз: $j^k = \rho_1 v_1^k + \rho_2 v_2^k$. Коэффициенты ρ_1 и ρ_2 являются плотностями каждой из фаз, и их сумма равна плотности материала: $\rho = \rho_1 + \rho_2$.

Закон сохранения импульса представляется уравнением вида

$$\frac{\partial j^i}{\partial t} + \frac{\partial \Pi^{ik}}{\partial x^k} = 0, \quad (27)$$

в котором $\Pi^{ik} = \rho_1 v_1^i v_1^k + \rho_2 v_2^i v_2^k - \sigma^{ik}$ — тензор плотности потока импульса. Уравнение сохранения для энергии E и энтропии s запишем в дивергентном виде:

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial Q^k}{\partial x^k} = 0; \quad (28)$$

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} + \frac{\partial J^k}{\partial x^k} = D, \quad D \geq 0, \quad (29)$$

где Q^k и J^k — компоненты вектора потока энергии и вектора потока энтропии; D — диссипативная функция.

К сформулированным уравнениям необходимо добавить еще уравнение для скорости v_2^k второй фазы и величины, характеризующей деформации материала. Уравнение для скорости v_2^k представим в виде

$$\frac{\partial v_2^k}{\partial t} + v_2^i \frac{\partial v_2^k}{\partial x^i} = I^k. \quad (30)$$

В правой части (30) мы ввели источник для второй фазы. Ниже показано, что структура этого источника определяется требованием представления диссипативной функции в виде билинейной формы термодинамических сил и потоков.

В качестве характеристики деформации сплошной среды можно ввести тензор деформации g_{ij} . Если рассматривать каждую фазу в отдельности, то в рамках классической модели упругой среды он определяется через дисторсию p_i^α :

$$g_{ij} = p_i^\alpha p_j^\alpha, \quad p_i^\alpha = \frac{\partial \xi^\alpha}{\partial x^i}, \quad \frac{d\xi^\alpha}{dt} = \frac{\partial \xi^\alpha}{\partial t} + v^k \frac{\partial \xi^\alpha}{\partial x^k} = 0.$$

Отсюда следует уравнение для классической дисторсии в таком виде:

$$\frac{\partial p_i^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x^i} v^k p_k^\alpha = 0. \quad (31)$$

В общем случае для описания гетерогенной структуры среды следует учесть относительное движение фаз. Принятие во внимание этого факта для конкретных моделей связано с привлечением дополнительных гипотез о совместном деформировании и движении фаз. Возможный подход к этой проблеме указан, например, в [7]: предлагается ввести внешний

тензор скоростей деформации, характеризующий смещение частиц выделенного объема, и истинный тензор скорости деформации, учитывающий структуру составляющих смеси.

Идея вычисления характеристик деформации через поле скоростей может быть использована при формулировании уравнений переноса в двухфазной модели. Мы полагаем, что в качестве характеристики деформации двухфазной среды выбрана матрица дисторсий P_i^α , определяемая как решение дифференциального уравнения типа (31):

$$\frac{\partial P_i^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x^i} u^k P_k^\alpha = 0. \quad (32)$$

Здесь компоненты скорости u^k , вдоль которых переносится P_i^α , являются неизвестными. Из (32) сразу следует, что решение P_i^α порождается некоторым векторным полем η^α : $P_i^\alpha = \partial \eta^\alpha / \partial x^i$. Однако η^α нельзя отождествить с лагранжевой координатой какой-либо из фаз смеси, поскольку компоненты u^k подлежат определению. Ограничения, налагаемые на u^k , связаны с кинематической и термодинамической корректностями получаемых соотношений. Естественным кинематическим требованием является выполнение закона сохранения массы (26). В классической модели упругой среды проинтегрированная форма этого закона имеет вид $\rho = \rho_0 |\det \|P_i^\alpha\||$. Если продифференцировать это соотношение с использованием уравнения (32) и сравнить с (26), то получим, что компоненты u^k определяются через поток массы следующим образом:

$$u^k = j^k / \rho.$$

Следовательно, скорость \mathbf{u} совпадает со среднемассовой скоростью движения смеси. В общем случае \mathbf{u} может отличаться от среднемассовой скорости, но мы этот случай здесь не рассматриваем.

4. Диссипативная функция двухфазной среды. Перейдем в систему отсчета K_0 , в которой скорость v_2^k равна нулю. В этой системе отсчета среда совершает движение со скоростью $w^k = v_1^k - v_2^k$. Значения потока массы и энергии в системе отсчета наблюдателя связаны с их значениями в системе K_0 следующими известными из механики формулами преобразования:

$$j^k = \rho v_2^k + j_0^k, \quad j_0^k = \rho_1 w^k, \quad E = \rho |\mathbf{v}_2|^2 / 2 + j_0^k v_2^k + E_0. \quad (33)$$

Энергия E_0 рассматривается как функция дисторсий P_i^α , удельной энтропии s и j_0^k и удовлетворяет термодинамическому соотношению

$$dE_0 = \mu_i^\alpha dP_i^\alpha + T d(\rho s) + w^k dj_0^k, \quad (34)$$

которое записывается в виде

$$\frac{\partial E_0}{\partial t} = \mu_i^\alpha \frac{\partial P_i^\alpha}{\partial t} + T \frac{\partial \rho s}{\partial t} + w^k \frac{\partial j_0^k}{\partial t}.$$

Дальнейшие вычисления выполняем в следующем порядке. В уравнение сохранения энергии (28) подставляем E из (33), причем производная $\partial E_0 / \partial t$ выражается согласно соотношению (34), в котором исключим производную $\partial \rho s / \partial t$ с помощью (29). Тогда (28) редуцируется к виду

$$\mu_i^\alpha \frac{\partial P_i^\alpha}{\partial t} + T \left(D - \frac{\partial J^k}{\partial x^k} \right) + w^k \frac{\partial j_0^k}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho |\mathbf{v}_2|^2}{2} + j_0^k v_2^k \right) = - \frac{\partial Q^k}{\partial x^k}.$$

Отсюда находим

$$D = \frac{\partial}{\partial x^k} \left(J^k - \frac{Q^k}{T} \right) - \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x^k} \frac{\partial Q}{\partial x^k} - \frac{1}{T} \mu_i^\alpha \frac{\partial P_i^\alpha}{\partial t} - \frac{1}{T} w^k \frac{\partial j_0^k}{\partial t} - \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho |\mathbf{v}_2|^2}{2} + j_0^k v_2^k \right). \quad (35)$$

Рассмотрим два последних вклада в (35). Производные по времени от ρ исключаем с помощью (26), а производную от j_0^k выразим через производные от ρ, j^k согласно (33), (27). В результате получим

$$\begin{aligned} -\frac{1}{T} w^k \frac{\partial j_0^k}{\partial t} - \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho |\mathbf{v}_2|^2}{2} + j_0^k v_2^k \right) &= \frac{\partial}{\partial x^k} \frac{1}{T} \left(\frac{j^k |\mathbf{v}_2|^2}{2} + \rho_1 v_1^k v_1^i w^i \right) + \\ &+ \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x^k} \left(\frac{j^k |\mathbf{v}_2|^2}{2} + \rho_1 v_1^k v_1^i w^i \right) - \frac{1}{T} j^k \frac{\partial}{\partial x^k} \left(\frac{|\mathbf{v}_2|^2}{2} - v_1^i v_2^i \right) - \\ &- \frac{1}{T} \frac{\partial v_1^k}{\partial x^k} (\rho_1 v_1^k v_1^i + \rho_2 v_2^k v_2^i) - \frac{1}{T} v_1^k \frac{\partial \sigma_k^i}{\partial x^i} + \frac{\rho_2}{T} w^k \frac{\partial v_2^k}{\partial t}. \end{aligned}$$

Используя (32), вычислим свертку $\mu_i^\alpha \partial P_i^\alpha / \partial t$:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{T} \mu_i^\alpha \frac{\partial P_i^\alpha}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x^k} \left(\frac{1}{T} u^k \mu_i^\alpha P_i^\alpha \right) + \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x^k} u^k \mu_i^\alpha P_i^\alpha + \\ &+ \frac{1}{T} \frac{\partial u^k}{\partial x^i} (\mu_i^\alpha P_k^\alpha - \delta_{ik} \mu_s^\alpha P_s^\alpha) - \frac{1}{T} P_i^\alpha u^k \frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial x^k}. \end{aligned}$$

Выделим в тензоре напряжений давление p и девиаторный вклад, полагая $\sigma_k^i = \tau_k^i - \delta_{ik} p$. Тогда

$$\frac{v_1^k}{T} \frac{\partial \sigma_k^i}{\partial x^i} = \frac{\partial}{\partial x^i} \left(\frac{1}{T} v_1^k \tau_k^i \right) + \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x^i} v_1^k \tau_k^i - \frac{1}{T} \tau_k^i \frac{\partial v_1^k}{\partial x^i} - \frac{1}{T} v_1^k \frac{\partial p}{\partial x^k}.$$

Сводя полученные соотношения вместе, получим следующее выражение для диссипативной функции:

$$\begin{aligned} D &= \frac{\partial}{\partial x^k} \left(J^k + \frac{1}{T} \left(-Q^k + \frac{j^k |\mathbf{v}_2|^2}{2} + \rho_1 v_1^k v_1^i w^i + u^k \mu_i^\alpha P_i^\alpha - v_1^i \tau_k^i \right) \right) + \\ &+ \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x^k} \left(-Q^k + \frac{j^k |\mathbf{v}_2|^2}{2} + \rho_1 v_1^k v_1^i w^i + u^k \mu_i^\alpha P_i^\alpha - v_1^i \tau_k^i \right) + \\ &+ \frac{1}{T} v_1^k \frac{\partial p}{\partial x^k} - \frac{u^k}{T} P_i^\alpha \frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial x^k} + \frac{1}{T} \frac{\partial u^k}{\partial x^i} (\mu_i^\alpha P_k^\alpha - \delta_{ik} \mu_s^\alpha P_s^\alpha) - \\ &- \frac{1}{T} j^k \frac{\partial}{\partial x^k} \left(\frac{|\mathbf{v}_2|^2}{2} - v_1^i v_2^i \right) - \frac{1}{T} \frac{\partial v_1^k}{\partial x^k} (\rho_1 v_1^k v_1^i + \rho_2 v_2^k v_2^i) + \frac{\tau_k^i}{T} \frac{\partial v_1^k}{\partial x^i} + \frac{\rho_2}{T} w^k \frac{\partial v_2^k}{\partial t}. \end{aligned} \quad (36)$$

Введем p по формуле

$$E_0 + p = \mu_i^\alpha P_i^\alpha / 3 + \rho_1 |\mathbf{w}|^2 + T \rho s. \quad (37)$$

Дифференцируя (37) и используя (34), получим выражение для дифференциалов термодинамических параметров

$$dp = (1/3) P_i^\alpha d\mu_i^\alpha - (2/3) \mu_i^\alpha dP_i^\alpha + \rho s dT + j_0^k dw^k. \quad (38)$$

Это позволяет записать вклады из (36) следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} v_1^k \frac{\partial p}{\partial x^k} - \frac{u^k}{T} P_i^\alpha \frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial x^k} &= -\frac{\partial}{\partial x^k} \left(\frac{2}{3} \frac{v_1^k}{T} \mu_i^\alpha P_i^\alpha \right) + \frac{\partial v_1^k}{\partial x^k} \frac{2}{3T} \mu_i^\alpha P_i^\alpha - \\ &- \frac{2}{3T^2} \frac{\partial T}{\partial x^k} v_1^k \mu_i^\alpha P_i^\alpha + \frac{1}{T} (v_1^k - u^k) P_i^\alpha \frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial x^k} + \frac{1}{T} \rho s v_1^k \frac{\partial T}{\partial x^k} + j_0^i \frac{\partial w^i}{\partial x^k} v_1^k. \end{aligned} \quad (39)$$

Тогда диссипативная функция (36) равна

$$\begin{aligned}
D = & \frac{\partial}{\partial x^k} \left(J^k + \frac{1}{T} \left(-Q^k + \frac{j^k |\mathbf{v}_2|^2}{2} + \rho_1 v_1^k v_1^i w^i + u^k \mu_i^\alpha P_i^\alpha - \frac{2}{3} v_1^k \mu_i^\alpha P_i^\alpha - v_1^i \tau_k^i \right) \right) + \\
& + \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x^k} \left(-Q^k + \frac{j^k |\mathbf{v}_2|^2}{2} + \rho_1 v_1^k v_1^i w^i + u^k \mu_i^\alpha P_i^\alpha - \frac{2}{3} v_1^k \mu_i^\alpha P_i^\alpha - v_1^i \tau_k^i + \rho_s T v_1^k \right) + \\
& + \frac{1}{T} (v_1^k - u^k) P_i^\alpha \frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial x^k} + \frac{1}{T} \frac{\partial u^k}{\partial x^i} (\mu_i^\alpha P_k^\alpha - \delta_{ik} \mu_s^\alpha P_s^\alpha) + \frac{\tau_k^i}{T} \frac{\partial v_1^k}{\partial x^i} + \frac{2}{3T} \frac{\partial v_1^k}{\partial x^k} \mu_i^\alpha P_i^\alpha + \\
& + \frac{1}{T} j_0^i \frac{\partial w^i}{\partial x^k} v_1^k - \frac{1}{T} j^k \frac{\partial}{\partial x^k} \left(\frac{|\mathbf{v}_2|^2}{2} - v_1^i v_2^i \right) - \frac{1}{T} \frac{\partial v_1^k}{\partial x^k} (\rho_1 v_1^k v_1^i + \rho_2 v_2^k v_2^i) + \frac{\rho_2}{T} w^k \frac{\partial v_2^k}{\partial t}. \quad (40)
\end{aligned}$$

Проводя простые вычисления, получим

$$j_0^i \frac{\partial w^i}{\partial x^k} v_1^k - j^k \frac{\partial}{\partial x^k} \left(\frac{|\mathbf{v}_2|^2}{2} - v_1^i v_2^i \right) - \frac{\partial v_1^k}{\partial x^k} (\rho_1 v_1^k v_1^i + \rho_2 v_2^k v_2^i) = \rho_2 v_2^k w^i \frac{\partial v_2^i}{\partial x^k}.$$

Это слагаемое группируется с последним вкладом в формуле (40) в выражение

$$\frac{\rho_2}{T} w^k \left(\frac{\partial v_2^k}{\partial t} + v_2^i \frac{\partial v_2^k}{\partial x^i} \right).$$

В соответствии со стандартной схемой неравновесной термодинамики диссипативная функция должна быть представлена в виде билинейной формы термодинамических сил и потоков [8]. Чтобы этого добиться, представим источник в (30) следующим образом:

$$I^k = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \Gamma_q^k}{\partial x^q} - \frac{P_i^\alpha}{\rho} \frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial x^k},$$

где функции Γ_q^k подлежат определению. Поскольку $(v_1^k - u^k) = w^k \rho_2 / \rho$,

$$\begin{aligned}
\frac{w^k \rho_2}{T} \left(\frac{\partial v_2^k}{\partial t} + v_2^i \frac{\partial v_2^k}{\partial x^i} \right) + \frac{v_1^k - u^k}{T} P_i^\alpha \frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial x^k} &= \frac{w^k \rho_2}{T \rho} \frac{\partial \Gamma_q^k}{\partial x^q} = \\
&= \frac{\partial}{\partial x^i} \left(\frac{w^k \rho_2}{T \rho} \Gamma_q^k \right) + \frac{\rho_2}{\rho T^2} \frac{\partial T}{\partial x^q} \Gamma_q^k w^k - \frac{\Gamma_q^k}{T} \frac{\partial}{\partial x^q} \left(\frac{w^k \rho_2}{\rho} \right).
\end{aligned}$$

Выберем поток J^k в виде

$$J^k = \frac{1}{T} \left(Q^k - \frac{j^k |\mathbf{v}_2|^2}{2} - \rho_1 v_1^k v_1^i w^i - u^k \mu_i^\alpha P_i^\alpha + \frac{2}{3} v_1^k \mu_i^\alpha P_i^\alpha + v_1^i \tau_k^i - \frac{\rho_2}{\rho} \Gamma_q^k w^q \right).$$

В приближении линейных связей полагаем

$$J^k - \rho_s v_1^k = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x^k}, \quad \lambda \geq 0.$$

В результате соотношение (40) записывается в виде

$$\begin{aligned}
D = & \frac{\lambda}{T} \frac{\partial T}{\partial x^k} \frac{\partial T}{\partial x^k} + \frac{1}{T} \frac{\partial v_1^k}{\partial x_i} \left(\mu_i^\alpha P_k^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ik} \mu_s^\alpha P_s^\alpha + \tau_{ik} \right) + \\
& + \frac{1}{T} (\mu_i^\alpha P_k^\alpha - \delta_{ik} \mu_s^\alpha P_s^\alpha - \Gamma_i^k) \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\rho_2 w^k}{\rho} \right).
\end{aligned}$$

В такой форме диссипативная функция представлена в виде билинейной формы термодинамических сил и потоков: $D(X) = X^i Y_i$, $\partial D / \partial X^i = Y^i$.

5. Химический потенциал двухфазной бездиссипативной среды. Дальнейшая конкретизация полученных соотношений связана с выбором энергии E_0 и диссипативной функции D . Пусть задана E_0 , а диссипативная функция равна нулю. Это дает следующие соотношения:

$$\tau_{ik} = -\mu_i^\alpha P_k^\alpha + (1/3)\delta_{ik}\mu_s^\alpha P_s^\alpha, \quad \Gamma_i^k = \mu_i^\alpha P_k^\alpha - \delta_{ik}\mu_s^\alpha P_s^\alpha.$$

Свертка $\mu_s^\alpha P_s^\alpha$ вычисляется в соответствии с (37), тогда

$$\mu_i^\alpha P_k^\alpha = -\sigma_{ik} + \delta_{ik}(E_0 - \rho T s - \rho_1 |\mathbf{w}|^2). \quad (41)$$

Введем тензор химического потенциала μ_j^i двухфазной бездиссипативной среды через μ_i^α . С этой целью потребуем выполнения равенства $\mu_j^i dG_{ij} = \mu_i^\alpha dP_i^\alpha$, где $G_{ij} = P_i^\alpha P_j^\alpha$, что эквивалентно переходу от кинематического набора переменных P_i^α к g_{ij} в энергии E_0 (34). Это дает $\mu_j^\alpha = 2\mu_j^i P_i^\alpha$.

Введем матрицу Q_α^s , обратную к P_i^α : $P_i^\alpha Q_\alpha^s = \delta_i^s$, тогда из (41) находим

$$\mu_i^\alpha = Q_\alpha^k (-\sigma_{ik} + \delta_{ik}(E_0 - \rho T s - \rho_1 |\mathbf{w}|^2))$$

и тензор химического потенциала μ_j^i двухфазной среды

$$\mu_j^i = (1/2)G^{ik} (-\sigma_{jk} + \delta_{jk}(E_0 - \rho T s - \rho_1 |\mathbf{w}|^2)).$$

Анизотропия тензора μ_j^i определяется анизотропией тензора напряжений, но для двухфазной среды существенную роль играет относительное движение фаз.

В частном случае E_0 зависит от тензора g_{ij} через его детерминант g , что соответствует двухфазной жидкости. Проводя вычисления, несложно убедиться, что μ_j^i имеет следующую структуру: $\mu_j^i = \rho \mu g^{ij}/2$, где μ — некоторая скалярная функция. Тогда термодинамические соотношения (34), (38) редуцируются к виду

$$dE_0 = \mu d\rho + T d(\rho s) + w^k dj_0^k, \quad dp = \rho d\mu + \rho s dT + j_0^k dw^k.$$

Эти формулы для термодинамических величин совпадают, в частности, с соответствующими формулами для модели сверхтекучего гелия [9], а функция μ имеет смысл химического потенциала, который определяет источник (30) для второй фазы: $I^k = -\partial\mu/\partial x^k$.

Заключение. В работе дано обобщение схемы классического формализма неравновесной термодинамики с целью построения двухфазных моделей деформируемого твердого тела. Это позволяет предложить термодинамически корректное определение тензора химического потенциала. Конкретный выбор модели определяется заданием взаимодействия между фазами и диссипативной функции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
2. Гринфельд М. А. Методы механики сплошных сред в теории фазовых превращений. М.: Наука, 1990.
3. Русанов А. И. Термодинамические основы механохимии // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 3. С. 353–382.
4. Кондауров В. И. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса для фазовых переходов первого рода в термоупругом материале // Прикл. математика и механика. 2004. Т. 68, № 1. С. 73–90.
5. Bowen R. M. Toward a thermodynamics and mechanics of mixtures // Arch. Rat. Mech. Anal. 1967. V. 24, N 5. P. 370–403.

6. Годунов С. К., Роменский Е. И. Элементы механики сплошной среды. Новосибирск: Научная книга, 1998.
7. Нигматулин Р. И. Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978.
8. Пригожин И., Кодепуди Д. Современная термодинамика. М.: Мир, 2002.
9. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986.

Поступила в редакцию 7/VI 2004 г.
