

Л. К. Антановский

## СИММЕТРИЗАЦИЯ УРАВНЕНИЙ ДИНАМИКИ КАПИЛЛЯРНОЙ ЖИДКОСТИ

Описывается модель движения неизотермической капиллярной жидкости в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) слабой концентрации. На основе фундаментальных принципов термодинамики получена симметричная форма записи уравнений в интенсивных переменных температура — химпотенциал.

С механической точки зрения капиллярные силы являются внутренними и их определение — задача реологии многофазной среды. Главное отличие такой сплошной среды от классических жидкостей связано с анизотропией тензора напряжений в слое смешения фаз (не выполняется закон Паскаля). Толщина слоя смешения равна нескольким межмолекулярным расстояниям и практически постоянна в процессе движения жидкости. Поэтому естественно этот слой моделировать межфазной поверхностью  $\Gamma$  с распределенными избыточными термодинамическими величинами  $\varepsilon$  (внутренняя энергия),  $\eta$  (энтропия),  $\gamma$  (концентрация молекул ПАВ), считая ее открытой термодинамической системой, контактирующей с объемными фазами — резервуаром тепла и частиц ПАВ. Данный подход Гиббса позволяет обойти сложный вопрос о структуре и толщине слоя смешения фаз и применить эффективные методы термодинамики [1].

Постулируемый принцип локального термодинамического равновесия приводит к условию непрерывности интенсивных параметров  $\theta$  (абсолютная температура),  $\zeta$  (химический потенциал ПАВ), являющихся характеристиками резервуара. Он дает возможность перенести соотношения равновесной термодинамики или термостатики на нестационарные процессы динамики межфазной границы. При этом очень важен принцип минимума производства энтропии, использование которого необходимо для построения правильной связи потоков тепла  $q$  и молекул ПАВ  $j$  с градиентами  $\theta$  и  $\zeta$  [2].

**1. Термодинамика межфазной границы.** Рассмотрим замкнутую термодинамическую систему, состоящую из двух фаз, разделенных однородной межфазной поверхностью площади  $A$ . Пусть  $E$  — полная энергия системы,  $N$  — число молекул ПАВ,  $S(E, N)$  — энтропия объемных фаз,  $A\eta(\varepsilon, \gamma)$  — избыточная энтропия поверхности. По принципу максимума суммарной энтропии  $S(E - A\varepsilon, N - A\gamma) + A\eta(\varepsilon, \gamma) \rightarrow \max$  в приближении  $A\varepsilon \ll E$ ,  $A\gamma \ll N$  (резервуар много больше контактирующей системы) получим  $\eta(\varepsilon, \gamma) = \varepsilon/\theta + \gamma\zeta/\theta \rightarrow \max$  ( $1/\theta = \partial S(E, N)/\partial E$ ,  $\zeta/\theta = -\partial S(E, N)/\partial N$  — характеристики резервуара).

Для нахождения равновесных значений  $\varepsilon$  и  $\gamma$  удобно ввести функцию

$$(1.1) \quad \sigma(\theta, \zeta) = \min_{\varepsilon, \gamma} \{\varepsilon - \theta\eta(\varepsilon, \gamma) - \zeta\gamma\}.$$

Так как  $\theta$  положительна (следствие неограниченности сверху спектра энергии), то минимум достигается при тех значениях  $\varepsilon$  и  $\gamma$ , где максимальна суммарная энтропия. По свойству преобразований Лежандра для вогнутой функции  $\eta(\varepsilon, \gamma)$  справедливо равенство

$$\eta(\varepsilon, \gamma) = \min_{\theta, \zeta} \{[\varepsilon - \sigma(\theta, \zeta) - \zeta\gamma]/\theta\},$$

а из (1.1) вытекают формулы для равновесных значений

$$(1.2) \quad \eta = -\sigma_\theta, \quad \gamma = -\sigma_\zeta, \quad \varepsilon = \sigma - \theta\sigma_\theta - \zeta\sigma_\zeta.$$

Очевидно, что функция  $\sigma(\theta, \zeta)$ , как нижняя грань линейных, вогнута, поэтому матрица ее вторых производных отрицательно определена, т. е.

$$(1.3) \quad \sigma_{\theta\theta} < 0, \quad \sigma_{\zeta\zeta} < 0, \quad \sigma_{\theta\theta}\sigma_{\zeta\zeta} > (\sigma_{\theta\zeta})^2.$$

Для объемных несжимаемых жидких фаз задание удельной энтропии  $s(e, c)$  как вогнутой функции своих аргументов  $e$  (удельная внутренняя энергия) и  $c$  (удельная концентрация ПАВ) способствует введению тер-

модинамического потенциала Гиббса

$$f(\theta, \zeta) = \min_{e, c} \{e - \theta s(e, c) - \zeta c\}.$$

По аналогии с (1.2), (1.3) имеем

$$(1.4) \quad s = -f_\theta, c = -f_\zeta, e = f - \theta f_\theta - \zeta f_\zeta;$$

$$(1.5) \quad f_{\theta\theta} < 0, f_{\zeta\zeta} < 0, f_{\theta\theta} f_{\zeta\zeta} > (f_{\theta\zeta})^2.$$

Другими словами, величина  $\sigma(\theta, \zeta)$  равна избыточной поверхностной плотности термодинамического потенциала.

Рассмотрим теперь равновесный процесс изменения площади  $A$  межфазной границы, тогда учет условия  $d\varepsilon - \theta d\eta - \zeta d\gamma = 0$  в точке минимума приводит к основному термодинамическому тождеству

$$\sigma dA = (\varepsilon - \theta\eta - \zeta\gamma)dA = d(A\varepsilon) - \theta d(A\eta) - \zeta d(A\gamma).$$

Следовательно, функция  $\sigma(\theta, \zeta)$  совпадает с коэффициентом поверхностного натяжения и напряженное состояние  $\Gamma$  описывается поверхностным тензором  $\sigma G_\Gamma$  ( $G_\Gamma = G - \mathbf{n} \otimes \mathbf{n}$  — метрический тензор поверхности  $\Gamma$ ,  $G$  — метрический тензор пространства,  $\mathbf{n}$  — нормаль  $\Gamma$ ,  $\otimes$  — символ тензорного произведения).

Условие  $\sigma > 0$  необходимо для устойчивости межфазной границы, которая может быть только растянутой. В противном случае контактирующие жидкости будут взаимно растворяться. Избыточные величины  $\eta, \gamma, \varepsilon$  не обязаны быть положительными (в класс ПАВ также включаются инертные вещества, стремящиеся покинуть область смешения фаз), поэтому знаки  $\sigma_\theta, \sigma_\zeta$  могут быть любыми. Условия (1.3) более фундаментальны, так как они основаны на принципе максимума энтропии. На первый взгляд неравенство  $\sigma_{\theta\theta} < 0$  противоречит аномальному термокапиллярному эффекту, связанному с экспериментальным обнаружением минимума  $\sigma(\theta)$  на границе раздела водных растворов некоторых спиртов и воздуха [3]. На самом деле никакого противоречия здесь нет, поскольку термодинамическое состояние растворов одной температурой не определяется: необходимо вводить химпотенциал спирта. В экспериментах фактически измерялась сложная зависимость  $\sigma(\theta, \zeta(\theta))$ , имеющая минимум, если с увеличением  $\theta$  уменьшается  $\zeta$ , определяя интенсивный процесс ухода молекул ПАВ из слоя смешения в объем с соответствующим возрастанием  $\sigma$ .

**2. Уравнения движения.** Предположим, что температура и слабая концентрация молекул ПАВ не влияют на динамические характеристики растворителя, т. е. плотность  $\rho$  и вязкость  $\mu$  кусочно постоянны с поверхностью разрыва  $\Gamma$ . Запишем классические законы сохранения импульса, массы, энергии и числа молекул ПАВ в диффузионном приближении

$$(2.1) \quad \rho \dot{\mathbf{v}} = \rho \mathbf{g} - \nabla p + \mu \Delta \mathbf{v}, \operatorname{div} \mathbf{v} = 0;$$

$$(2.2) \quad \rho \dot{e} = 2\mu D : D - \operatorname{div} \mathbf{q}, \rho \dot{c} = -\operatorname{div} \mathbf{j}.$$

Здесь  $\mathbf{v}$  — скорость;  $p$  — давление;  $D$  — тензор скоростей деформаций;  $\mathbf{g}$  — массовая плотность внешних сил; точкой сверху обозначается полная производная по времени. Введем тензор давлений  $P = pG - 2\mu D$ , тогда законы сохранения импульса, энергии и числа молекул ПАВ на  $\Gamma$  примут вид

$$(2.3) \quad [P \cdot \mathbf{n}] = \operatorname{div}_\Gamma (\sigma G_\Gamma);$$

$$(2.4) \quad \dot{\varepsilon} + \varepsilon \operatorname{div}_\Gamma \mathbf{v} = \sigma \operatorname{div}_\Gamma \mathbf{v} - [\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}], \dot{\gamma} + \gamma \operatorname{div}_\Gamma \mathbf{v} = -[\mathbf{j} \cdot \mathbf{n}].$$

Квадратными скобками обозначается операция вычисления скачка

$$[f](\mathbf{x}) = \lim_{z \rightarrow 0} \operatorname{sgn} z \{f(\mathbf{x} + z\mathbf{n}) - f(\mathbf{x} - z\mathbf{n})\},$$

$\nabla_{\Gamma} = G_{\Gamma} \cdot \nabla$  — поверхностный градиент. Динамическое условие (2.3) в равновесии превращается в закон Лапласа  $[p] = \sigma k$  ( $k = -\text{div}_{\Gamma} \mathbf{n}$  — сумма главных кривизин  $\Gamma$ ). При  $\mathbf{v} = 0$  и  $\sigma = \text{const}$  это следует из цепочки равенств

$$\text{div}_{\Gamma} G_{\Gamma} = \text{div}_{\Gamma} (G - \mathbf{n} \otimes \mathbf{n}) = -\mathbf{n} \text{div}_{\Gamma} \mathbf{n} - \mathbf{n} \cdot \nabla_{\Gamma} \mathbf{n} = k\mathbf{n},$$

ибо тензор  $\nabla_{\Gamma} \mathbf{n}$  не имеет нормальных компонент.

Предположим, что фазовые переходы отсутствуют ( $\Gamma$  — лагранжева поверхность), и постулируем принцип локального термодинамического равновесия, тогда

$$(2.5) \quad \dot{\mathbf{x}} = \mathbf{v}, [\mathbf{v}] = 0, [\theta] = 0, [\zeta] = 0 \text{ на } \Gamma.$$

Для описания процессов переноса примем принцип Онсагера (частный вариант принципа минимума производства энтропии), т. е. положим [2]

$$(2.6) \quad \mathbf{q} = L_{11} \nabla(1/\theta) + L_{12} \nabla(-\zeta/\theta), \mathbf{j} = L_{21} \nabla(1/\theta) + L_{22} \nabla(-\zeta/\theta),$$

матрица кинетических коэффициентов  $(L_{ij})$  симметрична и положительно определена.

Для простоты в (2.4) не учитываются процессы переноса вдоль  $\Gamma$ : избыточные коэффициенты теплопроводности и диффузии отсутствуют. Эти величины крайне малы и не поддаются надежному экспериментальному определению. По-видимому, только процесс диффузии нерастворимых ПАВ вдоль  $\Gamma$  может оказать заметное влияние на движение, что можно учесть добавлением в правую часть последнего уравнения (2.4) члена  $-\text{div}_{\Gamma} \mathbf{j}_{\Gamma}$ ,  $\mathbf{j}_{\Gamma} = -L_{\Gamma} \nabla_{\Gamma}(\zeta/\theta)$ . Во всех остальных случаях эффект поверхностной диффузии объясняется диффузией в объеме и не требует внесения в модель дополнительных трудноизмеряемых величин в рамках принципа локального термодинамического равновесия.

**3. Переход к интенсивным переменным.** Из законов сохранения (2.2), (2.4) следуют уравнения производства энтропии в объеме  $\rho \dot{s} = \Phi - \text{div} \mathbf{h}$  и на поверхности  $\dot{\eta} + \eta \text{div}_{\Gamma} \mathbf{v} = -[\mathbf{h} \cdot \mathbf{n}]$ , где  $\Phi = 2\mu D : D/\theta + \mathbf{q} \cdot \nabla(1/\theta) + \mathbf{j} \cdot \nabla(-\zeta/\theta)$  — диссипативная функция;  $\mathbf{h} = (\mathbf{q} - \zeta \mathbf{j})/\theta$  — вектор потока энтропии. Из (2.6) следуют представления

$$(3.1) \quad -\mathbf{h} = K_{11} \nabla \theta + K_{12} \nabla \zeta, -\mathbf{j} = K_{21} \nabla \theta + K_{22} \nabla \zeta,$$

$K_{11} = (L_{11} - 2\zeta L_{12} + \zeta^2 L_{22})/\theta^3$ ,  $K_{12} = K_{21} = (L_{12} - \zeta L_{22})/\theta^2$ ,  $K_{22} = L_{22}/\theta$ , т. е. матрица  $(K_{ij})$  симметрична и положительно определена. Теперь законы сохранения энергии и числа молекул ПАВ с учетом (1.2), (1.4) записываются как

$$(3.2) \quad \rho(-f_{\theta}) \cdot = \Phi - \text{div} \mathbf{h}, \rho(-f_{\zeta}) \cdot = -\text{div} \mathbf{j};$$

$$(3.3) \quad (\sigma_{\theta}) \cdot + \sigma_{\theta} \text{div}_{\Gamma} \mathbf{v} = [\mathbf{h} \cdot \mathbf{n}], (\sigma_{\zeta}) \cdot + \sigma_{\zeta} \text{div}_{\Gamma} \mathbf{v} = [\mathbf{j} \cdot \mathbf{n}].$$

Таким образом, ввиду (1.3), (1.5) система уравнений (3.1)—(3.3) в переменных  $(\theta, \zeta)$  имеет симметричную диссипативную структуру.

Аналогичную конструкцию можно предложить при моделировании фазовых переходов и, в частности, симметризовать термодиффузионную задачу Стефана. Здесь необходимо допустить участок линейного изменения  $s(e, c)$ , который при преобразовании Лежандра будет соответствовать линии угловых точек графика функции  $f(\theta, \zeta)$ , что приведет к разрыву экстенсивных термодинамических переменных  $s, c$  и  $e$ , представляемых формулами (1.4). Эта линия на плоскости  $(\theta, \zeta)$  определяет зависимость температуры фазового перехода от химического потенциала  $\zeta$ , а не от концентрации примеси.

Уравнения равновесной газовой динамики и теории упругости на основе второго начала термодинамики симметризованы в [4]. Связь симметризации уравнений термомеханики сплошных сред с принципами минимума термодинамического потенциала и производства энтропии отмечена в [5], где вместо  $(\theta, \zeta)$  использовались переменные  $(1/\theta, -\zeta/\theta)$ . Заме-

тим, что требование выпуклости термодинамических функций и потенциалов рассеяния очень важно и, по-видимому, необходимо для построения корректных математических моделей механики сплошной среды.

4. **Примеры.** Модель движения капиллярной жидкости (2.1), (2.3), (2.5), (3.1)—(3.3) требует задания матрицы коэффициентов переноса ( $K_{ij}$ ) и двух вогнутых функций  $f(\theta, \zeta)$ ,  $\sigma(\theta, \zeta)$ . Сравнивая (2.6), (3.1) с законами Фурье  $\mathbf{q} = -\kappa \nabla \theta$  и Фика  $\mathbf{j} = -\lambda \nabla \zeta$  ( $\kappa, \lambda$  — коэффициенты теплопроводности и диффузии), получим

$$K_{11} = (\kappa + \alpha \zeta)/\theta, K_{12} = K_{21} = -\alpha, K_{22} = \lambda.$$

В качестве  $f$  и  $\sigma$  можно использовать функции

$$(4.1) \quad \begin{aligned} f(\theta, \zeta) &= -\theta \{a \log (\theta/\theta_0) + c_0 \exp (\zeta/\theta)\}, \\ \sigma(\theta, \zeta) &= \sigma_0(\theta) - \gamma_\infty \theta \log \{1 + \exp (\zeta/\theta)\}, \end{aligned}$$

где положительные величины  $a$  (удельная теплоемкость),  $\theta_0$ ,  $c_0$  зависят от фазы растворителя,  $\sigma_0(\theta)$  — коэффициент поверхностного натяжения чистой межфазной границы,  $\gamma_\infty$  — предельная концентрация ПАВ на  $\Gamma$ . Равенства (1.2), (1.4) приводят к выражениям

$$s = a \{ \log (\theta/\theta_0) + 1 \} + c_0 (1 - \zeta/\theta) \exp (\zeta/\theta), \quad c = c_0 \exp (\zeta/\theta),$$

$$e = a\theta, \quad \eta = -\sigma'_0(\theta) - \gamma_\infty \{ (\zeta/\theta) \exp (\zeta/\theta) / [1 + \exp (\zeta/\theta)] - \log [1 + \exp (\zeta/\theta)] \}, \quad \gamma = \gamma_\infty \exp (\zeta/\theta) / [1 + \exp (\zeta/\theta)], \quad \varepsilon = \sigma_0(\theta) - \theta \sigma'_0(\theta),$$

и из условий (2.5) вытекает адсорбционная формула Ленгмюра

$$\gamma = \gamma_\infty c / (c_0 + c), \quad [c/c_0] = 0 \text{ на } \Gamma.$$

Соотношения (4.1) соответствуют выражениям удельной и поверхностной энтропии

$$\begin{aligned} s(e, c) &= a \{ \log (e/a\theta_0) + 1 \} + c \{ 1 - \log (c/c_0) \}, \\ \eta(e, \gamma) &= \eta_0(e) + \gamma_\infty \log \{ \gamma_\infty / (\gamma_\infty - \gamma) \} - \gamma \log \{ \gamma / (\gamma_\infty - \gamma) \}, \end{aligned}$$

т. е. переходят друг в друга при преобразовании Лежандра.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. — М.: Наука, 1982.
2. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. — М.: Мир, 1974.
3. Legros J. C., Limbourg-Fontaine M. C., Petre G. Influence of a surface tension minimum as a function of temperature on the Marangoni convection // Acta Astronaut. — 1984. — V. 11, N 2.
4. Годунов С. К. Элементы механики сплошной среды. — М.: Наука, 1978.
5. Антановский Л. К. Влияние капиллярных сил на нестационарное движение капли в однородной жидкости // Гидромеханика и тепломассообмен в невесомости. — Новосибирск: ИГ СО АН СССР, 1988.

г. Новосибирск

Поступила 9/VIII 1989 г.