

УДК 532.594:532.613.4

© 2002 г. О.Ю. ДИНАРИЕВ

ТЕЧЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ В ОСЕСИММЕТРИЧНОМ КАПИЛЛЯРЕ ПРИ НАЛИЧИИ ПОДВИЖНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ФАЗЫ

В рамках метода функционала плотности исследуется гидродинамика многокомпонентной смеси при наличии подвижной поверхностной фазы. Сформулирована взаимосвязанная система уравнений трех- и двумерной гидродинамики для изотермических течений в объеме и на поверхности. Для течения в тонком осесимметричном капилляре найден вид главного члена асимптотики решения при разложении по степеням отношения характерного радиуса капилляра к его длине. Для случая медленного течения получено решение в квадратурах.

Ключевые слова: многокомпонентная смесь, капилляр, подвижная поверхностная фаза, функционал плотности.

Один из подходов в гидродинамике многокомпонентных многофазных смесей связан с методом функционала плотности, когда в выражение для свободной энергии смеси добавляются слагаемые, квадратичные относительно градиентов плотностей компонентов. При этом получается последовательное описание изотермических течений смесей с учетом фазовых переходов, структуры межфазных границ и поверхностных слоев [1]. Теории, основанные на функционалах, содержащих квадрат градиента плотности в однокомпонентном случае или квадрат градиента концентрации в двухкомпонентном случае, рассматривались ранее в [2–4]. Для неизотермического случая метод может быть обобщен посредством введения функционала энтропии [5]. В [6] метод функционала плотности применялся к расчету поправок к решению Пуазейля для течения в капилляре с поверхностно-активными стенками.

Однако по своей сути идея представления свободной энергии в виде интеграла по объему с учетом квадратов градиентов плотностей компонентов не охватывает случаи существования поверхностных фаз. Для описания поверхностных фаз необходимо вводить дополнительные параметры, определенные не в объеме, а на соответствующей поверхности. Кроме того, массоперенос на поверхности должен описываться не трехмерными, а двумерными уравнениями. Подобные задачи возникают, например, при описании течений газожидкостных смесей в пористых средах, когда в случаях малой насыщенности по жидкости может реализоваться режим "пленочной фильтрации".

В [7] метод функционала плотности распространен на неизотермический случай, когда кроме объемных фаз в многокомпонентной смеси могут существовать и подвижные поверхностные фазы. В частности, были сформулированы двумерные уравнения гидродинамики для многокомпонентной смеси на поверхности. В настоящей работе на основе этого подхода исследуется изотермическое течение в осесимметричном капилляре с переменным сечением, когда на стенках капилляра имеется подвижная поверхностная фаза.

Сформулирована взаимосвязанная система уравнений трех- и двумерной гидродинамики для изотермических течений многокомпонентной смеси. Для течения в тонком осесимметричном капилляре найден вид главного члена асимптотики решения при

разложении по степеням отношения характерного радиуса капилляра к его длине. Для случая медленного течения получено решение в квадратурах.

1. Уравнения изотермической гидродинамики могут быть в принципе получены редукцией уравнений неизотермической гидродинамики, выведенных ранее с использованием концепции функционала энтропии [7]. Однако в методических целях здесь приводится краткий вывод гидродинамических уравнений для изотермических течений, независимый от результатов [7] и основанный на концепции функционала свободной энергии.

Рассматривается течение M -компонентной смеси в ограниченной области D . Предполагается, что граница области течения ∂D является замкнутой гладкой поверхностью и соответствует границе окружающей твердой фазы. Кроме того, на поверхности ∂D предполагается наличие подвижной поверхностной фазы. Поскольку изучаются только изотермические явления, зависимость всех величин от температуры будет опускаться.

Латинские индексы a, b, c пробегает значения 1, 2, 3, соответствуя декартовым координатам x^a . Греческие индексы $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ пробегает значения 1, 2, соответствуя криволинейным координатам y^α на поверхности ∂D . Латинские индексы i, j, k пробегает значения 1, ..., M , соответствуя номерам компонентов. По повторяющимся индексам проводится суммирование, если не оговорено противное.

По уравнениям $x^a = x^a(y^\alpha)$, задающим поверхность ∂D , можно определить базис в касательной плотности $e_\alpha^a = \partial x^a / \partial y^\alpha$. Пусть l^a – внутренняя нормаль к поверхности ∂D . Тогда $g_{\alpha\beta} = e_\alpha^a e_\beta^a$ и $b_{\alpha\beta} = e_\alpha^a \partial_\beta l^a$ – первая и вторая фундаментальные формы этой поверхности [8]. С помощью метрики $g_{\alpha\beta}$ можно обычным образом поднимать и опускать греческие индексы. Символ ∇_α будет обозначать ковариантную производную, соответствующую метрике $g_{\alpha\beta}$.

Мольные плотности компонентов смеси в объеме и в поверхностной фазе обозначим n_{vi} и n_{si} соответственно. Свободная энергия системы принимается в виде функционала плотности

$$F = \int_D \left(\frac{1}{2} v_{vij} \partial_a n_{vi} \partial_a n_{vj} + f_v \right) dV + \int_{\partial D} \left(\frac{1}{2} v_{sij} g^{\alpha\beta} \partial_\alpha n_{si} \partial_\beta n_{sj} + f_s \right) dA \quad (1.1)$$

Здесь v_{vij}, v_{sij} – симметричные положительные матрицы, которые для простоты принимаются постоянными, f_v – плотность свободной энергии для однородного состояния смеси в объеме, f_s – плотность свободной энергии для однородного состояния смеси на поверхности, $dV = dx^1 dx^2 dx^3$ – элемент объема, $dA = (\det(g_{\alpha\beta}))^{1/2} dy^1 dy^2$ – элемент поверхности.

Термодинамически равновесные состояния системы являются критическими точками функционала (1.1) при заданном числе молекул для компонентов смеси

$$N_i = \int_D n_{vi} dV + \int_{\partial D} n_{si} dA \quad (1.2)$$

В частности, термодинамически устойчивые в малом состояния системы являются точками локального минимума функционала (1.1) при заданных величинах (1.2).

Таким образом, равновесные состояния удовлетворяют вариационному принципу с множителями Лагранжа λ_i

$$0 = \delta F - \lambda_i \delta N_i = \int_D (\Phi_{vi} - \lambda_i) \delta n_{vi} dV + \int_{\partial D} ((\Phi_{si} - \lambda_i) \delta n_{si} - v_{vij} \Psi_i \delta n_{vj}) dA$$

$$\Phi_{vi} = \frac{\partial f_v}{\partial n_{vi}} - v_{vij} \partial_a \partial_a n_{vj}$$

$$\Phi_{si} = \frac{\partial f_s}{\partial n_{si}} - v_{sij} g^{\alpha\beta} \nabla_\alpha \nabla_\beta n_{sj}$$

$$\Psi_i = l^a \partial_a n_{vi}$$

Отсюда для определения равновесных состояний получается система эллиптических уравнений в объеме и на поверхности

$$\Phi_{vi} - \lambda_i = 0 \quad (1.3)$$

$$\Phi_{si} - \lambda_i = 0 \quad (1.4)$$

а также граничные условия

$$\Psi_i = 0 \quad (1.5)$$

Множители Лагранжа λ_i , фигурирующие в уравнениях (1.3), (1.4), должны определяться с учетом условий (1.2).

При описании изотермических течений смеси принимаются локальные законы сохранения компонентов и импульса в объеме

$$\partial_t n_{vi} + \partial_a I_{vi}^a = 0 \quad (1.6)$$

$$\partial_t (\rho_v v_v^a) + \partial_b \Pi_v^{ab} = 0 \quad (1.7)$$

и локальные законы сохранения компонентов и импульса на поверхности

$$\partial_t n_{si} + \nabla_\alpha I_{si}^\alpha + l^a I_{vi}^a = 0 \quad (1.8)$$

$$\partial_t (\rho_s v_s^\alpha) + \nabla_\beta \Pi_s^{ab} + l^b \Pi_v^{ab} = R^a \quad (1.9)$$

$$\rho_v = m_i n_{vi}, \quad \rho_s = m_i n_{si}, \quad v_v^a = \rho_v^{-1} m_i I_{vi}^a$$

$$v_s^\alpha = \rho_s^{-1} m_i I_{si}^\alpha, \quad v_s^a = v_s^\alpha e_\alpha^a$$

Здесь ρ_v и ρ_s – массовая плотность в объеме и на поверхности соответственно, m_i – масса моля компонента i , I_{vi}^a и I_{si}^α – вектор потока компонента i в объеме и на поверхности, v_v^a – среднemasсовая скорость в объеме, v_s^α , v_s^a – компоненты среднemasсовой скорости на поверхности в разных базисах, Π_v^{ab} и Π_s^{ab} – поток импульса в объеме и на поверхности, R^a – поверхностная сила, действующая со стороны твердого тела.

Удобно привести выражения для потока импульса на поверхности и внешней силы к величинам, содержащим только "внутренние" греческие индексы

$$\Pi_s^{ab} = \pi^{\alpha\beta} e_\alpha^a + \xi^\beta l^a, \quad R^a = r^\alpha e_\alpha^a + \zeta l^a$$

$$\pi^{\alpha\beta} = \Pi_s^{ab} e^{a\alpha}, \quad \xi^\beta = \Pi_s^{ab} l^a, \quad \zeta = R^a l^a, \quad r^\alpha = R^a e^{a\alpha}$$

В новых величинах уравнение импульса (1.9) распадается на два уравнения

$$\partial_t (\rho_s v_s^\alpha) + \nabla_\beta \pi^{\alpha\beta} + \xi^\beta b_\beta^\alpha + l^b e^{a\alpha} \Pi_v^{ab} = r^\alpha \quad (1.10)$$

$$\nabla_\beta \xi^\beta - \pi^{\alpha\beta} b_{\alpha\beta} + l^a l^b \Pi_v^{ab} = \zeta \quad (1.11)$$

Соотношение (1.11) может интерпретироваться как выражение для нормальной компоненты силы реакции со стороны твердого тела. Поэтому соотношение (1.11) не входит в набор уравнений, подлежащих решению.

Удобно ввести в рассмотрение объемный и поверхностный диффузионные потоки $Q_{vi}^a = I_{vi}^a - n_{vi} v_v^a$, $Q_{si}^\alpha = I_{si}^\alpha - n_{si} v_s^\alpha$, а также объемный и поверхностный тензоры напряжений $p_v^{ab} = -\Pi_v^{ab} + \rho_v v_v^a v_v^b$, $p_s^{\alpha\beta} = -\pi^{\alpha\beta} + \rho_s v_s^\alpha v_s^\beta$.

Для замыкания динамической задачи (1.6)–(1.8), (1.10) необходимо конкретизировать выражения для диффузионных потоков Q_{vi}^a , Q_{si}^α , тензоров напряжений p_v^{ab} , $p_s^{\alpha\beta}$, двумерных векторов ξ^α , r^α , а также сформулировать граничные условия.

В качестве одного из граничных условий примем соотношение (1.5). Далее, на границе области течения разложим объемную скорость на касательную и нормальную составляющие

$$v_v^a = v_\tau^a + v_n l^a, \quad v_n = v_v^a l^a$$

Для касательной составляющей примем условие совпадения со среднемассовой скоростью поверхностной фазы

$$v_\tau^a = v_s^a \quad (1.12)$$

Удобно представить напряжения в объеме и на поверхности в виде суммы двух слагаемых

$$p_v^{ab} = \sigma_v^{ab} + \tau_v^{ab}, \quad p_s^{\alpha\beta} = \sigma_s^{\alpha\beta} + \tau_s^{\alpha\beta} \quad (1.13)$$

$$\sigma_v^{ab} = -v_{vij} \partial_a n_{vi} \partial_b n_{vj} + \delta_{ab} \left(-p_v + \frac{1}{2} v_{vij} \partial_a n_{vi} \partial_a n_{vj} + v_{vij} n_{vi} \partial_a \partial_a n_{vj} \right)$$

$$\sigma_{s\alpha\beta} = -v_{sij} \partial_\alpha n_{si} \partial_\beta n_{sj} + g_{\alpha\beta} \left(-p_s + \frac{1}{2} v_{sij} g^{\gamma\delta} \partial_\gamma n_{si} \partial_\delta n_{sj} + v_{sij} n_{si} g^{\gamma\delta} \nabla_\gamma \nabla_\delta n_{sj} \right)$$

$$p_v = n_{vi} \frac{\partial f_v}{\partial n_{vi}} - f_v, \quad p_s = n_{si} \frac{\partial f_s}{\partial n_{si}} - f_s$$

Определим полную энергию системы как сумму, включающую кинетическую энергию объемной и поверхностной частей смеси, а также свободную энергию (1.1)

$$E = \frac{1}{2} \int_D \rho_v v_v^a v_v^a dV + \frac{1}{2} \int_{\partial D} g_{\alpha\beta} \rho_s v_s^\alpha v_s^\beta dA + F$$

Смысл представления (1.13) становится ясным, если, используя уравнения (1.5)–(1.8), (1.10), (1.12), вычислить производную по времени для полной энергии системы

$$\frac{d}{dt} E = \int_D (-\partial_b v_v^a \tau_v^{ab} + Q_v^a \partial_a \Phi_{vi}) dV + \int_{\partial D} (-\nabla_\beta v_{s\alpha} \tau_s^{\alpha\beta} + Q_s^\alpha \nabla_\alpha \Phi_{si} + v_{s\alpha} r^\alpha - v_{s\alpha} \xi^\beta b_\beta^\alpha + X) dA \quad (1.14)$$

$$X = -\tau_v^{ab} l^a l^b v_n + 2^{-1} \rho_v v_n^3 + (\Phi_{vi} - \Phi_{si}) l_{vi}^a l^a$$

Выражение (1.14) позволяет интерпретировать величины τ_v^{ab} , $\tau_s^{\alpha\beta}$, как тензоры вязких напряжений в объеме и на поверхности соответственно. Следовательно, величины σ_v^{ab} , $\sigma_s^{\alpha\beta}$ интерпретируются, как тензоры статических напряжений в объеме и на поверхности. Появление недиагональных тензоров статических напряжений характерно для теории функционала плотности [1]. Однако для однородных состояний в объеме и на поверхности эти тензоры приводятся к шаровому виду: $\sigma_v^{ab} = -p_v \delta^{ab}$, $\sigma_s^{\alpha\beta} = -p_s g^{\alpha\beta}$.

Примем, что соотношения, замыкающие динамическую задачу, должны обеспечить неотрицательность выражения (1.14)

$$\frac{d}{dt} E \leq 0 \quad (1.15)$$

Это условие означает диссипативность системы. Оно является аналогом условия неотрицательности производства энтропии в неизотермической теории.

Условие (1.15) не фиксирует искомые соотношения однозначно, хотя и налагает на них сильные ограничения. В настоящей работе примем следующие материальные соотношения, совместимые с условием диссипативности

$$\tau_v^{ab} = \left(\eta_v - \frac{2}{3} \mu_v \right) \delta_{ab} \partial_c v_v^c + \mu_v (\partial_a v_v^b + \partial_b v_v^a) \quad (1.16)$$

$$\tau_{s\alpha\beta} = \left(\eta_s - \frac{2}{3} \mu_s \right) g_{\alpha\beta} \nabla_\gamma v_s^\gamma + \mu_s (\nabla_\alpha v_{s\beta} + \nabla_\beta v_{s\alpha}) \quad (1.17)$$

$$Q_{vi}^a = -D_{vij} \partial_a \Phi_{vj}, \quad Q_{si}^a = -D_{sij} \partial_a \Phi_{sj} \quad (1.18)$$

$$r^\alpha = -\Lambda v_s^\alpha \quad (1.19)$$

$$\xi_\alpha = \nu b_{\alpha\beta} v_s^\beta \quad (1.20)$$

и дополнительное граничное условие

$$\Phi_{vi} = \Phi_{si} + (\tau_v^{ab} l^a l^b \rho_v^{-1} - 2^{-1} v_n^2) m_i \quad (1.21)$$

Выражения (1.16), (1.17) представляют обычные ньютоновские законы для вязких напряжений; η_v, η_s – положительные коэффициенты объемной вязкости, μ_v, μ_s – положительные коэффициенты сдвиговой вязкости. Выражения (1.18) представляют собой обобщение диффузионного закона Фика; матрицы D_{vij}, D_{sij} предполагаются симметричными и неотрицательными, причем единственное нулевое собственное значение для каждой матрицы соответствует собственному вектору (m_i): $D_{vij} m_j = 0, D_{sij} m_j = 0$. В выражении (1.19) положительный коэффициент Λ характеризует трение между подвижной поверхностной фазой и неподвижным твердым телом. Соотношение (1.20) значимо только для кривых поверхностей; коэффициент ν предполагается неотрицательным. Введенные диссипативные коэффициенты могут зависеть от значений плотностей в соответствующей точке области D или поверхности ∂D . При подстановке соотношений (1.16)–(1.21) в (1.14) легко убедиться в выполнении неравенства (1.15).

Граничное условие (1.21) обеспечивает обращение в нуль величины X в правой части уравнения (1.14). Отметим, что величины Φ_{vi}, Φ_{si} являются обобщенными химическими потенциалами компонентов для негомогенных состояний объемной и поверхностной фазы соответственно. Поэтому физический смысл дополнительного слагаемого в правой части равенства (1.21) состоит в переносе энергии при массообмене между фазами.

Гидродинамическая модель построена. Несложно проверить, что статические решения гидродинамических уравнений совпадают с решениями системы уравнений (1.3)–(1.5).

В самом деле, при нулевой среднемассовой скорости течения уравнения (1.6)–(1.8), (1.10), (1.21) приводятся к следующей системе уравнений:

$$\partial_a (D_{vij} \partial_a \Phi_{vj}) = 0 \quad (1.22)$$

$$\partial_b \sigma_v^{ab} = 0 \quad (1.23)$$

$$g^{\alpha\beta}\nabla_{\alpha}(D_{sij}\nabla_{\beta}\Phi_{sj})+l^{\alpha}D_{vij}\partial_{\alpha}\Phi_{vj}=0 \quad (1.24)$$

$$\nabla_{\beta}\sigma_s^{\alpha\beta}=0 \quad (1.25)$$

и дополнительному граничному условию

$$\Phi_{vi}=\Phi_{si} \quad (1.26)$$

Тензоры статических напряжений удовлетворяют непосредственно проверяемым тождествам

$$\partial_b\sigma_v^{ab}=-n_{vi}\partial_a\Phi_{vi}, \quad \nabla_{\beta}\sigma_s^{\alpha\beta}=-n_{si}g^{\alpha\beta}\partial_{\beta}\Phi_{si} \quad (1.27)$$

С учетом этих тождеств из (1.3), (1.4) следуют уравнения (1.22)–(1.26).

Наоборот, из уравнений (1.22), (1.24), (1.26) следует интегральное соотношение

$$\begin{aligned} 0 &= \int_D \Phi_{vi}\partial_a(D_{vij}\partial_a\Phi_{vj})dV + \int_{\partial D} (g^{\alpha\beta}\Phi_{si}\nabla_{\alpha}(D_{sij}\nabla_{\beta}\Phi_{sj})+l^{\alpha}\Phi_{vi}D_{vij}\partial_{\alpha}\Phi_{vj})dA = \\ &= -\int_D D_{vij}\partial_a\Phi_{vi}\partial_a\Phi_{vj}dV - \int_{\partial D} g^{\alpha\beta}D_{sij}\partial_{\alpha}\Phi_{si}\partial_{\beta}\Phi_{sj}dA \end{aligned}$$

Отсюда следуют равенства

$$\Phi_{vi}=m_i\Psi_v+\lambda_{vi}, \quad \Phi_{si}=m_i\Psi_s+\lambda_{si}$$

где Ψ_v, Ψ_s – некоторые функции, $\lambda_{vi}, \lambda_{si}$ – некоторые постоянные. Подстановка этих функций в уравнения (1.23), (1.25), (1.27) приводит к соотношениям $\partial_a\Psi_v=0$, $\partial_a\Psi_s=0$, что в совокупности с (1.26) влечет выполнение уравнений (1.3), (1.4).

Это доказывает, что гидродинамическая модель совместна со статической теорией, построенной на основе функционала плотности (1.1).

2. В рамках построенной гидродинамической модели рассмотрим стационарное течение многокомпонентной смеси в осесимметричном капилляре переменного сечения при наличии подвижной поверхностной фазы.

Будем использовать цилиндрические координаты: x^1 – координата вдоль оси капилляра, $0 \leq x^1 \leq L$, $r = ((x^2)^2 + (x^3)^2)^{1/2}$ – радиальная координата, φ – угловая координата. Пусть L – длина капилляра, R_c – характерный радиус капилляра. Предположим, что отношение $\varepsilon = R_c/L$ – малый параметр. Удобно ввести новые координаты $x = x^1/L$, $y = r/R_c$ и использовать такую систему единиц измерения, в которой $L = 1$. Тогда область течения задается неравенствами $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq r_c(x)$, где $r_c(x)$ – безразмерный переменный радиус капилляра.

Будем искать решение задачи в главном приближении по малому параметру ε . В силу симметрии задачи в цилиндрических координатах параметры смеси в объеме зависят только от координат x, y . Если в качестве координат на поверхности принять x, φ , то параметры смеси на поверхности зависят только от координаты x .

Чтобы получить определяющие уравнения для главного приближения, необходимо указать порядок неизвестных величин и коэффициентов по отношению к малому параметру ε . Будем искать решение при следующих асимптотических разложениях:

$$\begin{aligned} v_v^1 &= \varepsilon^2 U(x, y) + O(\varepsilon^3), \quad v_v^r = \varepsilon^2 V(x, y) + O(\varepsilon^3) \\ v_s^1 &= \varepsilon^2 u(x) + O(\varepsilon^3) \end{aligned} \quad (2.1)$$

$$\begin{aligned} v_{vij} &= \varepsilon^2 \alpha_{vij}, \quad D_{vij} = \varepsilon^2 d_{vij} \\ D_{sij} &= \varepsilon^2 d_{sij}, \quad \Lambda = \varepsilon^{-2} \Lambda_0 \end{aligned} \quad (2.2)$$

Предположим, что прочие неизвестные величины и коэффициенты имеют порядок $O(1)$.

Уравнения (1.6)–(1.8), (1.10) с учетом соотношений (1.16)–(1.20), (1.27), (2.1)–(2.2) в стационарном случае приводят в главном приближении к следующей системе:

$$\partial_y(y\rho_v V) = 0, \quad \partial_y(yd_{vij}\partial_y\Phi_{vj}) = 0 \quad (2.3)$$

$$\partial_y(y\mu_v\partial_y U) = n_{vi}\partial_x\Phi_{vi} \quad (2.4)$$

$$0 = n_{vi}\partial_y\Phi_{vi} \quad (2.5)$$

$$\Phi_{vi} = \frac{\partial f_v}{\partial n_{vi}} - \alpha_{vij}y^{-1}\partial_y(y\partial_y n_{vj}) \quad (2.6)$$

$$u = -\Lambda_0^{-1}n_{si}\partial_x\Phi_{si} \quad (2.7)$$

$$\Phi_{si} = \frac{\partial f_s}{\partial n_{si}} - v_{sij}r_c^{-1}\partial_x(r_c\partial_x n_{sj}) \quad (2.8)$$

Кроме этих уравнений удобно использовать интегральные условия сохранения количества молекул компонентов, следующие из уравнений (1.6), (1.8)

$$\frac{d}{dx}q_i = 0 \quad (2.9)$$

$$q_i = 2\pi \int_0^{r_c} (n_{vi}U - d_{vij}\partial_x\Phi_{vj})ydy + 2\pi r_c(n_{si}u - d_{sij}\partial_x\Phi_{sj}) \quad (2.10)$$

На оси капилляра $y = 0$ должны выполняться граничные условия, следующие из симметрии задачи

$$\partial_y n_{vi} = 0 \quad (2.11)$$

$$\partial_y \Phi_{vi} = 0 \quad (2.12)$$

$$\partial_y U = 0 \quad (2.13)$$

$$V = 0 \quad (2.14)$$

На стенке капилляра $y = r_c(x)$ должны выполняться граничные условия, следующие из соотношений (1.5), (1.12), (1.21)

$$\partial_y n_{vi} = 0 \quad (2.15)$$

$$U = u \quad (2.16)$$

$$\Phi_{vi} = \Phi_{si} \quad (2.17)$$

Первое уравнение (2.3) имеет интеграл $\rho_v V = Cy^{-1}$, где C – некоторая функция координаты x . Теперь из условия (2.14) вытекает, что $C = 0$ и, следовательно, $V = 0$. Из второго уравнения (2.3) и уравнения (2.5) выводятся соотношения

$$d_{vij}\partial_y\Phi_{vj} = C_i y^{-1} \quad (2.18)$$

$$n_{vi}\partial_y\Phi_{vi} = 0 \quad (2.19)$$

где C_i – некоторые функции координаты x . Из условия (2.12) следует, что $C_i = 0$. Тогда, выполняя интегрирование, получаем равенство

$$\Phi_{vi} = m_i\chi(x, y) + \kappa_i(x) \quad (2.20)$$

где $\chi(x, y)$, $\kappa_i(x)$ – неизвестные функции. Подстановка формулы (2.20) в уравнение (2.19) приводит к равенству $\partial_y \chi = 0$, что позволяет положить $\chi = 0$.

Теперь из уравнений (2.6), (2.8), (2.17) выводятся уравнения для определения плотностей компонентов в объеме и на поверхности

$$\frac{\partial f_v}{\partial n_{vi}} - \alpha_{vij} y^{-1} \partial_y (y \partial_y n_{vj}) = \kappa_i \quad (2.21)$$

$$\frac{\partial f_s}{\partial n_{si}} - v_{sij} r_c^{-1} \partial_x (r_c \partial_x n_{sj}) = \kappa_i \quad (2.22)$$

Система уравнений (2.21) должна решаться с граничными условиями (2.11), (2.15). Сравнение этой системы с уравнениями (1.3) позволяет интерпретировать задачу (2.21), (2.11), (2.15), как задачу расчета равновесного распределения плотностей компонентов в поперечном сечении капилляра. Если смесь термодинамически устойчива в объеме, то решение имеет вид $n_{vi} = n_{vi}(x)$. Если же смесь содержит объемные фазы, то решение для плотностей зависит от радиальной координаты $n_{vi} = n_{vi}(x, y)$. Однако в обоих случаях зависимость от координаты x может быть включена в решение $n_{vi} = n_{vi}(y; r_c, \kappa_j)$ неявно, через зависимость от x параметров r_c, κ_j . В соответствии с уравнениями (2.7), (2.22) имеем решение для скорости течения поверхностной фазы

$$u = -\Lambda_0^{-1} n_{si} \frac{d\kappa_i}{dx} \quad (2.23)$$

При известных функциях $n_{vi} = n_{vi}(y; r_c, \kappa_j)$ решение задачи (2.4), (2.13), (2.16) для скорости течения в объеме имеет вид

$$U = -\frac{d\kappa_i}{dx} (\Lambda_0^{-1} n_{si} + J_i) \quad (2.24)$$

где $J_i = J_i(y; r_c, \kappa_j)$ – решения набора вспомогательных задач

$$y^{-1} \partial_y (y \mu_v (n_{vj}) \partial_y J_i) = -n_{vi} \quad (2.25)$$

с граничными условиями

$$\partial_y J_i |_{y=0} = 0, \quad J_i |_{y=r_c} = 0 \quad (2.26)$$

Функции $J_i = J_i(y; r_c, \kappa_j)$ могут быть представлены в виде двойных интегралов

$$J_i = J_i(y; r_c, \kappa_j) = \int_y^{r_c} (y_2 \mu_v (y_2; r_c, \kappa_j))^{-1} \int_0^{y_2} y_1 n_{vi}(y_1; r_c, \kappa_j) dy_1 dy_2$$

Подстановка выражений (2.23), (2.24) в выражение для потоков компонентов (2.10) приводят последние к виду

$$q_i = -\Psi_{ij} \frac{d\kappa_j}{dx} \quad (2.27)$$

$$\Psi_{ij} = \Psi_{ij}(r_c, \kappa_k, n_{sk}) = 2\pi \int_0^{r_c} (n_{vi} J_j + d_{vij}) y dy + 2\pi r_c (\Lambda_0^{-1} n_{si} n_{sj} + d_{sij}) \quad (2.28)$$

Матрица Ψ_{ij} симметричная и положительно определенная. Таким образом, закон переноса в капилляре (2.27) удовлетворяет условиям теории Онзагера.

После подстановки явной зависимости $r_c = r_c(x)$ уравнения (2.9), (2.22) образуют систему из $2M$ обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка относительно $2M$ неизвестных функций $\kappa_i = \kappa_i(x)$, $n_{si} = n_{si}(x)$. Эта система уравнений может

решаться при граничных условиях

$$\kappa_i \Big|_{x=0} = \kappa_{i0}, \quad \kappa_i \Big|_{x=1} = \kappa_{i1} \quad (2.29)$$

$$\frac{dn_{si}}{dx} \Big|_{x=0} = 0, \quad \frac{dn_{si}}{dx} \Big|_{x=1} = 0 \quad (2.30)$$

Граничные условия (2.30) соответствуют случаю отсутствия краевых эффектов для поверхностной фазы на концах капилляра.

Итак, решение задачи о течении смеси в капилляре при наличии поверхностной фазы осуществляется последовательно: решается задача: а) (2.21), (2.11), (2.15), б) (2.25), (2.26), в) (2.9), (2.22), (2.29), (2.30). Построенная теория позволяет получить результаты в виде конкретных чисел, вообще говоря, только с применением численных методов. Решение в аналитическом виде может быть получено по теории возмущений для медленных течений, как показано в следующем разделе.

3. Пусть состояние смеси устойчиво в объеме и отношения $|\kappa_{i0} - \kappa_{i1}|/\kappa_{i0}$ малы, что соответствует случаю медленных течений.

Можно искать решение по теории возмущений:

$$\kappa_i = \kappa_{i0} + \delta\kappa_i, \quad n_{vi} = n_{vi0} + \delta n_{vi}, \quad n_{si} = n_{si0} + \delta n_{si}$$

где индекс "0" обозначает значение величины в нулевом приближении теории возмущений.

Предполагается, что уравнения (2.21), (2.11), (2.15) и (2.22), (2.30) выполнены в нулевом порядке теории возмущений. Задача (2.25), (2.26) решается непосредственно

$$J_i = 4^{-1} \mu_{v0}^{-1} n_{v0} (r_c^2 - y^2)$$

Подстановка этого выражения в (2.28) дает выражение для матрицы Ψ_{ij}

$$\Psi_{ij} = \Psi_{ij}(x) = \pi(8^{-1} \mu_{v0}^{-1} n_{v0} n_{vj0} r_c^4 + d_{vij0} r_c^2) + 2\pi r_c (\Lambda_0^{-1} n_{s0} n_{sj0} + d_{sij0})$$

Далее решение задачи (2.9), (2.29) получается в квадратурах. Удобно выписать его в матричном виде, опуская индексы, соответствующие номерам компонентов

$$\delta\kappa(x) = \int_0^x \Psi(x_1)^{-1} dx_1 \left(\int_0^1 \Psi(x_1)^{-1} dx_1 \right)^{-1} (\kappa_1 - \kappa_0)$$

Используя это решение, можно искать решения задач (2.21), (2.11), (2.15) и (2.22), (2.30) для возмущений плотности. Для определения δn_{vi} получается система линейных алгебраических уравнений, для δn_{si} – система обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка с переменными коэффициентами. Существует простое решение в матричном виде для случая малых значений отношения $|\partial_x c|/r_c$ (символы $D^2 f_v$, $D^2 f_s$ обозначают матрицы вторых производных функций f_v , f_s)

$$\delta n_v(x) = A^{-1} \delta\kappa(x)$$

$$\delta n_s(x) = v_s^{-1/2} \int_0^1 G(x, x_0) v_s^{-1/2} \delta\kappa(x_0) dx_0$$

$$G(x, x_0) = (\text{sh } B)^{-1} \begin{cases} \text{ch}((x-1)B) \text{ch}(x_0 B), & x > x_0 \\ \text{ch}((x_0-1)B) \text{ch}(xB), & x < x_0 \end{cases}$$

$$A = D^2 f_v, \quad B = (v_s^{-1/2} (D^2 f_s) v_s^{-1/2})^{-1/2}$$

С целью пояснения использованных обозначений напомним, что для произвольной симметричной положительной матрицы Θ существует ортонормированный базис ϕ_i , состоящий из собственных векторов этой матрицы

$$\Theta\phi_i = \theta_i\phi_i$$

где θ_i – положительные собственные значения, и суммирование по индексу i не производится. Для произвольного действительного числа α матрица Θ^α определяется своим действием на базисные векторы по формуле

$$\Theta^\alpha\phi_i = \theta_i^\alpha\phi_i$$

Описанная выше процедура построения решения может быть расширена для вычисления высших приближений теории возмущений. В этом случае решение будет зависеть от высших производных функций f_v, f_s .

Заключение. В рамках метода функционала плотности возможно конструктивное описание гидродинамики многокомпонентной смеси с учетом явлений переноса в поверхностной фазе. При этом предполагалось, что в поверхностной фазе возможен как диффузионный перенос, так и среднemasсовое течение.

Уравнения теории сформулированы в общем случае, охватывающем случай многофазных состояний в объеме и на поверхности. Решение для капилляра в аналитическом виде (раздел 3) получено для одной объемной и одной поверхностной фазы. Возможность получения аналитических результатов для других ситуаций требует дополнительного исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. Cahn J.W., Hilliard J.E. Free energy of a nonuniform system. 1. Interfacial free Energy // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. № 2. P. 258–267.
3. Эглит М.Э. Одно обобщение модели идеальной сжимаемой жидкости // ПММ. 1965. Т. 29. Вып. 2. С. 351–354.
4. Трускиновский Л.М. Равновесные межфазные границы // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 2. С. 306–310.
5. Динариев О.Ю. Температурные эффекты при описании многокомпонентной смеси методом функционала плотности // ПММ. 1998. Т. 62. Вып. 3. С. 433–442.
6. Динариев О.Ю. Течение в капилляре с поверхностно-активными стенками. Метод функционала плотности // Изв. РАН. МЖГ. 1997. № 2. С. 141–148.
7. Динариев О.Ю. Описание многокомпонентной смеси методом функционала плотности при наличии поверхностных фаз // ПММ. 2001. Т. 65. Вып. 3. С. 486–494.
8. Стернберг С. Лекции по дифференциальной геометрии. М.: Мир, 1970. 412 с.

Москва
E-mail:dinariiev@mail.ru

Поступила в редакцию
22.VIII.2001