

К ОБЩЕЙ ТЕОРИИ ГОМОГЕННЫХ СМЕСЕЙ

НГУЕН ВАН ДЬЕП

(Ханой — Москва)

Для описания процессов во взаимопроникающих средах строятся различные модели применительно к некоторым выделенным классам сред и движений с соответствующими физико-химическими превращениями [1-12]. При построении моделей наряду с подходом, основанным на кинетической теории газов, и подходом, использующим теорию вероятностей и математическую статистику, широко используется феноменологический подход, в котором имеется три главных направления. Это — многоскоростная [3-5], диффузионная (в широком смысле) [6-11] и структурно-континуальная теория [12].

Данная работа посвящена построению обобщенной диффузионной теории движения гомогенных смесей. В отличие от классической диффузионной теории [6, 9] здесь вводится некоторая общая характерная скорость смеси в целом, определяются диффузионные потоки относительно этой скорости, строится замкнутая система уравнений для нахождения этих и других искомых величин с учетом динамических и инерционных эффектов относительного движения. Развита обобщенная теория Пригожина [9, 11], которая позволяет перейти от одной характерной скорости к другой в общем случае движения многотемпературных гомогенных смесей. Показано, что при учете вклада диффузионных потоков в общую энергию смеси уравнения для определения диффузионных потоков представляют собой дифференциальные, а не алгебраические уравнения, и что уравнения изменения концентраций компонентов являются уравнениями гиперболического, а не параболического типа, как в классической теории. Таким образом получены обобщенные законы диффузии, которые были предложены в работе [13] по аналогии с реологией вязкоупругих сред.

1. Основные законы механики смесей. Рассмотрим движение смеси, состоящей из n компонентов, заполняющих один и тот же объем. Пусть ρ_k , u_k — плотность и скорость k -го компонента. Известно, что в теории гомогенных смесей вместе с плотностью ρ_k необходимо ввести в рассмотрение другие величины, характеризующие инертность каждого компонента. Этими величинами являются M_k — молярная масса, v_k — молярный парциальный объем, N_k — число молей k -го компонента в единице объема смеси.

Пусть u_a — некоторая характерная скорость смеси. Будем считать, что u_a линейно выражается через u_k с помощью некоторой системы нормированных весов a_k

$$(1.1) \quad u_a = \sum_{k=1}^n a_k u_k, \quad \sum_{k=1}^n a_k = 1$$

Здесь величины a_k могут зависеть только от ρ_k , M_k , N_k и v_k .

Движение k -го континуума по отношению к наблюдателю, движущемуся со скоростью u_a , определяется при помощи обобщенно-диффузионного потока J_k^a

$$(1.2) \quad J_k^a = \rho_k (u_k - u_a), \quad \sum_{k=1}^n \frac{a_k}{\rho_k} J_k^a = 0$$

Чтобы получить уравнения для u_a , J_k^a и других параметров смеси, нужно постулировать основные законы механики сплошных сред. В итне-

гральной форме они имеют вид

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \int_V \sum_{k=1}^n \rho_k dV &= \int_V \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{k=1}^n \rho_k \right) dV + \int_S \mathbf{n} \cdot \left(\sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{u}_k \right) dS \\
 \frac{d}{dt} \int_V \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{u}_k dV &= \int_V \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{f}_k dV + \int_S \mathbf{n} \cdot \mathbf{P} dS \\
 \frac{d}{dt} \int_V \sum_{k=1}^n (\bar{\mathbf{r}}_k \times \rho_k \mathbf{u}_k) dV &= \int_V \sum_{k=1}^n (\mathbf{r}_k \times \rho_k \mathbf{f}_k) dV + \int_S \mathbf{r} \times (\mathbf{n} \cdot \mathbf{P}) dS \\
 \frac{d}{dt} \int_V \sum_{k=1}^n \left(\frac{1}{2} \rho_k u_k^2 + \rho \varepsilon \right) dV &= \int_V \sum_{k=1}^n (\rho_k \mathbf{f}_k \cdot \mathbf{u}_k) dV + \int_S \mathbf{n} \cdot (\mathbf{P} \cdot \mathbf{u}_a) dS + \\
 &+ \int_S \mathbf{n} \cdot \sum_{k=1}^n \left(\mathbf{R}_k^a \cdot \frac{\mathbf{J}_k^a}{\rho_k} \right) dS + \int_V \rho h^* dV - \int_S \mathbf{n} \cdot \mathbf{q} dS
 \end{aligned}
 \tag{1.3}$$

В уравнениях (1.3) \mathbf{n} — внешний единичный вектор нормали к поверхности S ; dV и dS — элемент объема V и ограничивающей поверхности S ; \mathbf{f}_k — плотность внешней силы, действующей на k -й континуум; \mathbf{P} — тензор напряжений; \mathbf{r}_k — радиус центра масс k -го континуума, находящегося внутри элемента dV ; \mathbf{r} — радиус центра массы смеси в целом (в данный момент времени t предполагается, что $\mathbf{r}_k = \mathbf{r}$); ε — внутренняя энергия единицы массы смеси; \mathbf{R}_k^a — тензоры второго ранга, определяющие дополнительные поверхностные взаимодействия в смеси; h^* — плотность источника тепла; \mathbf{q} — поток тепла; операция $\partial/\partial t$ означает частную производную по времени, ∇ — производную по координатам; (\cdot) — скалярное произведение; (\times) — векторное произведение между ближайшими индексами тензорных величин. Кроме того, в (1.3) предполагалось, что тензор напряжений определяется только по общей характерной скорости смеси \mathbf{u}_a ; а тензоры \mathbf{R}_k^a — по относительным скоростям континуумов.

Воспользовавшись определениями (1.1) и (1.2), преобразуем уравнения (1.3) к следующей дифференциальной форме:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_k \mathbf{u}_k) &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_k^a + m_k, \quad \sum_{k=1}^n m_k = 0 \\
 \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}_a) &= -\sum_{k=1}^n \nabla \cdot \mathbf{J}_k^a, \quad \rho = \sum_{k=1}^n \rho_k, \quad \rho \mathbf{f} = \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{f}_k \\
 \rho \frac{d^a \mathbf{u}_a}{dt} &= \rho \mathbf{f} + \nabla \cdot \mathbf{P} - \sum_{k=1}^n \left(\frac{D^{(a)} \mathbf{J}_k^a}{Dt} + \nabla \cdot \frac{\mathbf{J}_k^a \mathbf{J}_k^a}{\rho_k} \right), \quad \mathbf{P}^A = 0 \\
 \rho \frac{d^{(a)} \varepsilon}{dt} &= \rho h^* - \nabla \cdot \mathbf{q} + \sum_{k=1}^n \frac{1}{2} m_k \left(\frac{J_k^a}{\rho_k} \right)^2 + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k^a \cdot \left\{ \mathbf{f}_k - \nabla \varepsilon - \right. \\
 &\left. - \frac{d^{(a)} \mathbf{u}_a}{dt} - \frac{\mathbf{Q}_k^a}{\rho_k} \right\} + \mathbf{P} \cdot \nabla \mathbf{u}_a + \sum_{k=1}^n \mathbf{R}_k^a \cdot \nabla \frac{\mathbf{J}_k^a}{\rho_k}
 \end{aligned}
 \tag{1.4}$$

В уравнениях (1.4) m_k — изменение массы k -го континуума из-за физико-химических превращений; P^a — антисимметричная часть тензора напряжений; операция (\dots) — свертывание по двум индексам; $d^{(a)}/dt$ — полная производная по времени; $D^{(a)}/Dt$ — производная, определяющая изменение со временем по отношению к обобщенной лагранжевой системе координат, движущейся и деформирующейся со скоростью u_a [8]; эти производные имеют вид

$$(1.5) \quad \frac{d^{(a)}}{dt}(\dots) = \frac{\partial}{\partial t}(\dots) + (u_a \cdot \nabla)(\dots),$$

$$\frac{D^{(a)}}{Dt}(\dots) = \frac{d^{(a)}}{dt}(\dots) + [(\dots) \cdot \nabla] u_a + (\dots)(\nabla \cdot u_a)$$

Кроме того, в (1.4) были введены величины Q_k^a , которые определяются таким образом

$$(1.6) \quad \frac{D^{(a)} J_k^a}{Dt} = Q_k^a + \nabla \cdot \left(R_k^a - \frac{J_k^a J_k^a}{\rho_k} \right)$$

Нетрудно показать, что если предположить следующее условие для R_k^a

$$(1.7) \quad \sum_{k=1}^n \frac{a_k}{\rho_k} R_k^a = 0$$

то величины Q_k^a должны удовлетворять соотношению

$$(1.8) \quad \sum_{k=1}^n \frac{a_k}{\rho_k} Q_k^a = \sum_{k=1}^n \left\{ \frac{a_k}{\rho_k} \nabla \cdot \left(\frac{J_k^a J_k^a}{\rho_k} - R_k^a \right) - J_k^a \frac{d^{(a)}}{dt} \left(\frac{a_k}{\rho_k} \right) \right\}$$

Отметим, что уравнения (1.4) и (1.6) представляют собой точные уравнения для определения изменения плотностей континуумов, характерной скорости u_a , внутренней энергии ϵ и диффузионных потоков J_k^a . Они совпадают с известными уравнениями классической диффузионной теории [7, 9], если в качестве общей характерной скорости выбирается средняя массовая скорость и если можно пренебречь членами $D^{(a)} J_k^a / Dt$, $\nabla \cdot J_k^a J_k^a / \rho_k$ и R_k^a . Вместе с заданием конкретного вида внутренней энергии и функции диссипации эти уравнения могут служить основой для описания движения различных взаимопроникающих сред, не только однородных и гетерогенных смесей, но и движения жидкостей и газов в почве и грунтах.

2. Определяющие соотношения. Будем предполагать, что все компоненты смеси имеют общую температуру T и в среде не происходит химической реакции. Тогда можно ввести следующие термодинамические функции для смеси в целом: ϵ — внутреннюю энергию, F — свободную энергию, h — энтальпию и ψ — термодинамический потенциал единицы массы смеси.

Кроме того, будем считать, что все термодинамические функции являются однородными функциями первой степени относительно массы. В этом случае уравнение изменения энтропии смеси имеет вид

$$(2.1) \quad \rho \frac{d^{(a)} s}{dt} + \sum_{k=1}^n J_k^a \cdot \nabla s = \rho \frac{h^*}{T} - \nabla \cdot \left\{ \frac{q}{T} - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n J_k^a (\mu_k - F) \right\} + \sigma$$

$$0 \leq \sigma = - \left(q + \sum_{k=1}^n J_k^a \epsilon \right) \cdot \frac{\nabla T}{T^2} +$$

$$(2.2) \quad + \sum_{k=1}^{n-1} \mathbf{J}_k^a \cdot \frac{1}{T} \left\{ \mathbf{d}_k^a - \left(h_k - \frac{a_k \rho_n}{a_n \rho_k} h_n \right) \frac{\nabla T}{T} - \right.$$

$$(2.3) \quad \left. - \frac{1}{\rho_k} \left(Q_k^a + \frac{a_k}{a_n} Q_n^a \right) \right\} + \frac{1}{T} \boldsymbol{\tau}_a \cdot \mathbf{e}_a + \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \mathbf{R}_k^a \cdot \nabla \frac{\mathbf{J}_k^a}{\rho_k}.$$

$$(2.4) \quad \mathbf{d}_k^a = \mathbf{f}_k - \frac{a_k \rho_n}{a_n \rho_k} \mathbf{f}_n - \left(1 - \frac{a_k \rho_n}{a_n \rho_k} \right) \frac{d^a \mathbf{u}_a}{dt} -$$

$$- \sum_{i=1}^{n-1} \left(\delta_{ki} + \frac{a_k \rho_i}{a_n \rho_k} \right) (\nabla \mu_i)_{p,T} - \left(v_k - \frac{a_k \rho_n}{a_n \rho_k} v_n \right) \nabla p$$

$$(2.4) \quad p = \rho^2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}, \quad \mu_k = \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_k}, \quad c_k = \frac{\rho_k}{\rho}, \quad T = \frac{\partial \varepsilon}{\partial s}$$

$$\mathbf{P} = -p \mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}_a, \quad \mathbf{e}_a = 1/2 [(\nabla \mathbf{u}_a) + (\nabla \mathbf{u}_a)^T]$$

Здесь σ — производство энтропии, \mathbf{d}_k^a — обобщенно-диффузионная сила, s — энтропия единицы массы смеси, h_k — энтальпия, μ_k — химический потенциал, v_k — удельный парциальный объем k -го компонента, p — равновесное давление, $\boldsymbol{\tau}_a$ — тензор вязких напряжений, \mathbf{e}_a — тензор скорости деформации, c_k — массовая концентрация k -го компонента, \mathbf{I} — единичный тензор, операция $(\cdot)^T$ означает перестановку индексов.

Неравенство для производства энтропии (2.2) получено для любой из скоростей \mathbf{u}_a , удовлетворяющих условию (1.1). Оно выражает теорему Пригожина [9, 11], обобщенную на общий случай движения гомогенных смесей, и служит основой для построения определяющих соотношений. В частности, если пренебречь членами \mathbf{R}_k^a , $\nabla \cdot \mathbf{J}_k^a \mathbf{J}_k^a / \rho_k$, то линейные соотношения для определения \mathbf{q} , \mathbf{J}_k^a , $\boldsymbol{\tau}_a$ имеют вид

$$(2.5) \quad \frac{D^{(a)} \mathbf{J}_i^{(a)}}{Dt} = - \sum_{j=1}^{n-1} B_{ij}^a \left\{ \mathbf{J}_j^a + \left[\alpha_j^a - \sum_{k=1}^{n-1} \alpha_{jk}^a \left(h_k - \frac{a_k \rho_n}{a_n \rho_k} h_n \right) \right] \frac{\nabla T}{T^2} - \right.$$

$$- \sum_{k=1}^{n-1} \alpha_{jk}^a \left[\mathbf{d}_k^a - \frac{a_k \rho_n}{\rho_k a_n^2} \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{J}_i^a \frac{d^{(a)}}{dt} \left(\frac{a_i}{\rho_i} \right) \right] \left. \right\}$$

$$- \left(\mathbf{q} + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k^a \varepsilon \right) = \left[\alpha^a - \sum_{k=1}^{n-1} \alpha_k^a \left(h_k - \frac{a_k \rho_n}{a_n \rho_k} h_n \right) \right] \frac{\nabla T}{T^2} +$$

$$+ \sum_{k=1}^{n-1} \alpha_k^a \left[\mathbf{d}_k^a - \frac{a_k \rho_n}{\rho_k a_n^2} \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{J}_i^a \frac{d^{(a)}}{dt} \left(\frac{a_i}{\rho_i} \right) - \right.$$

$$\left. - \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\delta_{ki}}{\rho_k} + \frac{a_k a_i \rho_n}{\rho_k \rho_i a_n^2} \right) \frac{D^{(a)} \mathbf{J}_i^a}{Dt} \right]$$

$$\boldsymbol{\tau}_a = \frac{\lambda_a}{T} (\nabla \cdot \mathbf{u}_a) \mathbf{I} + \frac{2\mu_a}{T} \mathbf{e}_a,$$

$$\frac{1}{T} \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-1} B_{kj}^a \frac{1}{T} \alpha_{jk}^a \left(\frac{\delta_{ki}}{\rho_k} + \frac{a_k a_i \rho_n}{\rho_k \rho_i a_n^2} \right) = \delta_{ii}$$

3. Смесь совершенных газов. Если каждый из компонентов гомогенной смеси считать совершенным газом, то можно задать конкретный вид термодинамических функций [7]. В этом случае химический потенциал k -го компонента равен

$$(3.1) \quad \mu_k(p, T, c_k) = \mu_{0k}(p, T) + TR_k \ln z_k$$

$$(3.2) \quad \mu_{0k}(p, T) = \varepsilon_{0k} + T_0 R_k - T s_{0k} + \int_{T_0}^T c_{pk} dT -$$

$$- T \int_{T_0}^T \frac{c_{pk} dT}{T} + TR_k \ln \frac{p_k}{p_{0k}}$$

$$z_k = \frac{p_k}{p} = \frac{N_k}{N} = \frac{M c_k}{M_k}, \quad R_k = c_{pk} - c_{vk}$$

В соотношениях (3.1), (3.2) введены следующие обозначения: c_{vk} , c_{pk} — теплоемкость единицы массы k -го компонента при постоянном объеме и давлении соответственно, R_k — газовая постоянная, p_k — парциальное давление, μ_{0k} , ε_{0k} , s_{0k} , p_{0k} , T_0 — их начальные значения.

Из (3.1) и (3.2) можно показать, что

$$(3.3) \quad \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial p} \right)_{T, c_k} = v_k = \frac{1}{NM_k}, \quad (\nabla \mu_k)_{p, T} = \frac{p}{\rho} \nabla z_k$$

Отсюда видно, что для смеси совершенных газов средняя объемная u_v и средняя молярная скорости совпадают одна с другой.

С учетом (3.1)–(3.3) уравнения для диффузионных потоков J_k^a и потока тепла q можно записать в форме

$$(3.4) \quad \frac{D^a J_j^a}{Dt} = - \sum_{k=1}^{n-1} B_{jk}^a \left\{ J_k^a + D_k^a \frac{\nabla T}{T} - \rho \sum_{l=1}^{n-1} \frac{M_j M_k}{M^2} D_{kl}^a \times \right.$$

$$\times \left[\mathbf{d}_l^a - \frac{a_l \rho_n}{a} \sum_{i=1}^n J_i^a \frac{d^{(a)}}{dt} \left(\frac{a_i}{\rho_i} \right) \right] \Big\}$$

$$- \mathbf{q} = -K_a \frac{\nabla T}{T} + \sum_{k=1}^{n-1} J_k^a \left[\left(h_k - \frac{a_k \rho_n}{a_n \rho_k} h_n \right) - \varepsilon \left(1 - \frac{a_k \rho_n}{a_n \rho_k} \right) \right] -$$

$$- p \sum_{k=1}^{n-1} \left(\frac{1}{\rho_k} + \frac{a_k}{\rho_n a_n} \right) D_k^a \left\{ \mathbf{d}_k^a + \frac{1}{p} \sum_{i=1}^{n-1} \left[\delta_{ki} - a_k \left(1 - \frac{a_i \rho_n}{a_n \rho_i} \right) \right] \times \right.$$

$$\times \left. \frac{D^{(a)} J_i^a}{Dt} + \frac{a_k \rho_n}{a} \sum_{i=1}^n J_i^a \frac{d^{(a)}}{dt} \left(\frac{a_i}{\rho_i} \right) \right\}$$

$$(3.5) \quad \mathbf{d}_i^a = \nabla z_i + \frac{z_i - a_i}{p} \nabla p + \frac{a_i}{p} \left(\sum_{i=1}^n \rho_i \mathbf{f}_i - \frac{\rho_l}{a} \mathbf{f}_l \right) +$$

$$+ \frac{a_i}{p} \left(\frac{\rho_i}{a_i} - \rho \right) \frac{d^{(a)} \mathbf{u}_a}{dt} \\ \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{l=1}^{n-1} B_{jk}^a \frac{\rho}{p} D_{kl}^a \left[\delta_{li} - a_l \left(1 - \frac{a_i \rho_n}{a_n \rho_i} \right) \right] = \delta_{ji}$$

Коэффициенты термодиффузии D_j^a , диффузии D_{kl}^a и теплопроводности K_a , фигурирующие в (3.4), выражаются через феноменологические коэффициенты α^a , α_k^a и α_{jk}^a следующим образом:

$$(3.6) \quad D_k^a = \frac{1}{T} \left[\alpha_k^a - \sum_{i=1}^{n-1} \alpha_{ki}^a \left(h_i - \frac{a_i \rho_n}{a_n \rho_i} h_n \right) \right] \\ D_{kl}^a = - \frac{p}{\rho T} \frac{M^2}{M_k M_l} \left(\frac{\alpha_{kl}^a}{\rho_l} - \frac{\alpha_{kn}^a}{\rho_n} \right) = - \frac{R_0 M}{M_k M_l} \left(\frac{\alpha_{kl}^a}{\rho_l} - \frac{\alpha_{kn}^a}{\rho_n} \right) \\ \sum_{k=1}^n \frac{a_k}{\rho_k} D_k^a = 0, \quad D_{kn}^a = 0, \quad \sum_{k=1}^n \frac{a_k}{N_k} D_{kl}^a = 0 \\ K_a = \frac{1}{T} \left[\alpha^a - 2 \sum_{k=1}^{n-1} \alpha_k^a \left(h_k - \frac{a_k \rho_n}{a_n \rho_k} h_n \right) + \right. \\ \left. + \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} \alpha_{jk}^a \left(h_j - \frac{a_j \rho_n}{a_n \rho_j} h_n \right) \left(h_k - \frac{a_k \rho_n}{a_n \rho_k} h_n \right) \right]$$

Если в (3.4)–(3.6) можно пренебречь членами $D^{(a)} J_k^c / Dt$ и в качестве характерной скорости смеси выбрать среднюю массовую скорость ($a_k = c_k$), то получим известные классические результаты [7].

Автор благодарит Л. И. Седова за постоянное внимание и обсуждение при выполнении этой работы.

Поступила 7 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Седов Л. И. Математические методы построения новых моделей сплошных сред. Усп. матем. н., 1965, т. 20, вып. 5.
2. Седов Л. И. О перспективных направлениях и задачах в механике сплошных сред. ПММ, 1977, т. 40, вып. 6.
3. Рахматуллин Х. А. Основы газодинамики взаимопроникающих движений сжимаемых сред. ПММ, 1956, т. 20, вып. 2.
4. Крайко А. Н., Нигматуллин Р. И., Старков В. К., Стернин Л. Е. Механика многофазных сред. Итоги науки и техники. В сб. «Гидромеханика», т. 6. М., 1972.
5. Нгуен Ван Дьеп. К построению теории движения взаимопроникающих сред с помощью вариационного уравнения. Тр. Ин-та механ. МГУ, 1974, № 31.
6. Седов Л. И. Введение в механику сплошной среды. М., Физматгиз, 1962.
7. Седов Л. И. Механика сплошной среды, т. 1. М., «Наука», 1976.
8. Нгуен Ван Дьеп, Чыонг Минь Тьян. Об одной модели жидкости Коссера с учетом явления диффузии частиц. Bull. Acad. polon. Sci. Ser. Sci. techniques, 1975, vol. 23, No 4.
9. Гроот С. Р., де Мазур П. Неравновесная термодинамика. М., «Мир», 1964.
10. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М., «Мир», 1967.
11. Prigogine I. Etude thermodynamique des phenomenes irreversibles. Paris, Dunod, Liege, 1947.
12. Реология суспензий. М., «Мир», 1975.
13. Лыков А. В. Применение методов термодинамики необратимых процессов к исследованию тепло- и массообмена. Инж.-физ. ж., 1965, т. 9, № 3.