

## ЛИТЕРАТУРА

1. Янг Веней, Е. Сучень. Свободная конвекция пластика Бингама между двумя вертикальными пластинами.— Тр. Америк. об-ва инж.-механ. Сер. С. Теплопередача, 1965, т. 87, № 2, с. 189—190.
2. Черкасов С. Г. О комбинированной конвекции вязкопластической жидкости в плоском вертикальном слое.— Изв. АН СССР. МЖГ, 1979, № 6, с. 111—113.
3. Любимова Т. П., Любимов Д. В. Стационарная конвекция вязкопластической жидкости в вертикальном слое.— Изв. АН СССР. МЖГ, 1980, № 2, с. 118—123.
4. Гершуни Г. З., Жуховицкий Е. М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972, 392 с.
5. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 599 с.

Москва

Поступила в редакцию  
23.X.1980

УДК 532.5

## ГИДРОДИНАМИКА ПЛЕНОК ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

ТАКТАРОВ Н. Г.

Исследование движения пленок поверхностно-активных веществ (ПАВ), изменяющих поверхностное натяжение на поверхности раздела двух жидкостей или жидкости и газа, представляет большой интерес для химической технологии [1], а также во многих биологических процессах [2]. Влияние ПАВ на движение жидкости связано с изменением граничных условий на поверхности раздела фаз, при этом движущаяся пленка ПАВ увлекает за собой прилегающий слой жидкости [1—3].

Эксперименты показывают [1], что достаточно концентрированные пленки ПАВ имеют не однородную структуру, а состоят из агрегатов конденсированных молекул. Области двумерной конденсации аналогичны обычным трехмерным каплям в многофазных смесях, т. е. представляют собой двумерные капли. Эти двумерные капли обмениваются молекулами как с окружающей их пленкой ПАВ, так и с прилегающей жидкостью в объеме. Таким образом, пленки ПАВ следует рассматривать как многофазные.

Однокомпонентные и многокомпонентные однофазные пленки ПАВ исследовались в работах [4—12]. Различные модели многокомпонентных однофазных пленок рассматривались В. В. Гогосовым и Чыонг За Бинем<sup>1</sup>. Гидродинамика объемных многофазных смесей рассматривается в работах [13—15].

В работе приведен вывод уравнений, описывающих движение пленки ПАВ, находящейся на поверхности раздела двух объемных фаз. Вещество пленки предполагается состоящим из  $m$  двумерных фаз и  $n$  компонент, химически реагирующих между собой. Вещество объемных фаз предполагается однофазным и состоящим из  $n$  компонент, адсорбирующихся и десорбирующихся на поверхности раздела. Поверхность раздела обменивается с объемом веществом, импульсом и энергией и является, таким образом, открытой системой. Посредством методов термодинамики неравновесных процессов получены выражения для двумерных тензоров напряжения всех фаз, потоков диффузии ПАВ в двумерных фазах, потоков тепла внутри фаз и теплообмена между фазами, скоростей поверхностных химических реакций и двумерных фазовых переходов, скоростей изменения площади, занимаемой двумерными фазами на поверхности раздела, скоростей адсорбции (десорбции) молекул из объемных растворов на поверхности, притоки тепла из объема к поверхности, силы трения двумерных фаз с прилегающим объемом, а также силы трения между двумерными фазами. Поверхностные величины определены согласно работе [9], а не как избыточные величины в методе Гиббса [1].

Уравнение поверхности раздела запишем в виде

$$x^r = x^r(u^\alpha, t); \quad r=1, 2, 3; \quad \alpha=1, 2$$

где  $x^r$  — криволинейные координаты, в которых рассматривается движение объемных фаз и поверхности раздела, а  $u^\alpha$  — двумерные координаты на поверхности раздела. Координаты  $u^\alpha$  выберем так, чтобы имело место равенство [9]

$$\partial x^r / \partial t = u_{,\alpha} n^r \quad (1)$$

<sup>1</sup> В. В. Гогосов, Чыонг За Бинь. Доклад на семинаре Л. И. Седова.

Здесь  $u_n$  — скорость поверхности в нормальном направлении,  $n^r$  — единичная нормаль к поверхности, ориентированная так, что векторы  $e_1 = \partial \mathbf{r} / \partial u^1$ ,  $e_2 = \partial \mathbf{r} / \partial u^2$ ,  $\mathbf{n}$  образуют правую тройку, где  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор. В формуле (1) и далее все частные производные по времени от поверхностных величин берутся при фиксированных координатах  $u^\alpha$ .

Скорость частиц ПАВ на поверхности раздела по отношению к системе координат  $x^r$  записывается в виде [9]

$$v_s^r = v_{ns} n^r + v_s^\alpha x_\alpha^r, \quad x_\alpha^r = \partial x^r / \partial u^\alpha, \quad v_{ns} = v_s^r n_r \quad (2)$$

Здесь и далее по повторяющимся греческим и латинским индексам предполагается суммирование. Индексом  $s$  будем обозначать поверхностные величины в отличие от соответствующих объемных. Общее уравнение баланса для двумерной плотности некоторой поверхностной величины  $\psi_s$  имеет вид [9]

$$\partial \psi_s / \partial t = -\nabla_\alpha (\psi_s v_s^\alpha + Q_s^\alpha) + 2K u_n \psi_s - \{\psi (v_n - u_n)\} - \{Q^r n_r\} + F_s + f_s \quad (3)$$

$$K = 1/2 a^{\alpha\beta} b_{\alpha\beta}$$

Здесь  $\nabla_\alpha$  — ковариантная производная,  $K$  — средняя кривизна поверхности,  $a^{\alpha\beta}$  и  $b_{\alpha\beta}$  — первый (фундаментальный) и второй тензоры поверхности соответственно [16],  $Q_s^\alpha$  — поверхностный вектор плотности потока величины  $\psi_s$ ,  $Q^r$  — объемный вектор плотности потока величины  $\psi$ ,  $F_s$  — источник величины  $\psi_s$  за счет внешних поверхностных воздействий,  $f_s$  — производство величины  $\psi_s$  на поверхности,  $v_n$  — нормальная составляющая скорости конвективного переноса величины  $\psi$  в объеме,  $\{A\} = A_2 - A_1$  — скачок объемной величины на поверхности раздела (величины, относящиеся к объемной фазе, для которой нормаль  $\mathbf{n}$  к поверхности раздела является внешней и внутренней, обозначены индексами 1 и 2 соответственно), величины без индекса  $s$  относятся к объемным фазам.

Уравнение неразрывности для  $k$ -го компонента в  $i$ -й двумерной фазе, уравнение импульсов для  $i$ -й двумерной фазы и уравнение изменения полной энергии  $i$ -й двумерной фазы запишем в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{sik}}{\partial t} = & -\nabla_\alpha (\rho_{sik} v_{sik}^\alpha) + 2K \rho_{sik} v_{nsi} - \varepsilon_{si} \{\rho_k (v_n - v_{nsi})\} - \\ & - \varepsilon_{si} \{\rho_k (v_{kn} - v_n)\} + \varkappa_{sik} + \sum_{j=1}^m (m_{s(ji)}^k - m_{s(ij)}^k) \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{si} v_{si}^r}{\partial t} = & -\nabla_\beta (\rho_{si} v_{si}^r v_{si}^\beta - x_\alpha^r \Pi_i^{\alpha\beta}) + 2K \rho_{si} v_{si}^r v_{nsi} + \varepsilon_{si} \{t_{ni}^r\} - \varepsilon_{si} \{\rho v^r (v_n - v_{nsi})\} + \\ & + \sum_{j=1}^m R_{s(ji)}^r + \sum_{j=1}^m (m_{s(ji)}^r v_{s(ji)}^r - m_{s(ij)}^r v_{s(ij)}^r) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{si} \left( U_{si} + \frac{v_{si}^2}{2} \right) = & -\nabla_\beta \left[ \rho_{si} v_{si}^\beta \left( U_{si} + \frac{v_{si}^2}{2} \right) - \Pi_i^{\alpha\beta} v_{si}^\alpha + q_{si}^\beta \right] + \\ & + 2K \rho_{si} v_{nsi} \left( U_{si} + \frac{v_{si}^2}{2} \right) + \varepsilon_{si} \{t_{ni}^r v_r\} - \varepsilon_{si} \left\{ \rho (v_n - v_{nsi}) \left( U + \frac{v^2}{2} \right) \right\} - \varepsilon_{si} \{q_n\} + \\ & + \sum_{j=1}^m w_{s(ji)} + \sum_{j=1}^m q_{s(ji)} + \sum_{j=1}^m m_{s(ji)} \left( U_{s(ji)} + \frac{v_{s(ji)}^2}{2} \right) - \\ & - \sum_{j=1}^m m_{s(ij)} \left( U_{s(ij)} + \frac{v_{s(ij)}^2}{2} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

$$\sum_{k=1}^n \varkappa_{sik} = 0, \quad \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m (m_{s(ji)}^k - m_{s(ij)}^k) = 0 \quad (7)$$

$$\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m (R_{s(ji)}^r + m_{s(ji)} v_{s(ji)}^r - m_{s(ij)} v_{s(ij)}^r) = 0$$

$$\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \left[ q_{s(ji)} + w_{s(ji)} + m_{s(ji)} \left( U_{s(ji)} + \frac{v_{s(ji)}^2}{2} \right) - m_{s(ij)} \left( U_{s(ij)} + \frac{v_{s(ij)}^2}{2} \right) \right] = 0.$$

$$\sum_{j=1}^m R_{s(ji)} = -\alpha_i \nabla_s \varepsilon_{si} + \sum_{j=1}^m F_{s(ji)}$$

$$m_{s(ji)} = \sum_{k=1}^n m_{s(ji)}^k, \quad m_{s(ij)} = \sum_{k=1}^n m_{s(ij)}^k$$

$$\sum_{i=1}^m \varepsilon_{si} = 1, \quad v_{si}^r = \frac{1}{\rho_{si}} \sum_{k=1}^n \rho_{sik} v_{sik}^r$$

$$\rho_{sik} = \varepsilon_{si} \rho_{sik}, \quad \rho_{si} = \varepsilon_{si} \rho_{si}^\circ$$

$$\rho_{si}^\circ = \sum_{k=1}^n \rho_{sik}^\circ, \quad \rho_s = \sum_{i=1}^m \rho_{si}$$

Здесь  $\rho_{sik}^\circ$  — истинная плотность  $k$ -го компонента в  $i$ -й фазе,  $\rho_{sik}$  — средняя плотность  $k$ -го компонента в  $i$ -й фазе,  $\rho_{si}^\circ$ ,  $\rho_{si}$  — соответственно истинная и средняя плотность  $i$ -й фазы,  $\rho_s$  — плотность поверхностной смеси (поверхностная плотность определяется как масса вещества на единицу площади),  $\varepsilon_{si}$  — доля поверхности, приходящаяся на  $i$ -ю фазу,  $v_{sik}$  — скорость  $k$ -го компонента в  $i$ -й фазе,  $v_{si}$  — среднемассовая скорость  $i$ -й двумерной фазы,  $v_{kn}$  — нормальная компонента скорости  $k$ -й объемной компоненты,  $w_{sik}$  — скорость возникновения  $k$ -го компонента в  $i$ -й фазе за единицу времени на единице площади за счет поверхностных химических реакций,  $m_{s(ji)}^k$  — скорость возникновения  $k$ -й компоненты в  $i$ -й фазе за счет фазового перехода  $j \rightarrow i$ ,  $m_{s(ij)}^k$  —

скорость перехода  $k$ -го компонента из  $i$ -й в  $j$ -ю фазу (величины  $m_{s(ij)}^k$  и  $m_{s(ji)}^k$  вводятся аналогично соответствующим величинам в трехмерной гидродинамике [15]),  $t_{ni}$  — напряжение на поверхности  $i$ -й двумерной фазы со стороны объемной фазы,  $\Pi_i^{\alpha\beta} = \varepsilon_{si} (\alpha_i \alpha^{\alpha\beta} + \pi_i^{\alpha\beta})$  — парциальный тензор внутренних напряжений в  $i$ -й фазе,  $\alpha_i$  — коэффициент поверхностного натяжения  $i$ -й фазы,  $\varepsilon_{si} \pi_i^{\alpha\beta}$  — неравновесная (вязкая) часть тензора напряжений  $i$ -й фазы,  $R_{s(ji)}$  — сила, с которой  $j$ -я фаза действует на  $i$ -ю на единице площади,  $F_{s(ji)}$  — неравновесная часть силы взаимодействия фаз,  $v_{s(ji)}$  — скорость вещества при фазовом переходе  $j \rightarrow i$ ,  $U_{si}$  — внутренняя энергия единицы массы  $i$ -й двумерной фазы,  $v_{si}^2/2$  — кинетическая энергия единицы массы  $i$ -й фазы,  $q_n$  — плотность потока тепла из объема к поверхности,  $q_{si}^\alpha$  — вектор плотности потока тепла в  $i$ -й фазе,  $q_{s(ji)}$  — теплообмен между  $j$ -й и  $i$ -й фазами,  $U_{s(ji)}$  — внутренняя энергия вещества, совершающего фазовый переход  $j \rightarrow i$ ,  $w_{s(ji)}$  — переход энергии от  $j$ -й фазы к  $i$ -й за счет работы силы взаимодействия  $R_{s(ji)}$ ,  $\nabla_s = \varepsilon_{si} \nabla_{\alpha}$ .

Слагаемые в фигурных скобках в уравнениях (4)–(6) характеризуют обмен веществом, импульсом и энергией между поверхностью раздела и объемными фазами; слагаемые, содержащие кривизну поверхности, связаны с влиянием формы поверхности на изменение поверхностных величин. Множители  $\varepsilon_{si}$  перед фигурными скобками означают, что обмен массой, импульсом и энергией между  $i$ -й поверхностной фазой и объемом происходит не на всей поверхности раздела, а на доле  $\varepsilon_{si}$  занятой  $i$ -й фазой. Уравнения (7) являются следствием законов сохранения массы, импульса и энергии в процессе химических реакций, фазовых переходов и энергообмена между поверхностными фазами.

Вводя вектор плотности потока диффузии  $k$ -го компонента относительно  $i$ -й фазы  $I_{sik}^{\alpha} = \rho_{sik}(v_{sik}^{\alpha} - v_{si}^{\alpha})$ , уравнение неразрывности (4) можно записать в виде

$$\frac{\partial \rho_{sik}}{\partial t} = -\nabla_{\alpha}(\rho_{sik}v_{si}^{\alpha}) - \nabla_{\alpha}I_{sik}^{\alpha} + 2K\rho_{sik}v_{nsi} - \varepsilon_{si}\{\rho_k(v_n - v_{nsi})\} - \varepsilon_{si}\{\rho_k(v_{kn} - v_n)\} + \kappa_{sik} + \sum_{j=1}^m (m_{s(ji)}^k - m_{s(ti)}^k) \quad (8)$$

Складывая уравнения (8) по  $k$ , получим уравнение неразрывности для  $i$ -й фазы

$$\frac{\partial \rho_{si}}{\partial t} = -\nabla_{\alpha}(\rho_{si}v_{si}^{\alpha}) + 2K\rho_{si}v_{nsi} - \varepsilon_{si}\{\rho(v_n - v_{nsi})\} + \sum_{j=1}^m (m_{s(ji)} - m_{s(ti)}) \quad (9)$$

Сопоставляя уравнения (5), (6) и (8) с формулой (3), можно установить вид функций  $Q_s^{\alpha}$ ,  $F_s$  и  $f_s$ .

Конкретизация вида функций  $Q_s^{\alpha}$ ,  $F_s$ ,  $f_s$  представляет собой предположение, делаемое при построении модели пленки ПАВ.

Из уравнений (5), (9) следует уравнение для изменения кинетической энергии  $i$ -й фазы

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\rho_{si}v_{si}^2}{2} = & -\nabla_{\alpha} \left( \frac{1}{2} \rho_{si}v_{si}^{\alpha}v_{si}^2 \right) + K\rho_{si}v_{si}^2v_{nsi} + \frac{1}{2} \varepsilon_{si}v_{si}^2\{\rho(v_n - v_{nsi})\} - \\ & - \frac{1}{2} v_{si}^2 \sum_{j=1}^m (m_{s(ji)} - m_{s(ti)}) + \varepsilon_{si}v_{si}^r\{t_{rni}\} - \varepsilon_{si}v_{si}^r\{\rho v_r(v_n - v_{nsi})\} + \\ & + v_{si}^{\alpha} \nabla_{\beta} \Pi_i^{\alpha\beta} + \Pi_i^{\alpha\beta} b_{\alpha\beta} v_{nsi} + \sum_{j=1}^m v_{si}^r R_{rs(ji)} + v_{rsi} \left( \sum_{j=1}^m m_{s(ji)} v_{s(ji)}^r - \sum_{j=1}^m m_{s(ti)} v_{s(ti)}^r \right) \end{aligned} \quad (10)$$

Вычитая уравнение (10) из уравнения (6), находим уравнение притока тепла для  $i$ -й фазы

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{si} U_{si} = & -\nabla_{\beta}(\rho_{si} U_{si} v_{si}^{\beta}) + 2K\rho_{si} U_{si} v_{nsi} + \varepsilon_{si}\{t_{rni}(v^r - v_{si}^r)\} - \\ & - \varepsilon_{si} \left\{ \rho(v_n - v_{nsi}) \left[ U + \frac{(v - v_{si})^2}{2} \right] \right\} - \varepsilon_{si}\{q_n\} + \Pi_i^{\alpha\beta} \nabla_{\alpha} v_{si}^{\beta} - \nabla_{\alpha} q_{si}^{\alpha} + \\ & + \sum_{j=1}^m q_{s(ji)} + \sum_{j=1}^m (w_{s(ji)} - v_{rsi} R_{s(ji)}^r) - \Pi_i^{\alpha\beta} b_{\alpha\beta} v_{nsi} + \\ & + \sum_{j=1}^m m_{s(ji)} \left[ \frac{(v_{s(ji)} - v_{si})^2}{2} + U_{s(ji)} \right] - \sum_{j=1}^m m_{s(ti)} \left[ \frac{(v_{s(ti)} - v_{si})^2}{2} + U_{s(ti)} \right] \end{aligned} \quad (11)$$

Далее будем конкретизировать модель пленки следующим предположением:

$$w_{s(ji)} = R_{s(ji)}^r v_{rsi}.$$

Предполагая, что каждая двумерная фаза локально равновесна, а внутренняя энергия  $i$ -й фазы  $U_{si}$  зависит от энтропии единицы массы  $i$ -й фазы  $S_{si}$ , массовой поверхностной концентрации  $c_{sik} = \rho_{sik}/\rho_{si}$ , истинной плотности  $i$ -й фазы  $\rho_{si}^{\circ}$  и не зависит явно от формы поверхности, двумерных деформаций и т. д., постулируем тожде-

ство Гиббса для  $i$ -й фазы в виде

$$dU_{si} = T_{si} dS_{si} + \sum_{k=1}^n \xi_{sik} dc_{sik} + \alpha_i d \frac{1}{\rho_{si}^0} \quad (12)$$

Здесь  $T_{si}$  — температура  $i$ -й фазы,  $\xi_{sik}$  — химический потенциал единицы массы  $k$ -го компонента в  $i$ -й фазе. Все двумерные фазы предполагаются сжимаемыми. Тождество Гиббса (12) может быть записано также в следующем виде

$$d\rho_{si} U_{si} = T_{si} d\rho_{si} S_{si} + \sum_{k=1}^n \xi_{sik} d\rho_{sik} + \alpha_i d\varepsilon_{si} \quad (13)$$

Энтропию единицы массы поверхностной смеси  $S_s$  определим следующим образом:

$$\rho_s S_s = \sum_{i=1}^m \rho_{si} S_{si} \quad (14)$$

Из уравнений (13) и (14) с учетом уравнений неразрывности и притока тепла следует

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_s S_s = & -\nabla_\alpha \left[ \sum_{i=1}^m \left( \rho_{si} S_{si} v_{si}^\alpha + \frac{q_i^\alpha}{T_{si}} \right) - \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^n \frac{\xi_{sik}^\alpha}{T_{si}} \right] - \sum_{i=1}^m \{ \varepsilon_{si} J_{ni} S \} + \\ & + 2K \sum_{i=1}^m v_{nsi} \rho_{si} S_{si} - \sum_{i=1}^m \frac{\alpha_i}{T_{si}} \frac{d_i \varepsilon_{si}}{dt} - \sum_{i=1}^m \left\{ \left( \frac{1}{T_{si}} - \frac{1}{T} \right) [ \varepsilon_{si} (q_n + w J_{ni}) ] \right\} + \\ & + \sum_{i=1}^m \left\{ \varepsilon_{si} \tau_{ni} \frac{v - v_{si}}{T_{si}} \right\} - \left\{ \frac{1}{T} \left( q_n - \sum_{k=1}^n I_{kn} \xi_k \right) \right\} + \\ & + \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^n \left\{ \varepsilon_{si} J_{ikn} \left[ \frac{\xi_{sik}}{T_{si}} - \frac{\xi_k}{T} - \frac{(v - v_{si})^2}{2T_{si}} \right] \right\} + \sum_{i=1}^m \varepsilon_{si} \pi_i^{*\alpha\beta} \frac{E_{i\alpha\beta}^*}{T_{si}} + \\ & + \sum_{i=1}^m \varepsilon_{si} \pi_i \frac{E_i}{T_{si}} + \sum_{i=1}^m q_{si}^\alpha \nabla_\alpha \frac{1}{T_{si}} - \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^{n-1} I_{sik}^\alpha \nabla_\alpha \frac{\xi_{sik} - \xi_{smn}}{T_{si}} + \\ & + \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=1}^m q_{s(j)} \left( \frac{1}{T_{si}} - \frac{1}{T_{sm}} \right) - \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=1}^m R_{s(j)} \frac{v_{si} - v_{sm}}{T_{sm}} - \\ & - \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\xi_{sik} - \xi_{stn}}{T_{si}} \chi_{sik} + \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^n (m_{s(j)}^k X_{s(j)}^k - m_{s(ij)}^k X_{s(ij)}^k) \quad (15) \end{aligned}$$

$$X_{s(j)}^k = \frac{(v_{s(j)} - v_{si})^2}{2T_{si}} - \frac{(v_{s(j)} - v_{sm})^2}{2T_{sm}} + \frac{U_{s(j)}}{T_{si}} - \frac{U_{s(j)}}{T_{sm}} - \frac{\xi_{stk}}{T_{si}} + \frac{\xi_{smk}}{T_{sm}}$$

$$J_{ikn} = \rho_k (v_{kn} - v_{nsi}), \quad J_{ni} = \rho (v_n - v_{nsi}), \quad J_{kn} = \rho_k (v_{kn} - v_n)$$

$$d_i \varepsilon_{si} / dt = \partial \varepsilon_{si} / \partial t + v_{si}^\alpha \nabla_\alpha \varepsilon_{si}, \quad w = U + p / \rho$$

$$\tau_{ni} = \tau_{ni} + p \mathbf{n}, \quad e_{sia\beta} = 1/2 (\nabla_\alpha v_{si\beta} + \nabla_\beta v_{sia})$$

$$E_{i\alpha\beta} = e_{sia\beta} - b_{\alpha\beta} v_{nsi}, \quad E_i = E_{i\alpha\beta} a^{\alpha\beta}$$

$$E_{i\alpha\beta}^* = E_{i\alpha\beta} - 1/2 E_i a_{\alpha\beta}, \quad \pi_i = 1/2 \pi_i^{\alpha\beta} a_{\alpha\beta}, \quad \pi_i^{*\alpha\beta} = \pi_i^{\alpha\beta} - \pi_i a^{\alpha\beta}$$

Здесь  $w$  – энтальпия объемных фаз,  $\tau_{ni}$  – вязкое напряжение на поверхности  $i$ -й фазы, величины  $X_{s(ij)}^k$  получаются из  $X_{s(ij)}^k$  заменой  $v_{s(ji)}$  и  $U_{s(ji)}$  на  $v_{s(ij)}$  и  $U_{s(ij)}$  соответственно.

При выводе уравнения (15) использовалось соотношение

$$\sum_{k=1}^n \rho_{sik} d\xi_{sik} = -\rho_{si} S_{si} dT_{si} - \varepsilon_{si} d\alpha_i$$

являющееся поверхностным аналогом обычного уравнения Гиббса – Дюгема [17].

Производство энтропии  $\sigma_s$  на поверхности раздела определим следующим образом:

$$\begin{aligned} \sigma_s = & \sum_{i=1}^m \varepsilon_{si} \pi_i \frac{E_i}{T_{si}} + \sum_{i=1}^m \varepsilon_{si} \tau_{ni}^{*\alpha\beta} \frac{E_{i\alpha\beta}}{T_{si}} + \sum_{i=1}^m q_{si} \alpha \nabla \alpha \frac{1}{T_{si}} - \\ & - \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^{n-1} I_{sik}^\alpha \nabla \alpha \frac{\xi_{sik} - \xi_{smn}}{T_{si}} - \sum_{i=1}^m \frac{\alpha_i - \alpha_m}{T_{sm}} \frac{d_m \varepsilon_{si}}{dt} - \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\xi_{sik} - \xi_{sln}}{T_{si}} \chi_{sik} + \\ & + \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^n (m_{s(ji)}^k X_{s(ji)}^k - m_{s(ij)}^k X_{s(ij)}^k) + \\ & + \sum_{i=1}^{m-1} \left( -\alpha_i \frac{d_i \varepsilon_{si}}{dt} + \sum_{j=1}^m q_{s(ji)} \right) \left( \frac{1}{T_{si}} - \frac{1}{T_{sm}} \right) - \\ & - \sum_{i=1}^m \left\{ \left( \frac{1}{T_{si}} - \frac{1}{T} \right) [\varepsilon_{si} (q_n + w J_{ni})] \right\} + \sum_{i=1}^m \left\{ \varepsilon_{si} \tau_{nni} \frac{v_n - v_{sni}}{T_{si}} \right\} + \\ & + \sum_{i=1}^m \left\{ \varepsilon_{si} \tau_{nvi} \frac{v_\tau - v_{\tau si}}{T_{si}} \right\} - \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=1}^m F_{s(ji)}^\alpha \frac{v_{\alpha si} - v_{\alpha sm}}{T_{sm}} - \\ & - \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=1}^m F_{ns(ji)} \frac{v_{nsi} - v_{nsm}}{T_{sm}} + \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^n \left\{ \varepsilon_{si} J_{ikh} \left[ \frac{\xi_{sik}}{T_{si}} - \frac{\xi_k}{T} - \frac{(v - v_{si})^2}{2T_{si}} \right] \right\} \end{aligned} \quad (16)$$

$$\tau_{ni} = n \tau_{nni} + \tau_{nvi}, \quad \mathbf{v} = n v_n + \mathbf{v}_\tau$$

$$\mathbf{v}_{si} = n v_{sni} + \mathbf{v}_{\tau si}, \quad \mathbf{F}_{s(ji)} = n F_{ns(ji)} + e^\alpha F_{\alpha s(ji)}$$

Оставшиеся слагаемые в правой части формулы (15) будем относить к обратному притоку энтропии к поверхности раздела.

Выражение для производства энтропии (16) представляет собой сумму попарных произведений термодинамических потоков на сопряженные термодинамические силы.

Кинетические коэффициенты  $L_{ij}$ , входящие в линейные выражения термодинамических потоков, через силы связаны между собой соотношениями взаимности Онзагера – Казимира [18]

$$L_{ij} = e_i e_j L_{ji}$$

где  $e_i, e_j = 1$ , если термодинамические силы с номерами  $i$  и  $j$  принадлежат  $\alpha$ -типу (т. е. являются четными функциями скоростей микрочастиц),  $e_i, e_j = -1$ , если силы  $\beta$ -типа (т. е. являются нечетными функциями скоростей).

Ввиду громоздкости линейные выражения потоков через силы здесь не выписываются. Ниже перечисляются (выписываются) термодинамические потоки и силы.

## Поверхностные термодинамические потоки

$$\begin{aligned}
 & \varepsilon_{si}\pi_i, \quad d_m \varepsilon_{si}/dt, \quad \chi_{sik}, \quad m_s^k(ji), \quad m_s^k(ij) \\
 & \sum_{j=1}^m q_{s(ji)} - \alpha_i \frac{d_i \varepsilon_{si}}{dt}, \quad q_{si}^\alpha, \quad I_{si}^\alpha, \quad \varepsilon_{si}\pi_i^{*\alpha\beta} \\
 & \sum_{j=1}^m F_{s(ji)}^\alpha, \quad \sum_{j=1}^m F_{ns(ji)}, \quad \varepsilon_{si}(q_n^\nu + w^\nu J_{ni}^\nu) \\
 & \varepsilon_{si} J_{ikn}^\nu, \quad \varepsilon_{si} \tau_{nni}^\nu, \quad \varepsilon_{si} \tau_{n\tau i}^\nu
 \end{aligned} \quad (17)$$

## Поверхностные термодинамические силы

$$\begin{aligned}
 & \frac{E_i}{T_{si}}, \quad \frac{\alpha_m - \alpha_i}{T_{sm}}, \quad \frac{\xi_{sin} - \xi_{sikh}}{T_{si}} \\
 & X_s^k(ji), \quad -X_s^k(ij), \quad \frac{1}{T_{si}} - \frac{1}{T_{sm}}, \quad \nabla_\alpha \frac{1}{T_{si}} \\
 & \nabla_\alpha \frac{\xi_{smn} - \xi_{sikh}}{T_{si}}, \quad \frac{E_{i\alpha\beta}^*}{T_{si}}, \quad \frac{v_{nsm} - v_{nsi}}{T_{sm}}, \quad \frac{v_{sm}^\alpha - v_{si}^\alpha}{T_{sm}} \\
 & \frac{1}{T_\nu} - \frac{1}{T_{si}}, \quad \frac{\xi_{sikh}}{T_{si}} - \frac{\xi_{ik}^\nu}{T_\nu} - \frac{(v^\nu - v_{si}^\nu)^2}{2T_{si}} \\
 & \frac{v_n^\nu - v_{nsi}^\nu}{T_{si}}, \quad \frac{v_\tau^\nu - v_{\tau si}^\nu}{T_{si}}
 \end{aligned} \quad (18)$$

Здесь  $\nu=1$  для первой объемной фазы,  $\nu=2$  — для второй.

В поверхностных термодинамических силах (18) к  $\beta$ -типу относятся первая, девятая, десятая, одиннадцатая, четырнадцатая, пятнадцатая по счету, остальные относятся к  $\alpha$ -типу.

Будем предполагать, что поверхность раздела и объемные фазы изотропны, тогда, согласно принципу Кюри [18], термодинамические потоки будут зависеть от термодинамических сил такой же тензорной размерности. Изотропность поверхности раздела понимается в том смысле, что физические свойства поверхности раздела не зависят от направления в касательной плоскости. Принцип Кюри в двумерном случае заключается в том, что в линейные выражения потоков через силы могут входить только величины, имеющие одинаковые трансформационные свойства по отношению к произвольному ортогональному преобразованию поверхностной системы координат. При этом в двумерном случае потоки зависят от сил и фундаментального тензора поверхности  $a_{\alpha\beta}$ .

Перейдем к обсуждению термодинамических потоков (17) и сил (18). Величины  $\varepsilon_{si}\pi_i$ , зависящие от скалярных сил (18), и  $\varepsilon_{si}\pi_i^{*\alpha\beta}$ , зависящие от тензорных сил (18),

характеризуют вязкие двумерные напряжения в  $i$ -й фазе; величины  $\chi_{sik}$ ,  $m_s^k(ji)$ ,  $m_s^k(ij)$ , характеризующие скорость возникновения  $k$ -го компонента  $i$ -й фазы за счет химических реакций и двумерных фазовых переходов, зависят от всех скалярных сил (18); величины  $q_{s(ji)}$ , характеризующие теплообмен между двумерными фазами, также зависят от всех скалярных сил. Скорость изменения площади, занятой  $i$ -й фазой  $d_m \varepsilon_{si}/dt$  также зависит только от скалярных сил. Поверхностные векторы потоков тепла  $q_{si}^\alpha$  и диффузии  $I_{sik}^\alpha$  зависят от всех векторных термодинамических сил (18). Величины  $\varepsilon_{si}(q_n^\nu + w^\nu J_{ni}^\nu)$  характеризуют необратимый тепловой поток из объема к поверхности, величины  $\varepsilon_{si} J_{ikn}^\nu$  характеризуют массообмен между поверхностью раздела и объемом. Величины  $\varepsilon_{si} \tau_{nni}^\nu$  и  $\varepsilon_{si} \tau_{n\tau i}^\nu$  характеризуют силы трения в объемных фазах, действующие на поверхности раздела в нормальном и касательном направлении соответственно. Величины  $F_{ns(ji)}$  и  $F_{s(ji)}$  характеризуют силу взаимодействия двумерных фаз, связанную с их неравновесностью.

В случае произвольной неизотропной поверхности раздела зависимости потоков от сил значительно усложняются, при этом каждая компонента потока будет зависеть от всех компонент термодинамических сил.

Приведенные уравнения движения пленок ПАВ должны решаться совместно с уравнениями движения объемных фаз, имеющих обычный вид [18].

При некоторых специальных предположениях двумерные уравнения существенно упрощаются и принимают вид известных в гидродинамике граничных условий на поверхности раздела жидкостей.

В заключение отметим, что сопоставление рассматриваемой здесь теории с экспериментом [1] в настоящее время не представляется возможным ввиду отсутствия количественных экспериментальных результатов. Вместе с тем приведенные в данной работе уравнения показывают, какие именно величины и связи между ними должны исследоваться в эксперименте. Отметим также, что представляет интерес вывод уравнений движения пленок ПАВ с концентрированными несжимаемыми островками конденсации молекул.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Адамсон А. У. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979, 568 с.
2. Лайтфут Э. Явления переноса в живых системах. М.: Мир, 1977, 520 с.
3. Harper J. F. On bubbles with small immobile adsorbed films rising in liquids at low Reynolds numbers.— J. Fluid Mech., 1973, v. 58, № 3, p. 539–545.
4. Scriven L. E. Dynamics of a fluid interface.— Chem. Eng. Sci., 1960, v. 12, № 2, p. 98.
5. Slattery J. C. Surfaces. 1. Momentum and moment-of-momentum balances for moving surfaces.— Chem. Eng. Sci., 1964, v. 19, № 6, p. 379–385.
6. Higgins B. Q., Scriven L. E. Interfacial shape and evolution equations for liquid films and other viscopillary flows.— Ind. and Eng. Chem. Fundam., 1979, v. 18, № 3, p. 208–215.
7. Kovac J. Non-equilibrium thermodynamics et interfacial systems.— Physica, 1977, v. 86A, № 1, p. 1–204.
8. Bedeaux D., Albano A. M., Mazur P. Boundary conditions and non-equilibrium thermodynamics.— Physica, 1975, v. 82, A, № 3, p. 319–476.
9. Moeckel G. P. Thermodynamics of an interface.— Arch. Rat. Mech. Anal., 1974, v. 57, p. 255–280.
10. Napolitano L. G. Thermodynamics and dynamics of surface phases.— Acta Astronaut., 1979, v. 6, № 9.
11. Napolitano L. G. Thermodynamics and dynamics of pure interfaces.— Acta Astronaut., 1978, v. 5, № 9, p. 655–670.
12. Lindsay K. A., Straughan B. A thermodynamics viscous interface theory and associated stability problems.— Arch. Rat. Mech. Anal., 1979, v. 71, № 4, p. 307–326.
13. Coy C. Гидродинамика многофазных систем. М.: Мир, 1971. 536 с.
14. Резерфорд С. А. К вопросу о континуальных моделях суспензий.— ПММ, 1978, т. 42, вып. 4, с. 679–688.
15. Нигматуллин Р. И. Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978. 336 с.
16. Сокольников И. С. Тензорный анализ. М.: Наука, 1971. 374 с.
17. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
18. Гроот С. Р. де, Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.

Саранск

Поступила в редакцию  
24.XI.1980

УДК 532.546

#### О ВИХРЕ ПОЛЯ СКОРОСТИ ФИЛЬТРАЦИИ В СРЕДЕ СО СЛУЧАЙНЫМИ НЕОДНОРОДНОСТЯМИ

ШВИДЛЕР М. И.

При изучении кинематики и динамики жидкостей и газов в пористой среде в современной теории фильтрации традиционен уровень рассмотрения, оперирующий такими статистическими понятиями, как скорость фильтрации, среднее давление и т. д. При этом остаются вне рассмотрения чрезвычайно нерегулярные характеристики движения жидких частиц в разветвленной системе поровых каналов. Под частью при таком уровне осреднения естественно подразумевать достаточно большую часть порового пространства, занятого жидкостью или газом. Перемещение таких частиц в пространстве, вообще говоря, сопровождается и их вращением. Следует ожидать, что механизм вращения жидких частиц в существенной степени определя-