

УДК 532.2:613.4

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ГЕТЕРОГЕННОГО РАВНОВЕСИЯ БАРОТРОПНЫХ ЖИДКИХ ФАЗ

ГРИНФЕЛЬД М. А.

На основе результатов [1] исследуются равновесие и устойчивость двухфазной однокомпонентной гетерогенной жидкой системы по отношению к возмущениям произвольной формы. Учитывается влияние поверхностного натяжения, играющего существенную роль при образовании зародышей новой фазы [2]. Выводятся условия равновесия, а также критерий радиальной устойчивости зародышей новой фазы, ограниченных сферической замкнутой границей. Показывается, что радиальная устойчивость сферических зародышей гарантирует также устойчивость по отношению к возмущениям произвольной формы. Выясняется роль конечного размера системы и граничных условий. Для этого исследуются два различных случая: а) система под постоянным внешним давлением, б) система с фиксированным объемом. В первом случае все состояния равновесия оказываются неустойчивыми. Во втором случае имеются как неустойчивые, так и устойчивые конфигурации (в зависимости от соответствующих значений двух безразмерных параметров). Выводится уравнение гиперболы нейтральной устойчивости. Рассматриваются асимптотики очень малого коэффициента поверхностного натяжения и очень большого размера вмещающего сосуда. Первой ситуации отвечают устойчивые конфигурации, второй — неустойчивые.

Для простоты предполагается изотермичность рассматриваемых систем, и вместо принципа Гиббса анализ равновесия и устойчивости базируется на его механическом аналоге: принципе минимума потенциальной механической энергии баротропной гетерогенной жидкой системы. Случай неизотермических возмущений приводит к аналогичным результатам, но выражения соответствующих безразмерных параметров становятся более громоздкими и физически менее прозрачными.

1. Следуя [2], рассмотрим двухфазную однокомпонентную жидкую систему, подверженную воздействию заданного внешнего давления p_0 . В отсутствие других внешних воздействий и при учете поверхностного натяжения с постоянным коэффициентом σ на межфазной границе потенциальная энергия такой системы задается следующим функционалом:

$$E = \int_{\Omega} d\Omega \rho e + \sigma \int_{\Sigma} d\Sigma + p_0 \int_{\Omega} d\Omega \quad (1.1)$$

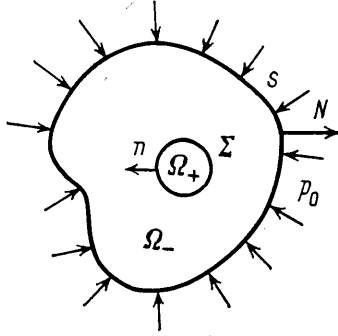
Здесь Ω — объем, занимаемый системой; символ \int' обозначает сумму интегралов по подобъемам, занимаемым каждой из фаз; ρ — плотность фазы; $e(\rho)$ — плотность внутренней энергии баротропной жидкости на единицу массы (в случае изотермической ситуации, как это делается в работе [2], функция e совпадает с плотностью свободной энергии); Σ — межфазная поверхность, для простоты предполагаемая замкнутой; в работе используется эйлерово описание движения континуума; $\bar{\nabla}_i$ — символ ковариантного дифференцирования по пространственным координатам z^i на базе метрического тензора системы отсчета (с помощью этого же тензора осуществляется опускание и поднятие латинских индексов).

Варьирование конфигурации происходит с помощью перемещения частиц вдоль траекторий постоянного векторного поля «возможных» скоростей $f^i(z)$. Одновременно варьируется положение внешней границы s

и межфазной поверхности Σ . Детали техники варьирования подробно описаны в статье [1]. Заданием кусочно-гладкого поля «возможных» скоростей частиц f^i однозначно определяются «возможные» скорости межфазной границы C и внешней границы s по формулам

$$C[\rho]_- = [\rho f^i]_- N_i, \quad c = f^i |_{,n_i} \quad (1.2)$$

Здесь $[\]_-^+$ — символ скачка соответствующей величины на поверхности Σ ; N_i, n_i — единичные нормали к поверхностям Σ и s соответственно (см. фиг. 1).



Фиг. 1

Вычисления, аналогичные [1], приводят к следующей формуле для первой вариации энергии:

$$\begin{aligned} \delta E = & - \int_{\Omega} d\Omega (\rho e)_{, \rho} \nabla_i \rho f^i + \int_{\Sigma} d\Sigma C([\rho e]_-^+ - \sigma b_{\alpha}^{\alpha}) + \quad (1.3) \\ & + \int_s ds c(\rho e + p_0) = \int_{\Omega} d\Omega \rho f^i (\rho e)_{, \rho \rho} \nabla_i \rho + \int_{\Sigma} d\Sigma \{ C([\rho e]_-^+ - \sigma b_{\alpha}^{\alpha}) - \\ & - [(\rho e)_{, \rho} \rho f^i]_-^+ N_i \} + \int_s ds \{ c(\rho e + p_0) + (\rho e)_{, \rho} \rho f^i n_i \} \end{aligned}$$

Комбинируя (1.2), (1.3) и используя произвол, имеющийся в выборе полей f^i , приходим к следующим условиям равновесия: а) внутри каждой из фаз, б) на внешней границе, в) на межфазной границе:

$$\text{а) } \nabla_i \rho = 0, \quad \text{б) } \rho^2 e_{, \rho} = p_0 \quad (1.4)$$

$$\text{в) } [\rho^2 e_{, \rho}]_-^+ = \sigma b_{\alpha}^{\alpha}, \quad [(\rho e)_{, \rho}]_-^+ = 0$$

Здесь b_{α}^{α} — тензор коэффициентов второй квадратичной формы межфазной поверхности (греческие индексы пробегает значения 1, 2).

2. Используя соотношения (1.3), (1.4), в результате вычислений, аналогичных [1], приходим к формуле для второй вариации энергии в окрестности положения равновесия

$$\delta^2 E = \int_{\Omega} d\Omega (\rho e)_{, \rho \rho} \rho^2 (\nabla_i f^i)^2 - \sigma \int_{\Sigma} d\Sigma C(C_{, \alpha}^{\alpha} + C b_{\beta}^{\alpha} b_{\alpha}^{\beta}) \quad (2.1)$$

Здесь $_{, \alpha}$ — символ ковариантного дифференцирования на базе метрического тензора поверхности раздела (с помощью этого же тензора осу-

ществляется опускание и поднятие греческих индексов). Из предыдущего должно быть ясно, что фигурирующие в формуле второй вариации величины ρ , N_i , n_i относятся к равновесной конфигурации; все скачки также вычисляются на равновесной поверхности раздела.

За исключением условий (1.2) и очевидных условий необходимой гладкости «возможных» скорости f^i , C в остальном произвольны.

Зафиксируем предельные значения скоростей f^i на границе Σ по обе стороны и найдем экстремальные значения второй вариации $\delta^2 E$ на множестве «возможных» скоростей, удовлетворяющих этому дополнительному ограничению. При выводе уравнения Эйлера для функционала (2.1) при сделанных ограничениях достаточно проварьировать функционал

$$F = \int_{\Omega} d\Omega (\rho e)_{,\rho\rho} \rho^2 (\nabla_i f^i)^2 \quad (2.2)$$

так как при фиксированных граничных значениях поля f^i скорость поверхности Σ C , а вместе с ней и второй интеграл в соотношении (2.1) оказываются фиксированными. Варьируя функционал F , получаем

$$\delta F = 2 \int_{\Omega} d\Omega (\rho e)_{,\rho\rho} \rho^2 \nabla_i f^i \nabla_j \delta f^j \quad (2.3)$$

На границе Σ в силу наложенных кинематических ограничений вариации «возможных» скоростей δf^i удовлетворяют условиям $\delta f_{\pm}^i|_{\Sigma} = 0$. С учетом этого обстоятельства, проводя в соотношении (2.3) интегрирование по частям, получаем

$$\frac{\delta F}{2} = - \int_{\Omega} d\Omega (\rho e)_{,\rho\rho} \rho^2 \delta f^j \nabla_j \nabla_i f^i + \int_s ds (\rho e)_{,\rho\rho} \rho^2 \nabla_i f^i \delta f^j n_j \quad (2.4)$$

Учитывая соотношение $(\rho e)_{,\rho\rho} \rho^2 \neq 0$, на основании (2.4) приходим к следующим условиям для поля f^i , доставляющего экстремум функционалам F и $\delta^2 E$

$$\nabla_i f^i = A_+, \quad z \in \Omega_+; \quad \nabla_i f^i = A_-, \quad z \in \Omega_-; \quad \nabla_i f^i|_s = 0 \quad (2.5)$$

где A_+ , A_- — некоторые константы.

Комбинируя соотношения (2.5), находим $A_- = 0$. Значение константы A_+ может быть найдено с помощью граничных условий для поля f^i . Действительно, проинтегрируем первое из соотношений (2.5) по подобъему Ω_+ . Используя теорему о дивергенции, получаем

$$A_+ \Omega_+ = \int_{\Sigma} d\Sigma f_+^i N_i \quad (2.6)$$

Здесь используются обозначения Ω_{\pm} для абсолютных величин подобъемов.

Из (2.5), (2.6) можно получить

$$\nabla_i f^i = \Omega_+^{-1} \int_{\Sigma} d\Sigma f_+^i N_i, \quad z \in \Omega_+ \quad (2.7)$$

Из (2.1), (2.7) находим следующее выражение для экстремальных значений второй вариации $\delta^2 E$ при фиксированных значениях полей f_{\pm}^i на обеих сторонах поверхности:

$$\delta^2 E_{\text{extr}} = \frac{\rho^2 (\rho e)_{,\rho\rho}}{\Omega_+} \left(\int_{\Sigma} d\Sigma f_+^i N_i \right)^2 - \sigma \int_{\Sigma} d\Sigma C(C; \alpha + C b_{\rho}^{\alpha} b_{\alpha}^{\rho}) \quad (2.8)$$

В состоянии равновесия плотности внутри каждой фазы постоянны и лишь на межфазной поверхности Σ терпят разрыв, равно как и величины $(\rho e)_{\rho\sigma}$. Из физических соображений ясно, что замкнутой поверхностью раздела фаз может быть только сфера, что и будет учтено в дальнейших рассуждениях (сферичность нетрудно также доказать строго, приняв в расчет уравнения фазового равновесия (1.4)).

Формула Гамильтона — Кэли [3] для тензора второго ранга b_{ω}^{π} дает

$$b_{\omega}^{\pi} b_{\gamma}^{\omega} = b_{\alpha}^{\alpha} b_{\gamma}^{\pi} - |b_{\beta}^{\alpha}| \delta_{\gamma}^{\pi} \quad (2.9)$$

Производя в (2.9) свертывание по индексам π, γ , получаем

$$b_{\omega}^{\pi} b_{\pi}^{\omega} = (b_{\alpha}^{\alpha})^2 - 2|b_{\beta}^{\alpha}| \quad (2.10)$$

Но b_{α}^{α} — сумма главных кривизн поверхности, а $|b_{\beta}^{\alpha}|$ — произведение главных кривизн, так что для сферы радиуса R (2.10) дает

$$b_{\omega}^{\pi} b_{\pi}^{\omega} = 2/R^2 \quad (2.11)$$

Комбинируя (2.8), (2.11), получаем

$$\frac{\delta^2 E_{\text{extr}} \Omega_+^{-1/2}}{\rho_+^2 (\rho e)_{\rho\rho+}} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \left(\int_{s_1^3} ds_1^3 a_+\right)^2 - \Pi \int_{s_1^3} ds_1^3 C (C_{;\omega}^{\omega} + 2C) \quad (2.12)$$

где $C_{;\omega}^{\omega}$ — оператор Лапласа на поверхности единичной сферы s_1^3 , по которой осуществляется также интегрирование. Здесь и в дальнейшем используются обозначения a_{\pm} для величин $f_{\pm}^i N_i$, а также следующие безразмерные параметры:

$$\Pi = \frac{\sigma \Omega_+^{-1/2}}{\rho_+^2 (\rho e)_{\rho\rho+}}, \quad M = \frac{\rho_-^2 (\rho e)_{\rho\rho-\Omega_+}}{\rho_+^2 (\rho e)_{\rho\rho+\Omega_-}} \quad (2.13)$$

3. Представим функции a_{\pm}, C в виде рядов по сферическим гармоникам $Y_{mn}(\theta, \varphi)$

$$a_{\pm} = \sum_{\substack{0 \leq n < \infty \\ |m| \leq n}} A_{mn\pm} Y_{mn}, \quad C = \sum_{\substack{0 \leq n < \infty \\ |m| \leq n}} B_{mn} Y_{mn} \quad (3.1)$$

Как известно [4], справедливы соотношения

$$\int_{s_1^3} ds_1^3 Y_{mn}^2 = \frac{4\pi}{\varepsilon_m (2n+1)} \frac{(n+|m|)!}{(n-|m|)!}; \quad \varepsilon_m = \begin{cases} 1, & m=0 \\ 2, & m \neq 0 \end{cases} \quad (3.2)$$

$$Y_{mn;\alpha}^{\alpha} = -n(n+1) Y_{mn} \quad (3.3)$$

Используя (3.1) — (3.3), приводим (2.12) к виду

$$\frac{\delta^2 E_{\text{extr}} \Omega_+^{-1/2}}{\rho_+^2 (\rho e)_{\rho\rho+}} = (36\pi)^{1/2} A_{00+}^2 + \Pi \sum_{\substack{0 \leq n < \infty \\ |m| \leq n}} \frac{4\pi}{\varepsilon_m (2n+1)} \frac{(n+|m|)!}{(n-|m|)!} (n-1)(n+2) B_{mn}^2 \quad (3.4)$$

В силу ортогональности различных сферических гармоник соотношения (3.1) дают

$$B_{mn} = \frac{1}{1-\gamma} A_{mn+} - \frac{\gamma}{1-\gamma} A_{mn-} \quad (\gamma = \rho_-/\rho_+) \quad (3.5)$$

Из (3.4), (3.5) следует, что для неотрицательной определенности второй вариации энергии необходимо и достаточно, чтобы выполнялось условие радиальной устойчивости, т. е. условие неотрицательной определенности

ности квадратичной формы величин A_{00+} , A_{00-}

$$\left[(36\pi)^{2/3} - \frac{8\pi\Pi}{(1-\gamma)^2} \right] A_{00+}^2 + \frac{16\pi\gamma\Pi}{(1-\gamma)^2} A_{00+}A_{00-} - \frac{8\pi\gamma^2\Pi}{(1-\gamma)^2} A_{00-}^2 \quad (3.6)$$

Однако поскольку коэффициент при члене A_{00-}^2 заведомо отрицателен, в рассматриваемом случае всегда имеет место неустойчивость равновесия.

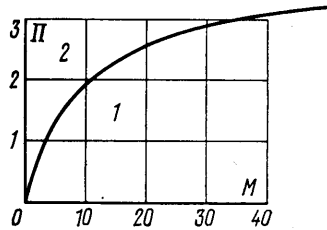
Иная картина — когда система заключена в замкнутый сосуд. В этом случае вторая вариация энергии по-прежнему имеет вид (2.1). Однако экстремальное значение второй вариации при фиксированных предельных значениях «возможных» скоростей на межфазной границе теперь уже не дается формулой (2.8). Действительно, множество «возможных» скоростей в рассматриваемом случае на внешней границе s должно удовлетворять условию непротекания

$$f^i|_s n_i = 0 \quad (3.7)$$

Принимая во внимание ограничение (3.7) и повторяя рассуждения предыдущего пункта, вместо соотношения (2.8) в рассматриваемом случае получаем для экстремального значения второй вариации энергии формулу

$$\delta^2 E_{\text{extr}} = \frac{(\rho e)_{\rho\rho} \rho_+^2}{\Omega_+} \left(\int_{\Sigma} d\Sigma a_+ \right)^2 + \frac{(\rho e)_{\rho\rho} \rho_-^2}{\Omega_-} \left(\int_{\Sigma} d\Sigma a_- \right)^2 - \sigma \int_{\Sigma} d\Sigma C (C_{\alpha}^{\alpha} + C b_{\beta}^{\alpha} b_{\alpha}^{\beta}) \quad (3.8)$$

Используя разложение по сферическим гармоникам, убеждаемся, что для неотрицательной определенности второй вариации энергии необходимо



Фиг. 2

и достаточно, чтобы выполнялось условие радиальной устойчивости, которое в рассматриваемом случае с помощью обозначений (2.13) можно записать в виде

$$\left[(36\pi)^{2/3} - \frac{8\pi\Pi}{(1-\gamma)^2} \right] A_{00+}^2 + \frac{16\pi\gamma\Pi}{(1-\gamma)^2} A_{00+}A_{00-} + \left[(36\pi)^{2/3}M - \frac{8\pi\gamma^2\Pi}{(1-\gamma)^2} \right] A_{00-}^2 = \chi \geq 0 \quad (3.9)$$

Условия неотрицательной определенности квадратичной формы χ имеют следующий вид:

$$(36\pi)^{2/3}(1-\gamma)^2 \geq 8\pi\Pi, \quad (36\pi)^{2/3}(1-\gamma)^2 M \geq 8\pi\gamma^2\Pi \quad (3.10)$$

$$\left[(36\pi)^{2/3} - \frac{8\pi\Pi}{(1-\gamma)^2} \right] \left[(36\pi)^{2/3}M - \frac{8\pi\gamma^2\Pi}{(1-\gamma)^2} \right] \geq \frac{64\pi^2\gamma^2\Pi^2}{(1-\gamma)^4}$$

Из трех соотношений (3.10) второе — следствие остальных, последнее же можно переписать в виде

$$(36\pi)^{2/3}M - \frac{8\pi}{(1-\gamma)^2} M\Pi - \frac{8\pi\gamma^2}{(1-\gamma)^2} \Pi \geq 0$$

Нетрудно видеть, что при $\Pi=0$ (условие отсутствия поверхностного натяжения) все условия устойчивости выполняются автоматически. На фиг. 2 цифрами 1 и 2 отмечены области устойчивых и неустойчивых конфигураций соответственно в пространстве M, Π . Гипербола нейтральной устойчивости дается уравнением (на фиг. 2 значение параметра $\gamma=3$)

$$\Pi = \frac{(36\pi)^{3/2}}{8\pi} \frac{(1-\gamma)^2 M}{M+\gamma^2}$$

Можно заметить, что при любом фиксированном $\Pi \neq 0$ и достаточно малом значении M система выходит из области устойчивости. Вспоминая смысл безразмерных параметров, заключаем, что, увеличивая объем вмещающего сосуда при неизменных интенсивных термодинамических параметрах фаз, систему всегда можно вывести из состояния устойчивого равновесия.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гринфельд М. А.* Устойчивость гетерогенного равновесия в системе с жидкими фазами. — Изв. АН СССР. МЖГ, 1982, № 2, с. 88–94.
2. *Леонтович М. А.* Введение в термодинамику. М.—Л.: Гостехиздат, 1952. 200 с.
3. *Каган В. Ф.* Основы теории поверхностей в тензорном изложении. Ч. 1. М.—Л.: Гостехиздат, 1947. 512 с.
4. *Морс Ф. М., Фешбах Г.* Методы теоретической физики. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, т. 1. 930 с.; т. 2. 886 с.

Москва

Поступила в редакцию
12.X.1981