ИПМ им.М.В.Келдыша РАН • Электронная библиотека

Препринты ИПМ • Препринт № 57 за 2025 г.

ISSN 2071-2898 (Print)
ISSN 2071-2901 (Online)

А.В. Колесниченко

Построение гетерогенной среды для комплексного моделирования физико-химических и динамических процессов на газожидком спутнике Сатурна Энцеладе

Статья доступна по лицензии
Creative Commons Attribution 4.0 International

Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Колесниченко А.В. Построение гетерогенной среды для комплексного моделирования физико-химических и динамических процессов на газожидком спутнике Сатурна Энцеладе // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2025. № 57. 48 с. EDN: SLIOQF
https://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2025-57

О р д е н а Л е н и н а
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ
имени М.В. Келдыша
Р о с с и й с к о й а к а д е м и и н а у к

А.В. Колесниченко

Построение гетерогенной среды для комплексного моделирования физико-химических и динамических процессов на газожидком спутнике Сатурна Энцеладе

Москва — 2025

Колесниченко А.В.

Построение гетерогенной среды для комплексного моделирования физико-химических и динамических процессов на газожидком спутнике Сатурна Энцеладе

Аннотация. Целью данной работы является феноменологическое конструирование модели многофазной многокомпонентной химически активной континуальной среды, в рамках которой предполагается комплексное исследование газожидкостных спутников планет–гигантов Солнечной системы. Подобный подход допускает интегрирование специализированных моделей отдельных динамических и физико-химических процессов в водных океанах этих космических объектов в единое целое, т. е. учитывает их сложность и воздействие друг на друга, вызывающее существенные обоюдные изменения. Разработка модели гетерогенного континуума проведена для многослойных неидеальных сред методами многоскоростной механики и неравновесной термодинамики с учетом несимметричности тензора давлений сред-фаз, равновесных химических реакций, фазовых переходов и процессов тепло и массопереноса.

Развитый подход предназначен в первую очередь для математического моделирования водяного океана и ледяной оболочки спутника Сатурна Энцелада, под поверхностью которого вероятно можно искать внеземную жизнь в Солнечной системе.

Ключевые слова: методы многоскоростной механики и неравновесной термодинамики, соотношения Стефана-Максвелла для гетерогенных сред, газожидкостные космические объекты.

Aleksandr Vladimirovich Kolesnichenko

Construction of a heterogeneous environment for complex modeling of physical, chemical and dynamic processes on gas-liquid Saturn's moon Enceladus

Abstract. The aim of this work is to design a multiphase, multicomponent, chemically active continuous medium for complex modeling of gas-liquid satellites of the giant planets of the Solar System, i.e. allowing for the integration of various theoretical models into a single whole and taking into account the diversity, mutual influence, and complexity of the numerous physical, chemical, and dynamic phenomena and processes occurring on them. Using nonequilibrium thermodynamics methods, a model of a heterogeneous continuum has been constructed taking into account the asymmetry of the pressure tensor of the phase media, equilibrium chemical reactions, phase transitions, and heat and mass transfer processes.

The developed approach is intended primarily for mathematical modeling of the water ocean and icy shell of Saturn's moon Enceladus, under whose surface one can likely search for extraterrestrial life in the Solar System.

Keywords: methods of multi-velocity mechanics and nonequilibrium thermodynamics, Stefan-Maxwell relations for heterogeneous media, gas-liquid space objects.

ВВЕДЕНИЕ

Многофазные многокомпонентные газожидкостные химически активные среды широко представлены в тех областях Солнечной Системы, в которых воды действительно чрезвычайно много. Это касается, в частности, больших спутников Юпитера и Сатурна. В свите Юпитера это: Европа, Ганимед и Каллисто, а у Сатурна наиболее интересен в контексте данной статьи шестой по размеру ледяной спутник Энцелад (см. Дамбек и др., 2016).

Энцелад (Enceladus) - спутник Сатурна немного крупнее Луны, имеющий правильную шарообразную форму и обладающий подповерхностным океаном (глубиной около 30 км) под ледяной мантией. Его радиус - более 250 км - примерно в 25, а масса - в 200 тысяч раз меньше, чем у Земли. Он находится на расстоянии 237000 км от Сатурна (180 000 км от верхней границы облаков) и облетает вокруг Сатурна за 33 часа. Общая плотность Энцелада - 1,6 г $см^{-3}$, что немногим больше плотности воды. Его поверхность отражает около 98% падающего на нее света, что делает Энцелад очень светлым и ярким небесным телом. Энцелад расположен в плотной части диффузного Е-кольца Сатурна, которое может состоять из частиц, выбрасываемых с поверхности спутника. Поскольку Сатурн и остальные планеты-гиганты находятся далеко за пределами зоны обитаемости, то их спутники почти не получают солнечного тепла. Тем не менее, на этих спутниках, в особенности на покрытой ледяной коркой Энцеладе есть целые океаны соленой воды[1)] (соленость около 30 г $кг^{-1}$), а на дне находятся горячие источники. Это связано с тем, что недра этого спутника (легко деформируемое пористое силикатное ядро радиусом 180-185 км, сквозь которое вода способна просачиваться) разогревается за счет действия гравитационных сил до температуры более 700 °С. Последнее связано с действием приливных сил, которые возникают при движении Энцелада в гравитационном поле гигантского Сатурна. Различные участки спутника притягиваются к нему с разной силой, что создает деформацию ядра и силы трения, которые разогревают Энцелад (Travis, Schubert, 2015; Rekier и др., 2019). Помимо этого, тепло генерирует также либрация − колебание спутника из-за орбитального резонанса. Приливный нагрев влияет на возникновение конвекции в ледяной оболочке Энцелада (Běhounková и др., 2013). Несмотря на свои небольшие размеры, этот спутник имеет активное ядро, которое нагревает подповерхностный океан, а тот, в свою очередь, питает сеть мощных гейзерообразных шлейфов воды и соленых шлейфов, прорывающихся

[1)] Спутники Юпитера Европа и Ганимед также располагают подповерхностными океанами.

сквозь ледяную оболочку Энцелада и бьющих на десятки километров в высоту. (Hansen и др., 2006; Howett и др., 2011). При помощи установленных на борту станции «Кассини» приборов удалось определить, что эти гейзеры содержат удивительную смесь летучих веществ, включая углекислый газ, водяной пар и окись углерода. Обнаружены также следы молекулярного азота, простых углеводородов и сложных органических химикатов.

В период с 2004 по 2017 года станция «Кассини» совершила 147 сближений и выполнила 23 близких пролета над Энцеладом, чья поверхность полностью покрыта льдом. С использованием собранных при этом данных, была создана глобальная инфракрасная карта этого необычного тела (*Рис.*1).

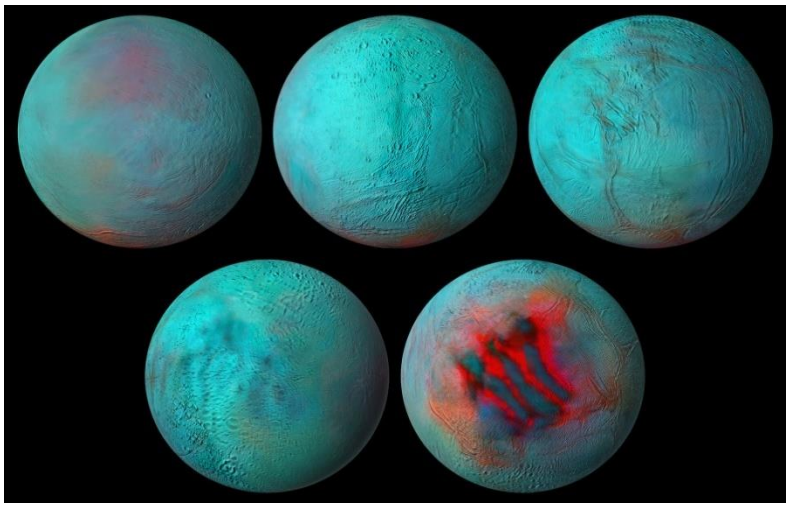

*Рис.*1. На рисунке показаны пять инфракрасных снимков Энцелада с центром на передней стороне, обращённой к Сатурну, и на задней стороне в верхнем ряду, а также на Северном и Южном полюсах в нижнем ряду. Спектральные вариации соответствуют различным цветам на изображениях. Они особенно заметны в районе с четырьмя крупными тектоническими разломами ледяной поверхности на Южном полюсе, известными как «Тигровые полосы», в которых расположены гейзеры. Однородный красный цвет на первом изображении, скорее всего, обусловлен недавним обнажением пресноводного льда. Это может быть признаком горячих точек на морском дне.
(Фото и иллюстрации взяты из открытых источников; см. www.youtube.com).

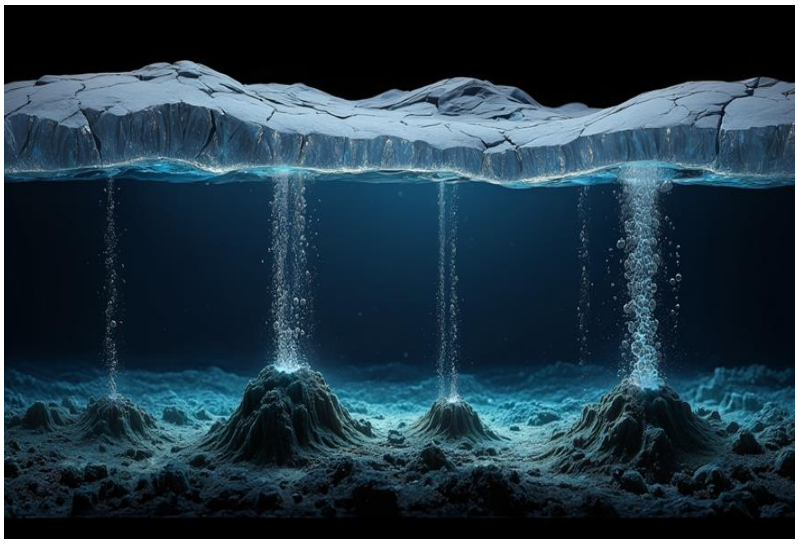

Рис. 2 Предполагаемая структура Энцелад. Под ледяным панцирем находится глобальный океан глубиной 40 км, омывающий твердое силикатное пористое ядро (*иллюстрация*).
Автор иллюстрации:
ИИ Copilot Designer//DALL·E 3

Источник: www.bing.com

Измерения либрации на Энцеладе, выполненные в 2018 году, доказывают существование глобального подповерхностного глобального соленого океана. Это позволяет смотреть на него как на потенциально благоприятную для жизни среду (*Рис*.2). Поскольку Энцелад очень быстро вращается вокруг планеты (один оборот за 1,37 земного дня), то на орбите остаются шлейфы водяного пара, которые замыкаются в кольцо вокруг Сатурна. Приливное притяжение Сатурна влияет также на гейзеры, меняя ширину ущелий, из которых извергается гигантские шлейфы водяного пара и ледяных части, иногда длиннее диаметра самого спутника. Гейзеры бьют из разломов на южном полюсе (*Рис*.3), названных «тигровыми полосами». Они питают веществом кольцо Е Сатурна и объясняют наличие атмосферы из водяного пара у спутника.

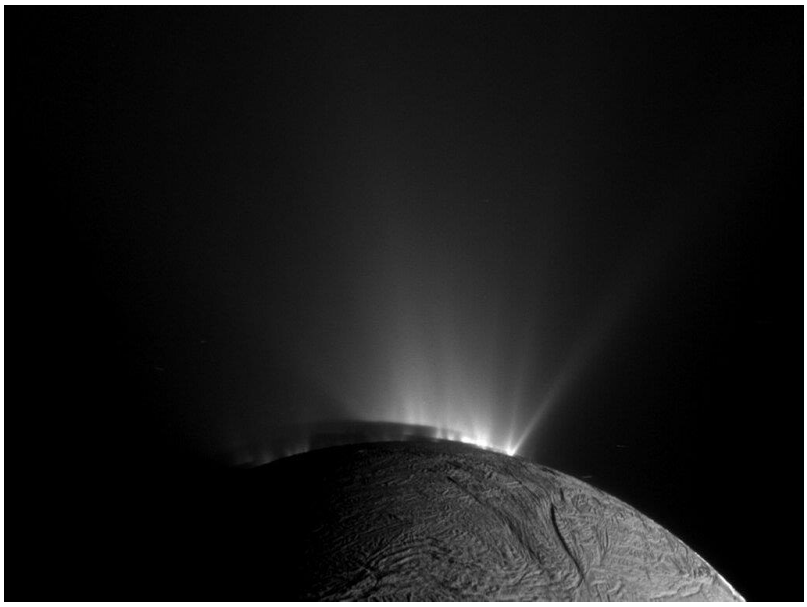

Рис. 3. (снимок). Выбросы гейзеров на южном полюсе Энцелада, на котором сосредоточен целый ряд гейзеров, активно выбрасывающих в космос воду из его подповерхностного океана. Анализ вещества из водяных шлейфов Энцелада показал, что оно содержит соли, углекислый газ, метан, аммиак, водород и метанол. Все это свидетельствует о том, что на дне океана проходят активные гидротермальные процессы (фото взято из открытых источников; см. www.youtube.com).

Вместе с тем часть воды из шлейфов возвращается на поверхность в процессе, похожем на выпадение снега. Ледяная корка покрывает спутник Сатурна слоем толщиной 20-25 км, который к полюсам истончается до 1–5 км, позволяя струям замерзших частиц, смешанных с водным паром, вырываться сквозь трещины мощными криогей- зернами. Состав этих выбросов был проанализирован зондом “Cassini”, который обнаружил в них и следы обычных силикатных пылинок, появление которых требует довольно высоких температур, не ниже 90°С. Эти наблюдения указывают на существование мощного источника тепла. Уровень шкалы pH в подледном океане Энцелада составляет примерно 10,6. Шкала pH измеряет кислотность или щелочность среды от 0 (максимальная кислотность) до 14 (максимальная щелочность), т. е. океан Энцелада - это весьма кон-

центрированный щелочной “бульон”. Этот процесс, известный как серпентинизация, создает химический дисбаланс и выделяет побочные продукты, например, молекулярный водород. Водяные струи, исходящие из недр Энцелада, содержат до 1,4 процента молекулярного водорода и до 0,8 процента углекислого газа. Как известно, молекулярный водород и углекислый газ критически важны для биосинтеза метана микроорганизмами. Помимо этого, в подледном океане Энцелада обнаружили повышенное содержание метана, аммония, углекислого газа и много органических соединений, участвующих в синтезе белков и ДНК.

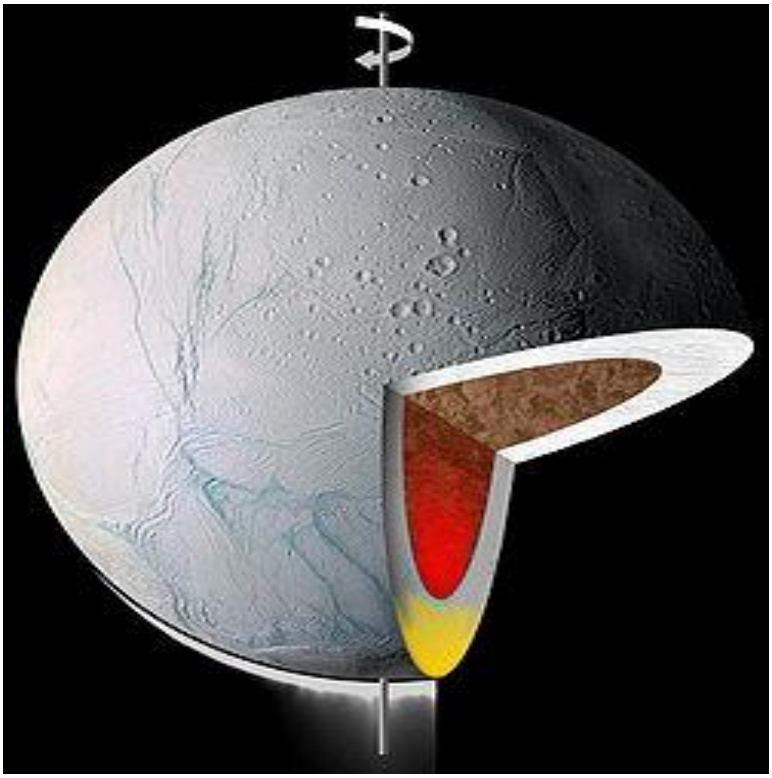

Рис. 4. Внутренняя структура Энцелада: модель на основе последних данных “Кассини”. Коричневым обозначено силикатное ядро, белым— мантия, богатая водяным льдом. Жёлтое и красное— предполагаемое куполообразное геологическое образование (диапир) под Южным полюсом, состоящее из материала с пониженными плотностью и вязкостью по сравнению с окружающим веществом. Из-за этого происходит его гравитационное всплытие к поверхности спутника (фото и иллюстрация взяты из открытых источников; см. www.youtube.com).

Структура подледного мира Энцелада состоит из фазовых слоев (твердых, жидких и кашеобразных, состоящих из частично растаявшего льда и соленой воды под южным полюсом спутника), которые замедляют перемещение химических и биологических частиц (*Рис.*4). Океан Энцелада представляет собой солевой раствор (Glein и др.,2015; Cael, Ferrari, 2017), содержащий хлорид натрия, а также диоксид углерода, метан, аммиак и другие органические вещества (Waite и др., 2017; Postberg и др., 2018; Glein, Waite, 2020). Таким образом, состав подповерхностного океана Энцелада представляет собой схожую с некоторыми земными озерами среднещелочную жидкость, которая может быть пригодной для существования глубоководных землеподобных микроорганизмов, особенно учитывая наличие питательных веществ и умеренной солености. Так что, если и искать где-либо внеземную жизнь в Солнечной системе, так это под поверхностью

Энцелада, а не на Марсе (Cullum и др., 2016). Из-за большой удаленности миссия на Энцелад требует длительной подготовки. К сожалению, в ближайшие десятилетия никаких автоматических миссий в окрестности Сатурна не планируется. Тем не менее для успеха будущих космических миссий будут необходимы многочисленные исследования, проведенные на основе математического моделирования различных динамических и физико-химических процессов в глубинных средах, подобных водному океану Энцелада.

В связи с этим проблема конструирования модели гетерогенной многокомпонентной химически активной среды с усложненными физико-химическими характеристиками с целью постановки и численных расчетов на ее основе широкого класса актуальных задач, связанных с образованием и эволюцией газожидкостных космических объектов в Солнечной системе, является в настоящее время перспективной и привлекательной задачей планетной космогонии. Она представляет собой в общем случае сложную задачу. При этом следует заметить, что известные в литературе немногочисленные модели циркуляции соленого океана и приливного нагрева среды подобных газожидкостных космических объектов до сих пор конструируются в рамках облегченной классической гидродинамики океана (см., например, Czechowski, Leliwa-Kopystynski,2002; Wunsch, Ferrari, 2004; Roberts, Nimmo, 2008) без учета комплекса многочисленных взаимосвязанных явлений и процессов, перечисленных выше.

Вместе с тем, формализм континуальной многоскоростной механики и термодинамики необратимых процессов (см., например, Meixner, Reik, 1959; de Groot, Mazur, 1962; Гиршфельдер др., 1961; Gyarmati,1970; Седов, 1973, 1980; Пригожин, Кондепуди, 2002; Колесниченко, 2017), являясь важным инструментарием при изучении процессов переноса в гетерогенных средах, позволяет получить систему дифференциальных уравнений движения моделируемой многофазной системы и наиболее полный вид определяющих (реологических) соотношений для термодинамических потоков и сил, входящих в них. С этой целью он многократно применялся в задачах космогонии для моделирования газовых и плазменных космических объектов с той или иной глубиной проработки у разных авторов. Достаточно полный обзор наиболее важных результатов в этом направлении исследований можно найти, например, в монографиях (Колесниченко, Маров, 1998; Колесниченко, 2017). В отличие от этих исследований проблема построения модели подледного слоистого океана, рассматриваемая в данной статье, связана с построением замкнутой системы уравнений движения гетерогенной химически активной среды при заданных физико-химических свойствах каждой

фазы в отдельности и ее исходной сложной структуры. При этом динамика океана играет ключевую роль в интерпретации этой структуры, поскольку она контролирует перенос материалов из недр водопроницаемого ядра к поверхностной ледяной оболочке (Zeng, Jansen, 2023). Число физико-химических и динамических эффектов, которые должны найти свое отражение в базовых уравнениях модели, определяется в общем случае многообразием, взаимовлиянием и сложностью учитываемых при моделировании явлений в океане. К таким эффектам можно отнести: фазовые переходы вещества; химические реакции; силовое взаимодействие между фазами; наличие границы раздела жидкой фазы с другими текучими средами и пористыми породами твердого ядра и ледяной коркой поверхности; существование сил поверхностного натяжения; пульсационное и хаотическое движение; явления релаксации и так далее (см., например, Zeng, Jansen, 2021). Определенное сочетание фаз и их структуры, способов взаимодействия и взаимопревращений в каждой конкретной задаче требует определенных усилий по разработке модельных уравнений для описания динамических и физико-химических процессов в океане, начиная от процессов приливного нагрева и их влияния на поддержание жидкого океана под ледяной коркой, моделирование океанической циркуляции через геострофические вихри и процессов массопереноса между дном и поверхностью, до исследования гидротермальной активности на дне океана и ее влияния на состав воды, создания модели химического состава океана на основе анализа ледяных частиц из шлейфа, термодинамического моделирования состояния подповерхностных вод и их взаимодействие с ледяной корой.

В работе впервые получены термодинамическими методами уравнения для скоростей относительного движения фаз в форме соотношений Стефана-Максвелла для многофазной континуальной среды, обобщающие аналогичные уравнения для многокомпонентной диффузии в смеси идеальных газов (Muckenfuss,1973). Следует отметить, что подобный термодинамический подход к описанию процессов тепло- и массопереноса достаточно полно был разработан для многокомпонентных смесей неидеальных газов (см., например, Колесниченко, Тирский, 1976; Колесниченко, 2017; Колесниченко, Маров, 1998, 2020]), когда диффузионное перемешивание происходит на молекулярном уровне, и каждая компонента вещества "размазана" по всему элементарному объему. Отличие гомогенной системы от рассматриваемого здесь гетерогенного континуума состоит, главным образом, в присутствии в нем межфазовых границ на микроуровне, причем каждая фаза занимает только часть элементарного объема рассматриваемой системы (в частности, насыщенной пористой фазы, соотнесенной

с силикатным ядром). Кроме этого, в работе при термодинамическом моделировании многофазного континуума учитывался вклад макроскопической кинетической энергии фаз в полную энергию системы. Заметим, что при описании многокомпонентной чисто газовой смеси подобная добавка, являясь величиной второго порядка малости, не принимается во внимание (Седов,1973).

1. ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ ДЛЯ МНОГОСКОРОСТНЫХ КОНТИНУУМОВ С ВНУТРЕННИМ УГЛОВЫМ МОМЕНТОМ И ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ

Основные определения. По степени однородности, по наличию внутренних поверхностей раздела термодинамические системы подразделяют на гомогенные и гетерогенные. Гомогенная система является физически и химически однородной, т.е. не имеет внутренней поверхности раздела, отделяющей ее части, различающиеся либо по физическому строению, либо по составу и химическим свойствам. Гетерогенная система состоит из различных по физическим и/или химическим свойствам частей, отделенных друг от друга поверхностями раздела. Эти части (фазы) представляют собой чистое вещество в определенном агрегатном состоянии с известной структурой, одинаковым составом и свойствами. Компонентами являются вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для образования всех возможных фаз данной системы в ее равновесном состоянии. Фазовые превращения связаны с термодинамическими процессами, при которых составляющие систему вещества переходят из одной фазы в другую. Наиболее важным вопросом о макроскопическом состоянии фаз является вопрос об условиях, при которых гетерогенная система находится в равновесии. Известно, что если система находится в равновесии, то температура, давление и химические потенциалы компонентов во всех фазах одинаковы. Максимально возможное количество фаз в равновесной системе определяется правилом фаз Гиббса.

Базовые уравнения движения для фазы гетерогенной системы. Рассмотрим открытую систему, состоящую из Φ взаимопроникающих движущихся газожидкостных фаз α ($\alpha=\overline{1,\Phi}$) при абсолютной температуре $T(\mathbf{x},t)$ и фазовом давлении $p^{\alpha}(\mathbf{x},t)$ и N компонентов вещества k ($k=\overline{1,N}$), причем между компонентами системы возможны r' независимых химических реакций, не считая $N(\Phi-1)$ простых переходов химических веществ из одной фазы в другую. Далее верхний греческий индекс $\alpha,\beta,..$ используется для обозначения номера

фазы; нижний латинский индекс $j,k,..$ используется для обозначения компонентов отдельных веществ в фазе.

Пусть $n_k^\alpha(\mathbf{x},t)$, $\rho^\alpha(\mathbf{x},t)$, $p^\alpha(\mathbf{x},t)$ и $\mathbf{v}^\alpha(\mathbf{x},t)$ − соответственно число молей k-ой компоненты, массовая плотность вещества (в единице объема совокупного континуума), давление и вектор гидродинамической скорости в α фазе. При этом в качестве термо-гидродинамических параметров фазы будем использовать величины, осредненные как по совокупному элементарному объему $\delta V := \sum_\alpha \delta V^\alpha$ (занимаемому всей системой в целом), так и по части элементарного объема δV^α, занятой α фазой. В частности, наряду с массовой плотностью вещества отдельной фазы $\rho^\alpha(\mathbf{x},t) := \sum_{k=1}^{N} m_k n_k^\alpha = \sum_{k=1}^{N} \rho_k^\alpha$, будем использовать также истинную массовую плотность этой фазы, определяемую выражением $\tilde{\rho}^\alpha(\mathbf{x},t) := \rho^\alpha / a^\alpha$, где V − объем системы; $a^\alpha(\mathbf{x},t)\,(:= \delta V^\alpha / \delta V;\ \sum_\alpha a^\alpha(\mathbf{x},t) = 1)$ − так называемое объемное содержание α фазы (доля объема смеси, занимаемая α фазой). Именно величины типа $\tilde{\rho}^\alpha(\mathbf{x},t)$ совместно с другими параметрами, относящимися к своему континууму (такими как удельные энтропия $\tilde{S}^\alpha(\mathbf{x},t)$, внутренняя энергия $\tilde{\varepsilon}^\alpha(\mathbf{x},t)$ и т.п.), определяют свойства фаз в различных термодинамических состояниях (см. Нигматулин, 1987).

Предполагая далее, что каждая фаза находится в состоянии локального термодинамического равновесия и учитывая при этом взаимодействие с внешней средой, запишем балансовые уравнения сохранения плотности вещества сорта k, плотности импульса и энергии в отдельной фазе в следующем общем виде:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_k^\alpha + \nabla\cdot\left(\rho_k^\alpha \mathbf{v}^\alpha + \mathbf{J}_k^\alpha\right) = \sum_{\rho=1}^{r} m_k \nu_{k,\rho}^\alpha \xi_\rho, \quad (k=\overline{1,N};\ \alpha=\overline{1,\Phi}), \tag{1}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho^\alpha \mathbf{v}^\alpha) + \nabla\cdot\left(\rho^\alpha \mathbf{v}^\alpha \mathbf{v}^\alpha + \mathbf{p}^\alpha\right) = \sum_{\beta-1}^{\Phi} \boldsymbol{\sigma}^{\alpha\beta} + \sum_{k=1}^{N} \rho_k^\alpha \mathbf{f}_k^\alpha, \tag{2}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho^\alpha u^\alpha) + \nabla\cdot\left(\mathbf{q}^\alpha + u^\alpha \mathbf{J}^\alpha + \mathbf{p}^{\alpha T}\cdot \mathbf{v}^\alpha + \sum_{k=1}^{N} \psi_k^\alpha \mathbf{J}_k^\alpha\right) = \sum_{\beta=1}^{\Phi} \mathrm{E}^{\alpha\beta}, \tag{3}$$

Здесь $\rho^\alpha(\mathbf{x},t) := \sum_k m_k n_k^\alpha$, $\mathbf{v}^\alpha(\mathbf{x},t) := \sum_k \rho_k^\alpha \mathbf{v}_k^\alpha / \rho^\alpha = \sum_k c_k^\alpha \mathbf{v}_k^\alpha$ − соответственно приведенная массовая плотность и среднемассовая гидродинамическая скорость

фазы α; $c_k^\alpha = \rho_k^\alpha / \rho^\alpha$ – весовая доля вещества сорта k в α-фазе; $\mathbf{v}_k^\alpha$ – гидродинамическая скорость частиц сорта k в α-фазе; $\mathbf{J}_k^\alpha(\mathbf{x},t) := \rho_k^\alpha(\mathbf{v}_k^\alpha - \mathbf{v}^\alpha) = \rho_k^\alpha \mathbf{w}_k^\alpha$ – диффузионный поток k-ой компоненты вещества в α фазе, $\sum_k \mathbf{J}_k^\alpha = 0$; $\mathbf{w}_k^\alpha(\mathbf{x},t) := (\mathbf{v}_k^\alpha - \mathbf{v}^\alpha)$ – скорость диффузии; m_k – мольная масса (грамм-молекулярный вес) k – компоненты; ξ_ρ – скорость ρ – ой химической реакции $(\rho = \overline{1,r})$, включая $N(\Phi - 1)$ простых переходов химических веществ из одной фазы в другую; $\nu_{k,\rho}^\alpha$ – стехиометрический коэффициент k-ой компоненты в фазе α по отношению к ρ-ой реакции, стехиометрическое уравнение которой символически может быть записано в виде:

$$\sum_\alpha \sum_k \nu_{k,\rho}^\alpha m_k = 0; \tag{4}$$

$\mathbf{p}^{\alpha T}(\mathbf{x},t) = -a^\alpha p\mathbf{I} + \boldsymbol{\pi}^\alpha$ – парциальный тензор давления α фазы, где верхний индекс T обозначает транспонирование; $\mathbf{I}$ – единичный тензор; $\boldsymbol{\pi}^\alpha$ – несимметричный тензор вязких напряжений α фазы; $\mathbf{f}_k^\alpha(\mathbf{x},t)$ – внешняя сила, действующая на один моль k-ой компоненты α фазы (далее предполагается консервативность внешних сил: $\mathbf{f}_k^\alpha(\mathbf{x},t) := -\nabla\psi_k^\alpha$, $\partial\psi_k^\alpha / \partial t = 0$, где ψ_k^α – скалярный потенциал, $\psi^\alpha(\mathbf{x},t) := \sum_k \rho_k^\alpha \psi_k^\alpha / \rho^\alpha$ – удельная (на единицу массы вещества) потенциальная энергия α фазы: θ^α – внутренний момент инерции вещества α фазы; $\mathbf{q}^\alpha(\mathbf{x},t)$ – тепловой поток переносимый частицами α фазы; $\varepsilon^\alpha(\mathbf{x},t)$, $u^\alpha(\mathbf{x},t) := \varepsilon^\alpha + (\mathbf{v}^\alpha)^2/2 + \psi^\alpha + \varepsilon_\omega^\alpha$, $\varepsilon_\omega^\alpha(\mathbf{x},t) := \frac{1}{2}\theta^\alpha \left|\boldsymbol{\omega}^\alpha\right|^2$ – соответственно удельные внутренняя, полная энергия и кинетическая энергия внутреннего вращения (с угловой скоростью $\boldsymbol{\omega}^\alpha$) для континуума, соответствующего α фазе.

В уравнения (2) и (3) включены в общем виде следующие дополнительные члены, описывающие взаимодействие α фазы с фазой β системы: $\boldsymbol{\sigma}^{\alpha\beta}(\mathbf{x},t)$ – вектор (конкретизируемая далее межфазная сила), определяющий интенсивность межфазного обмена импульсом за счет столкновений между фазами α и β и межфазного обмена импульсом в результате химических реакций, $\boldsymbol{\sigma}^{\alpha\beta} = -\boldsymbol{\sigma}^{\beta\alpha}$, $\boldsymbol{\sigma}^{\alpha\alpha} = 0$; $\mathrm{E}^{\alpha\beta}(\mathbf{x},t)$ – интенсивность обмена тепловой энергией между α и β фазами, $\mathrm{E}^{\alpha\beta} = -\mathrm{E}^{\beta\alpha}$, $\mathrm{E}^{\alpha\alpha} = 0$.

Из (1) следует уравнение сохранения массы отдельной фазы

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho^{\alpha}+\nabla\cdot(\rho^{\alpha}\mathbf{v}^{\alpha})=\sum_{\rho=1}^{\rho=r'_{\alpha}}\nu_{\rho}^{\alpha}\xi_{\rho},\qquad(\alpha=\overline{1,\Phi}),\tag{5}$$

где суммирование распространено на r'_{α} реакций, выводящих (вводящих) частицы вещества из α фазы (или в α фазу). Здесь введены стехиометрические коэффициенты $\nu_{\rho}^{\alpha}:=\sum_{k}m_{k}\nu_{k,\rho}^{\alpha}$, удовлетворяющие условию $\sum_{\rho}\nu_{\rho}^{\alpha}\xi_{\rho}=0$ для химических реакций, идущих внутри фазы α (закон сохранения масс при химических реакциях) (Пригожий, Дефей, 1966).

С учетом уравнения (5) можно получить следующие необходимые для дальнейшего операторные соотношения для любой полевой величины $\mathrm{A}(\mathbf{x},t)$, удовлетворяющей условию аддитивности $\mathrm{A}(\mathbf{x},t)=\sum_{\alpha}c^{\alpha}\mathrm{A}^{\alpha}$:

$$\rho^{\alpha}\frac{d^{\alpha}\mathrm{A}}{dt}=\frac{\partial}{\partial t}(\rho^{\alpha}\mathrm{A})+\nabla\cdot(\mathrm{A}\rho^{\alpha}\mathbf{v}^{\alpha})-\mathrm{A}\sum_{\rho=1}^{r'_{\alpha}}\nu_{\rho}^{\alpha}\xi_{\rho},\tag{6}$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\rho^{\alpha}\frac{d^{\alpha}\mathrm{A}^{\alpha}}{dt}=\rho\frac{d\mathrm{A}}{dt}+\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\nabla\cdot(\rho^{\alpha}\mathrm{A}^{\alpha}\mathbf{w}^{\alpha})-\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\mathrm{A}^{\alpha}\sum_{\rho=1}^{r'_{\alpha}}\nu_{\rho}^{\alpha}\xi_{\rho}.\tag{7}$$

Применяя соотношение (6) к (1), запишем уравнение субстационального баланса молярной плотности n_{k}^{α} k-ой компоненты в α фазе в виде;

$$\rho^{\alpha}\frac{d^{\alpha}}{dt}\left(\frac{n_{k}^{\alpha}}{\rho^{\alpha}}\right)=-\nabla\cdot\mathbf{J}_{k}^{\alpha}+\sum_{\rho=1}^{r}\nu_{\rho,k}^{\alpha}\xi-\frac{n_{k}^{\alpha}}{\rho^{\alpha}}\sum_{\rho=1}^{r'_{\alpha}}\nu_{\rho,k}^{\alpha}\xi,\quad(k=\overline{1,N-1}).\tag{8}$$

Здесь $d^{\alpha}/dt:=\partial/\partial t+\mathbf{v}^{\alpha}\cdot\nabla,\ d/dt:=\partial/\partial t+\mathbf{v}\cdot\nabla=d^{\alpha}/dt-\mathbf{w}^{\alpha}\cdot\nabla$.

Уравнения взаимопроникающего совместного движения многофазной системы сжимаемых фаз. Уравнения балансов массы, импульса и энергии для гетерогенного континуума в целом получим путем суммирования уравнений (1)-(3) и (5) по всем фазам, используя при этом операторное соотношение (7), условия

$$\sum_{\rho=1}^{r'}\nu_{\rho}^{\alpha}\xi_{\rho}=0,\quad\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{\beta=1}^{\Phi}\boldsymbol{\sigma}^{\alpha\beta}=0,\quad\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{\beta=1}^{\Phi}\mathrm{E}^{\alpha\beta}=0$$

и соотношения

$$\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\rho^{\alpha}\mathbf{v}^{\alpha}\mathbf{v}^{\alpha}=\rho\mathbf{v}\mathbf{v}+\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\rho^{\alpha}\mathbf{w}^{\alpha}\mathbf{w}^{\alpha}\,, \tag{9}$$

$$\tfrac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\rho^{\alpha}\left|\mathbf{v}^{\alpha}\right|^{2}\mathbf{v}^{\alpha}=\tfrac{1}{2}\rho\left|\mathbf{v}\right|^{2}\mathbf{v}+\tfrac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\rho^{\alpha}\left|\mathbf{w}^{\alpha}\right|^{2}\mathbf{v}+\tfrac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\rho^{\alpha}\left|\mathbf{v}^{\alpha}\right|^{2}\mathbf{w}^{\alpha}\,, \tag{10}$$

$$\tfrac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\rho^{\alpha}\left|\mathbf{v}^{\alpha}\right|^{2}=\tfrac{1}{2}\rho\left|\mathbf{v}\right|^{2}+\tfrac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\rho^{\alpha}\left|\mathbf{w}^{\alpha}\right|^{2},\quad \mathbf{p}^{\alpha}(\mathbf{x},t)=-pa^{\alpha}\mathbf{I}+\boldsymbol{\pi}^{\alpha}\,, \tag{11}$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\mathbf{p}^{\alpha}\cdot\mathbf{v}^{\alpha}=-p\mathbf{v}+\sum_{\alpha=1}^{\Phi}(-p^{\alpha}\mathbf{w}^{\alpha}+\boldsymbol{\pi}^{\alpha}\cdot\mathbf{v}^{\alpha}), \tag{12}$$

$$\begin{cases} u(\mathbf{x},t):=\varepsilon+\varepsilon_{\omega}+\tfrac{1}{2}\left|\mathbf{v}\right|^{2}+\psi+\tfrac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{\Phi}c^{\alpha}\left|\mathbf{w}^{\alpha}\right|^{2},\quad h^{\alpha}(\mathbf{x},t):=\varepsilon^{\alpha}+p/\tilde{\rho}^{\alpha}, \\ \mathbf{q}(\mathbf{x},t):=\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\mathbf{q}^{\alpha},\ \varepsilon_{\omega}(\mathbf{x},t):=\sum_{\alpha}c^{\alpha}\varepsilon_{\omega}^{\alpha}=\tfrac{1}{2}\sum_{\alpha}c^{\alpha}\theta^{\alpha}\left|\boldsymbol{\omega}^{\alpha}\right|^{2},\ p^{\alpha}(\mathbf{x},t):=pa^{\alpha}, \\ p(\mathbf{x},t):=\sum_{\alpha}p^{\alpha},\ \varepsilon(\mathbf{x},t):=\sum_{\alpha}c^{\alpha}\varepsilon^{\alpha},\quad \psi(\mathbf{x},t):=\sum_{\alpha}c^{\alpha}\psi^{\alpha}. \end{cases} \tag{13}$$

В результате получим

$$\rho\frac{d}{dt}\left(1/\rho\right)=\nabla\cdot\mathbf{v}\,, \tag{14}$$

$$\rho\frac{dc^{\alpha}}{dt}+\nabla\cdot\mathbf{J}^{\alpha}=\sum_{\rho=1}^{r'_{\alpha}}\nu_{\rho}^{\alpha}\xi_{\rho}\equiv\Gamma^{\alpha},\quad (\alpha=\overline{1,\Phi-1}), \tag{15}$$

$$\rho\frac{d}{dt}\left(\rho_{k}^{\alpha}/\rho\right)=-\nabla\cdot\left(\mathbf{J}_{k}^{\alpha}+\rho_{k}^{\alpha}\mathbf{w}^{\alpha}\right)+\sum_{\rho=1}^{r'_{\alpha}}m_{k}\nu_{k,\rho}^{\alpha}\xi_{\rho}\,,\quad (k=\overline{1,N-1}), \tag{16}$$

$$\rho\frac{d\mathbf{v}}{dt}=-\nabla p+\nabla\cdot\boldsymbol{\pi}-\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\nabla\cdot\left(\rho^{\alpha}\mathbf{w}^{\alpha}\mathbf{w}^{\alpha}\right)+\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\rho^{\alpha}\mathbf{f}^{\alpha}\,, \tag{17}$$

$$\rho\frac{du}{dt}+\nabla\cdot\left\{\mathbf{q}+p\mathbf{v}+\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\mathbf{J}^{\alpha}\left(\varepsilon^{\alpha}+\varepsilon_{\omega}^{\alpha}+\psi^{\alpha}+\tfrac{1}{2}\left|\mathbf{v}^{\alpha}\right|^{2}\right)-\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\boldsymbol{\pi}^{\alpha}\cdot\mathbf{v}^{\alpha}+\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{k=1}^{N}\psi_{k}^{\alpha}\mathbf{J}_{k}^{\alpha}\right\}=0. \tag{18}$$

Здесь $\mathbf{J}^{\alpha}(\mathbf{x},t):=\rho^{\alpha}\mathbf{w}^{\alpha}$, $\mathbf{w}^{\alpha}(\mathbf{x},t):=(\mathbf{v}^{\alpha}-\mathbf{v})$ − соответственно поток диффузии и относительная скорость движения фаз; $c^{\alpha}(\mathbf{x},t)=\rho^{\alpha}/\rho$ − весовая (массовая) доля ве-

щества α-фазы в системе, $\sum_\alpha c^\alpha = 1$; $\rho(\mathbf{x},t) := \sum_\alpha \rho^\alpha$, $\mathbf{v}(\mathbf{x},t) := \sum_\alpha c^\alpha \mathbf{v}^\alpha$ – соответственно, массовая плотность и скорость центра масс для полного многофазного многокомпонентного континуума; $\boldsymbol{\pi}(\mathbf{x},t) := \sum_\alpha \boldsymbol{\pi}^\alpha$, $\mathbf{q}(\mathbf{x},t) := \sum_\alpha \mathbf{q}^\alpha$ – тензор вязких напряжений и плотность потока тепла в совокупной системе. Далее будем использовать одинаковый для всех фаз вектор углового вращения $\boldsymbol{\omega}(\mathbf{x},t)$, поскольку многие свойства микровращений сохраняются и при односкоростном их описания (см. Дьярмати,1974); при этом $\varepsilon_\omega^\alpha(\mathbf{x},t) := \frac{1}{2}\theta^\alpha |\boldsymbol{\omega}|^2$.

Дополнительное напряжение $\sum_\alpha \rho^\alpha \mathbf{w}^\alpha \mathbf{w}^\alpha$ в уравнении движения (17), учитывающее инерционные эффекты относительного движения фаз, может быть значительным в гетерогенных смесях, в которых, в общем случае, скорости относительного движения фаз $\mathbf{w}^\alpha(\mathbf{x},t)$ по порядку величины могу быть равны скоростям их абсолютного движения.

Уравнение кинетической энергии для многофазной системы в целом. Для вывода этого уравнения перепишем уравнение (17), с учетом соотношения (7), в виде:

$$\left(\sum_{\alpha=1}^{\Phi} \rho^\alpha \frac{d^\alpha}{dt}\mathbf{v}^\alpha + \mathbf{v}^\alpha \sum_{\rho=1}^{r'_\alpha} \nu_\rho^\alpha \xi_\rho\right) = -\nabla p + \nabla\cdot\boldsymbol{\pi} + \sum_{\alpha=1}^{\Phi} \rho^\alpha \mathbf{f}^\alpha, \tag{19}$$

где $\mathbf{f}^\alpha(\mathbf{x},t) := \sum_k n_k^\alpha \mathbf{f}_k^\alpha / \rho^\alpha$ – осредненная по компонентам внешняя массовая сила, действующая на частицы фазы α. При скалярном умножении уравнения (19) на $\mathbf{v} = (\mathbf{v}^\alpha - \mathbf{w}^\alpha)$ будем иметь

$$\frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{\Phi} \rho^\alpha \frac{d}{dt}\left|\mathbf{v}^\alpha\right|^2 = \sum_{\alpha=1}^{\Phi} \mathbf{J}^\alpha \cdot \left(\frac{d^\alpha}{dt}\mathbf{v}^\alpha - \frac{1}{2}\nabla\left|\mathbf{v}^\alpha\right|^2\right) + \mathbf{v}\cdot\left(-\nabla p + \nabla\cdot\boldsymbol{\pi} + \rho\mathbf{f} - \sum_{\alpha=1}^{\Phi} \mathbf{v}^\alpha \sum_{\rho=1}^{r'_\alpha} \nu_\rho^\alpha \xi_\rho\right).$$

Если теперь использовать это соотношение совместно с (15), то можно получить уравнение для кинетической энергии (теорему живых сил) для всей системы в целом в следующем в виде:

$$\rho\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{\Phi} c^\alpha \left|\mathbf{v}^\alpha\right|^2\right) = \sum_{\alpha=1}^{\Phi} \mathbf{J}^\alpha \cdot \left(\frac{d^\alpha \mathbf{v}^\alpha}{dt} + \frac{1}{2(\rho^\alpha)^2}\mathbf{J}^\alpha \sum_{\rho=1}^{r'_\alpha} \nu_\rho^\alpha \xi_\rho\right) -$$

$$-\tfrac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{\rho=1}^{r'_\alpha}\left|\mathbf{v}^\alpha\right|^2\nu_\rho^\alpha\xi_\rho-\tfrac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\mathbf{J}^\alpha\cdot\nabla\left|\mathbf{v}^\alpha\right|^2+\mathbf{v}\cdot\left(\nabla p+\nabla\cdot\boldsymbol{\pi}+\rho\,\mathbf{f}\right). \qquad (20)$$

Уравнение для потенциальной энергии совокупной системы. Из определения потенциальной энергии $\psi^\alpha(\mathbf{x},t):=\sum_k n_k^\alpha\psi_k^\alpha/\rho^\alpha$ фазы α и уравнений (1) и (6) следует уравнение баланса $\rho^\alpha d^\alpha\psi^\alpha/dt=\ldots$, используя которое совместно с соотношением (7) легко получить искомое уравнение для потенциальной энергии совокупной газожидкостной среды в следующем виде:

$$\rho\frac{d\psi}{dt}+\nabla\cdot\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\left(\psi^\alpha\mathbf{J}^\alpha+\sum_{k=1}^{N}\psi_k^\alpha\mathbf{J}_k^\alpha\right)=-\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\left(\mathbf{f}^\alpha\cdot\mathbf{J}^\alpha+\sum_{k=1}^{N}\mathbf{J}_k^\alpha\cdot\mathbf{f}_k^\alpha\right). \qquad (21)$$

При написании (21) использовано условие $\sum_\alpha\sum_k\sum_\rho m_k\psi_k^\alpha\nu_{k,\rho}^\alpha\xi_\rho=0$, выполнение которого обеспечивается законом сохранения полной массы в системе с химическими реакциями и фазовыми переходами в случае консервативных внешних сил (например, в гравитационном поле).

Уравнения баланса момента количества движения. Макроскопическая среднемассовая скорость $\mathbf{v}^\alpha(\mathbf{x},t)$ фазы α связана со средним регулярным движением ее отдельных компонент (движение отдельной фазы и смеси в целом предполагается здесь ламинарным). Вместе с тем, в общем случае возможны ориентированные мелкомасштабные пульсационные течения, связанные с внутренним угловыми вращением фазовых частиц (например, хаотические движения включений, радиальные пульсационные движения вокруг жидких капель, мелкомасштабное ориентированное вращение частиц фазы α, получаемое за счет сил трения от ферромагнитных компонент, подверженных моментному воздействию магнитного поля, и т.п.). Для учета этих вращений при феноменологическом построении модели необходимо вводить в рассмотрение дополнительные характеристики микровращений, т.е. учитывать угловую скорость вращения $\boldsymbol{\omega}^\alpha(\mathbf{x},t)$ (спин) фазовых частиц, которая кинематически независима от поля гидродинамических скоростей $\mathbf{v}^\alpha(\mathbf{x},t)$. В результате подобного подхода тензоры вязкого давления $\boldsymbol{\pi}^\alpha(\mathbf{x},t)$ фаз становятся несимметричными, т. е. содержат антисимметричную часть $\boldsymbol{\pi}^{\alpha(a)}(\mathbf{x},t)$. При этом несимметричность тензора $\boldsymbol{\pi}^\alpha$ находится в прямой связи с законом сохранения момента количества движения фазы α.

Для анализа этого закона введем в рассмотрение удельный внешний момент количества движения $\mathbf{s}^{\alpha}_{(e)}(\mathbf{x},t)$ α фазы относительно начала системы координат

$$\mathbf{s}^{\alpha}_{(e)} := \mathbf{x}\times\mathbf{v}^{\alpha}, \quad d^{\alpha}\mathbf{s}^{\alpha}_{(e)}/dt = \mathbf{x}\times d^{\alpha}\mathbf{v}^{\alpha}/dt, \quad \left(d^{\alpha}\mathbf{x}/dt = \mathbf{v}^{\alpha}\right), \tag{22}$$

где $\mathbf{x}-$ радиус-вектор, соединяющий начало координат с центром масс элементарного объема фазы α. Тогда для внешнего момента количества движения совокупной гетерогенной системы $\mathbf{s}_{(e)}(\mathbf{x},t) := \sum_{\alpha=1}^{\Phi} c^{\alpha}\mathbf{s}^{\alpha}_{(e)} = \mathbf{x}\times\mathbf{v}$ можно получить, при использовании (7), (19) и (22), следующее уравнение баланса:

$$\rho\frac{d}{dt}\mathbf{s}_{(e)} + \nabla\cdot\left[\sum_{\alpha=1}^{\Phi}(\mathbf{x}\times\boldsymbol{\pi}^{\alpha} + \mathbf{s}^{\alpha}_{(e)}\mathbf{J}^{\alpha})\right] = -2\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\boldsymbol{\pi}^{\alpha(a)} + \sum_{\alpha=1}^{\Phi}\rho^{\alpha}(\mathbf{x}\times\mathbf{f}^{\alpha}), \tag{23}$$

Запишем теперь уравнение для удельного момента количества движения $\mathbf{s}(\mathbf{x},t)$ всей совокупной системы

$$\mathbf{s}(\mathbf{x},t) := \mathbf{s}_{(e)} + \mathbf{s}_{(i)}, \quad \left(\mathbf{s}_{(i)}(\mathbf{x},t) := \sum\nolimits_{\alpha} c^{\alpha}\mathbf{s}^{\alpha}_{(i)}, \quad \mathbf{s}^{\alpha}_{(i)}(\mathbf{x},t) := \theta^{\alpha}\boldsymbol{\omega}\right), \tag{24}$$

где $\mathbf{s}_{(i)}(\mathbf{x},t)-$внутренний момент количества движения полной системы, θ^{α} – удельный момент инерции частиц фазы α. Субстанциональная форма этого уравнения имеет вид:

$$\rho\frac{d\mathbf{s}}{dt} + \nabla\cdot\left[\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\mathbf{x}\times\boldsymbol{\pi}^{\alpha} + \sum_{\alpha=1}^{\Phi}\left(\mathbf{s}^{\alpha}_{(e)} + \mathbf{s}^{\alpha}_{(i)}\right)\mathbf{J}^{\alpha} + \mathbf{T}\right] = \sum_{\alpha=1}^{\Phi}\rho^{\alpha}(\mathbf{x}\times\mathbf{f}^{\alpha}). \tag{25}$$

Здесь введен полярный тензор третьего ранга $\mathbf{T}(\mathbf{x},t)$ (антисимметричный по двум внешним индексам) являющейся субстанциональной плотностью потока внутреннего момента количества движения (описывая при этом моменты распределения поверхностных пар). При нормальных условиях (см. de Groot, Mazur, 1962) влиянием тензора $\mathbf{T}(\mathbf{x},t)$ в выражении для производства энтропии (см. (36),(37)) можно пренебречь. Комбинируя (23) и (25), получим уравнение баланса внутренних моментов количества движения $\mathbf{s}_{(i)}(\mathbf{x},t) := \boldsymbol{\omega}\sum\nolimits_{\alpha} c^{\alpha}\theta^{\alpha}$ в следующем виде:

$$\rho\frac{d\mathbf{s}_{(i)}}{dt} + \nabla\cdot\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\mathbf{s}^{\alpha}_{(i)}\,\mathbf{J}^{\alpha} = 2\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\boldsymbol{\pi}^{\alpha(a)}. \tag{26}$$

Получим теперь уравнение субстанционального баланса полной удельной энергии внутреннего вращения

$$\varepsilon_{\omega}(\mathbf{x},t) := \sum\nolimits_{\alpha} c^{\alpha}\varepsilon^{\alpha}_{\omega} = \tfrac{1}{2}\sum\nolimits_{\alpha} c^{\alpha}\left(\mathbf{s}^{\alpha}_{(i)}\cdot\boldsymbol{\omega}\right) = \tfrac{1}{2}|\boldsymbol{\omega}|^{2}\sum\nolimits_{\alpha} c^{\alpha}\theta^{\alpha}.$$

Используя для этого уравнение (26), соотношение (7) при $\mathbb{A}^{\alpha} \equiv \frac{1}{2}\mathbf{s}^{\alpha}_{(i)} \cdot \boldsymbol{\omega}$, формулу $\frac{1}{2} d^{(\alpha)}\left(\mathbf{s}^{\alpha}_{(i)} \cdot \boldsymbol{\omega}\right) / dt = \boldsymbol{\omega} \cdot d^{(\alpha)}\mathbf{s}^{\alpha}_{(i)} / dt$, а также условие сохранения внутреннего момента инерции частиц при химических реакциях и фазовых переходах $\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{\rho=1}^{r'_{\alpha}} \theta^{\alpha}\nu^{\alpha}_{\rho}\xi_{\rho} = 0$, получим следующее окончательное уравнение

$$\rho \frac{d}{dt}\varepsilon_{\omega} + \frac{1}{2}\nabla \cdot \left[\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\left(\mathbf{s}^{\alpha}_{(i)} \cdot \boldsymbol{\omega}\right)\mathbf{J}^{\alpha}\right] = 2\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\boldsymbol{\omega} \cdot \boldsymbol{\pi}^{\alpha(a)}. \tag{27}$$

Уравнение притока тепла для гетерогенной системы в целом. Комбинирование (20), (21), (27) с уравнением (18), приводит к следующему уравнению притока тепла для совокупного многофазного многокомпонентного газожидкостного континуума

$$\rho \frac{d\varepsilon}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \sum_{\alpha=1}^{\Phi}\mathbf{w}^{\alpha} \cdot \left(-\rho^{\alpha}\frac{d^{\alpha}\mathbf{v}^{\alpha}}{dt} + \rho^{\alpha}\mathbf{f}^{\alpha} + \nabla \cdot \boldsymbol{\pi}^{\alpha} - \frac{1}{2}\sum_{\beta=1}^{\Phi}\Gamma^{\alpha\beta}(\mathbf{v}^{\alpha} - \mathbf{v}^{\beta})\right) -$$

$$-p\nabla \cdot \mathbf{v} + \sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{k=1}^{N}\mathbf{J}^{\alpha}_{k} \cdot \mathbf{f}^{\alpha}_{k} + \sum_{\alpha=1}^{\Phi}\left(p^{\alpha}\nabla\mathbf{v}^{\alpha} + \boldsymbol{\pi}^{\alpha(s)} : \nabla\mathbf{v}^{\alpha} + \overset{\circ}{\boldsymbol{\pi}}{}^{\alpha(a)} \cdot (\nabla \times \mathbf{v}^{\alpha} - 2\boldsymbol{\omega})\right). \tag{28}$$

При написании уравнения (28) было использовано преобразование

$$\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{\beta-1}^{\Phi}\left|\mathbf{w}^{\alpha}\right|^{2}\Gamma^{\alpha\beta} = \sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{\beta=1}^{\Phi}\Gamma^{\alpha\beta}\mathbf{w}^{\alpha} \cdot (\mathbf{w}^{\alpha} - \mathbf{w}^{\beta}), \tag{29}$$

в котором величина $\Gamma^{\alpha\beta}(\mathbf{x},t) := \sum_{\rho}^{r'_{\alpha\beta}}\nu^{\alpha}_{\rho}\xi_{\rho}$ характеризует интенсивность перехода массы вещества из фазы α в фазу β за счет химических реакций между компонентами фаз, включая простые переходы химических веществ из одной фазы в другую. При этом r'_{α} реакций, идущих между компонентами α фазы и компонентами других фаз , были разбиты на $(\Phi - 1)$ групп по $r'_{\alpha\beta}$ реакций в каждой, так что

$$\sum_{\rho=1}^{r'_{\alpha}}\nu^{\alpha}_{\rho}\xi_{\rho} = \sum_{\beta\neq\alpha}^{\Phi-1}\sum_{\rho}^{r'_{\alpha\beta}}\nu^{\beta}_{\rho}\xi_{\rho} = \sum_{\beta\neq\alpha}^{\Phi-1}\Gamma^{\alpha\beta}, \quad \Gamma^{\alpha\beta} = -\Gamma^{\beta\alpha}, \quad \Gamma^{\alpha\alpha} = 0. \tag{30}$$

Кроме этого, для удобства дальнейших преобразований градиент скорости был разделен на симметричную и несимметричную части: $\nabla\mathbf{v}^{\alpha} = \mathbf{V}^{\alpha} + \mathbf{W}^{\alpha}$, где

$\mathbf{V}^{\alpha} := \frac{1}{2}[\nabla\mathbf{v}^{\alpha} + (\nabla\mathbf{v}^{\alpha})^{T}] = \frac{1}{3}(\nabla\cdot\mathbf{v}^{\alpha})\mathbf{I} + \overset{\circ}{\mathbf{V}}{}^{\alpha}$ и $\mathbf{W}^{\alpha} = \frac{1}{2}[\nabla\mathbf{v}^{\alpha} - (\nabla\mathbf{v}^{\alpha})^{T}] = \frac{1}{2}\nabla\times\mathbf{v}^{\alpha}$.

Аналогично, для тензора вязкого давления $\boldsymbol{\pi}^{\alpha}$ было использовано следующее разложение: $\boldsymbol{\pi}^{\alpha}(\mathbf{x},t) = \hat{p}^{\alpha}\mathbf{I} + (\overset{\circ}{\boldsymbol{\pi}}{}^{\alpha(s)}) + \boldsymbol{\pi}^{\alpha(a)}$, где $\boldsymbol{\pi}^{\alpha(a)}(\mathbf{x},t)$ – аксиальный вектор; $\hat{p}^{\alpha}(\mathbf{x},t) := \frac{1}{3}\boldsymbol{\pi}^{\alpha}:\mathbf{I}$; $(\overset{\circ}{\boldsymbol{\pi}}{}^{\alpha(s)})$ – девиационный тензор с нулевым следом. В результате в уравнении (28) было использовано соотношение

$$\boldsymbol{\pi}^{\alpha}:\nabla\mathbf{v}^{\alpha} \equiv p^{\alpha}\nabla\cdot\mathbf{v}^{\alpha} + \boldsymbol{\pi}^{\alpha(s)}:(\nabla\overset{\circ}{\mathbf{v}}{}^{\alpha}) + \boldsymbol{\pi}^{\alpha(a)}\cdot\nabla\times\mathbf{v}^{\alpha}.$$

Гидродинамические уравнения системы (14)-(17) и (28) должны быть дополнены уравнением состояния фазы.

Термическое уравнение состояния фазы. Далее будем предполагать, что уравнение состояния каждой фазы аппроксимируется формулой ван-дер-Ваальса для слабо неидеальной смеси (де Донде, Ван Риссельберг, 2002)

$$p^{\alpha}(\mathbf{x},t) = \frac{RTn^{\alpha}}{a^{\alpha}}\left[1 + \frac{n^{\alpha}}{a^{\alpha}}\left(\Delta'^{\alpha} - \frac{\Delta''^{\alpha}}{RT}\right)\right], \quad (\alpha = \overline{1,\Phi}), \tag{31}$$

записанной через истинные молярные плотности фаз $\tilde{n}^{\alpha}(\mathbf{x},t) = n^{\alpha}/a^{\alpha}$. Здесь a^{α} – объемное содержание фазы α, которое может быть записано в виде:

$$a^{\alpha}(\mathbf{x},t) = \sum_{k=1}^{N} n_k^{\alpha}\mathrm{v}_k^{\alpha}, \quad \sum_{\alpha=1}^{\Phi} a^{\alpha} = 1, \tag{32}$$

где $n^{\alpha}(\mathbf{x},t) := \sum_k n_k^{\alpha}$ – средняя молярная концентрация фазовых веществ; $\mathrm{v}_k^{\alpha}(\mathbf{x},t)$ – парциальные мольные объемы компонент k в фазе α; R – универсальная газовая постоянная; Δ'^{α} и Δ''^{α} – коэффициенты, упрощенные значения которых в случае многокомпонентных смесей являются следующими приближенными функциями молярных долей $\mathrm{x}_k^{\alpha}(\mathbf{x},t) := n_k^{\alpha}/n^{\alpha}$ (Prigogine, Defay,1950):

$$\Delta'^{\alpha}(\mathbf{x},t) := \sum_k \Delta_k'^{\alpha}\,\mathrm{x}_k^{\alpha}, \quad \Delta''^{\alpha}(\mathbf{x},t) := \left[\sum_k \sqrt{\Delta_k''^{\alpha}\,\mathrm{x}_k^{\alpha}}\right]^2. \tag{33}$$

Заметим, что термическое уравнение состояния (31) может быть использовано также в качестве приближенного уравнения состояния и для жидкостей (в случае специально подобранных значениях коэффициентов Δ'^{α} и Δ''^{α}, которые обычно

известны из измерений их критических параметров (де Донде, Ван Риссельберг, 2002)). Отметим, что в случае так называемого однодавленческого приближения ($p^1 = p^2 = ... = p^\Phi$), уравнение (31) регулирует объемные содержания $a^\alpha(\mathbf{x},t)$ фаз в условиях их совместного движения (Нигматулин, 1987). Отметим также, что для определения объемных содержаний фаз a^α, входящих также в уравнение движения фаз, можно использовать соотношение (32).

2. ПРОИЗВОДСТВО ЭНТРОПИИ И ЛИНЕЙНЫЕ КОНСТИТУТИВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Тождество Гиббса для совокупной гетерогенной системы. Используя гипотезу локального равновесия в пределах объемных взаиморастворимых многокомпонентных химически активных газожидкостных фаз, а также допущение, что все химические компоненты и фазы имеют общую абсолютную температуру $T(\mathbf{x},t)$, но при этом не совпадающие фазовые давления $p^\alpha(\mathbf{x},t)$, запишем уравнение Гиббса для соприкасающихся объемных фаз в предположении, что переходные слои между любыми двумя фазами (разделяющие поверхности) вносят малый вклад в механическое и термодинамическое поведение всей гетерогенной системы в целом и ими можно пренебречь (Николаевский, 1984):

$$T\frac{d^\alpha}{dt}S^\alpha = \frac{d^\alpha}{dt}\varepsilon^\alpha + p^\alpha\frac{d^\alpha}{dt}\left(\frac{1}{\tilde{\rho}^\alpha}\right) - \frac{d^\alpha}{dt}\sum_{k=1}^{N}\mu_k^\alpha\left(\frac{n_k^\alpha}{\rho^\alpha}\right), \quad (\alpha = \overline{1,\Phi}), \tag{34}$$

где $S^\alpha(T,\tilde{\rho}^\alpha,\mathrm{x}^\alpha_{k=1,...,N})$ – энтропия единицы массы α фазы; $\mu_k^\alpha(\mathbf{x},t)$ – химический потенциал (парциальная молярная величина) k –ой компоненты в α фазе.

Соотношение Гиббса для гетерогенной системы с пористой фазой, насыщенной жидкостью. Рассмотрим сначала соотношение Гиббса для системы, состоящей из многокомпонентных химически реагирующих фаз (в которых не проявляются эффекты прочности) с равными температурами, но несовпадающими фазовыми давлениями. Предположим далее, что все термодинамические функции, описывающие отдельную фазу, являются однородными функциями первой степени относительно массы. Тогда, полагая в операторном соотношении (7) последовательно $\mathbb{A} \equiv \rho^\alpha, \varepsilon^\alpha$ и $1/\tilde{\rho}^\alpha$ и учитывая уравнения (8) и (15), а также термодинамические равенства

$$G^\alpha := \sum_{k=1}^{N}\mu_k'^\alpha\left(\frac{n_k^\alpha}{\rho^\alpha}\right) = \varepsilon^\alpha + \frac{p}{\tilde{\rho}^\alpha} - TS^\alpha, \quad \sum_{k=1}^{N}\left(\frac{n_k^\alpha}{\rho^\alpha}\right)\nabla\mu_k'^\alpha = \frac{1}{\tilde{\rho}^\alpha}\nabla p - S^\alpha\nabla T, \ (\alpha = \overline{1,\Phi}), \tag{35}$$

(здесь $\mu_k'^{\alpha}(\mathbf{x},t)=\mu_k^{\alpha}/m_k$; $G^{\alpha}(\mathbf{x},t)$ – свободная энергия Гиббса для фазы α, а второе соотношение (35) является тождеством Гиббса-Дюгема), можно убедиться в том, что фундаментальное уравнение Гиббса, записанное вдоль траектории движения центра масс физического элементарного объема, имеет вид (см., например, Хейфец, Неймарк, 1982):

$$\rho T\frac{dS}{dt}=\rho\frac{d\varepsilon}{dt}+\rho p\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{\rho}\right)+\sum_{\substack{\alpha=1\\ \alpha\neq\beta}}^{\Phi}(p^{\alpha}-p^{\beta})\frac{da^{\alpha}}{dt}-\rho\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{k=1}^{N}\mu_k'^{\alpha}\frac{d}{dt}\left(\frac{n_k^{\alpha}}{\rho^{\alpha}}\right). \qquad (36)$$

Слагаемое $\sum_{\alpha}(p^{\alpha}-p^{\beta})da^{\alpha}/dt$ определяет приращение полной энтропии системы за счет необратимых процессов, связанных с выравниванием внутрифазовых давлений.

Описание термодинамики жидкой фазы. Термодинамические параметры поверхностного слоя. Используемое при написании соотношения (36) допущение об аддитивности (по фазам) внутренней энергии и энтропии было связано с пренебрежением вклада вещества газожидкостной системы от межфазовых областей (плоских или искривленных разделяющих слоев, наличествующих между соприкасающимися объемными фазами), которые характеризуются, вообще говоря, собственными термодинамическими параметрами поверхностного переходного слоя (см. Гидродинамика межфазных поверхностей, 1984).

Следует отметить, что используемое при выводе (36) допущение об аддитивности внутренней энергии и энтропии смеси по массам фаз также связано с возможностью пренебрежения влиянием поверхностного слоя, где терпят разрыв какие-либо параметры. Вместе с тем, для адекватного описания гидротермодинамики жидких фаз, сосуществующих в поровом пространстве пористого твердого тела (с капиллярными свойствами), важно учитывать вклады в термодинамические величины от разделяющих поверхностей между твердой ($\alpha=\Phi$) и жидкими фазами (вклады от (Ф-1) поверхностно-капиллярных слоев), на которых действуют поверхностные натяжения $\sigma_{\Sigma}^{\alpha\Phi}$ в направлении оси нормальной к граничной площадке раздела этих фаз (Оно, Кондо, 1963).

Далее для простоты описания жидкой фазы $(\alpha=\overline{1,\Phi-1})$, мы будем учитывать вклад (“избытки” от поверхностных слоев,) в термодинамику исключительно от поверхностного слоя соприкасающейся с ней твердой фазы $(\alpha=\Phi)$ (пористого ядра с капиллярными свойствами), внутри которого действует поверх-

ностное натяжение $\sigma_{\Sigma}^{\alpha\Phi}(\mathbf{x},t)$. В случае частичного заполнения капилляра жидкостью сорта α, на трехфазной границе системы (пористое твердое тело - жидкость сорта α - жидкость сорта β) возникают значительные силы капиллярного давления $p_{\Sigma}^{\alpha\Phi}(\mathbf{x},t)$, которые определяются параметрами $\sigma_{\Sigma}^{\alpha\Phi}(\mathbf{x},t)$ и $\sigma_{\Sigma}^{\beta\Phi}(\mathbf{x},t)$. Эти силы, обусловливая существование менисков (капиллярных затворов), создают дополнительное фильтрационное сопротивление, ослабляющее действие гидродинамического перепада давления $(-p^{\alpha}-p^{\beta})$ и тем самым, затрудняют в капилляре замещение одной жидкости другой. При равновесном распределении фаз, которое устанавливается при длительном фильтрационном движении жидкости через пористую среду, из условия механического равновесия вытекает известное соотношение Лапласа-Кельвина

$$p^{\alpha}-p^{\beta}=p_{\Sigma}^{\alpha\beta}=-2\sigma_{\Sigma}^{\alpha\beta}\cos\theta^{\alpha\beta}/r^{\alpha\beta} \tag{37}$$

между внутрифазовыми давлениями $p^{\alpha}(\mathbf{x},t)$ и $p^{\beta}(\mathbf{x},t)$ и поверхностным натяжением $\sigma_{\Sigma}^{\alpha\beta}(\mathbf{x},t)$ на искривленной границе жидких фаз (которое определяется уравнением Юнга $\sigma_{\Sigma}^{\alpha\beta}=(\sigma_{\Sigma}^{\alpha\Phi}-\sigma_{\Sigma}^{\beta\Phi})/\cos\theta^{\alpha\beta}$; здесь $\theta^{\alpha\beta}$ и $r^{\alpha\beta}$ − соответственно, угол образованный поверхностью мениска с твердой поверхностью и эквивалентный радиус капилляра (Оно, Кондо, 1963). Соотношение Лапласа-Кельвина (37) в классическом варианте теории поверхностного натяжения привлекается к рассмотрению, например, для замыкания обобщенного закона Дарси для равновесной двухфазной фильтрации (Колесниченко, Максимов, 2001).

Поскольку переходный слой между фазами обычно очень тонок, то в термодинамике поверхностных явлений в жидкостях вводятся такие понятия как поверхностные «избытки» термодинамических параметров (к числу которых относятся, в частности, поверхностная внутренняя энергия $\varepsilon_{\Sigma}^{\alpha\Phi}$ переходного слоя, поверхностная энтропия $S_{\Sigma}^{\alpha\Phi}(\mathbf{x},t)$ и т.п.), для которых имеют место собственные тождества Гиббса. Тогда фундаментальное соотношение Гиббса для ассоциированной твердой фазы $(\alpha=\Phi)$, учитывающей избытки от поверхностных жидких слоев, может быть записано в виде (Оно, Кондо, 1963):

$$T\frac{d^{\Phi}S^{\Phi*}}{dt}=\frac{d^{\Phi}\varepsilon^{\Phi*}}{dt}+p^{\Phi}\frac{d^{\Phi}}{dt}\left(\frac{1}{\tilde{\rho}^{\Phi}}\right)-\frac{1}{\tilde{\rho}^{\Phi}}\sum_{\alpha=1}^{\Phi-1}p_{\Sigma}^{\alpha\Phi}\frac{d^{\Phi}a^{\alpha}}{dt}-\sum_{k=1}^{N}\bar{\mu}_{k}^{\Phi}\frac{d^{\Phi}}{dt}\left(\frac{\tilde{n}_{k}^{\Phi*}}{\tilde{\rho}^{\Phi}}\right), \tag{38}$$

где $S^{\Phi*}(\mathbf{x},t)=S^{\Phi}+\sum_{\alpha=1}^{\Phi-1}S_{\Sigma}^{\alpha\Phi}$ и $\varepsilon^{\Phi*}(\mathbf{x},t)=\varepsilon^{\Phi}+\sum_{\alpha=1}^{\Phi-1}\varepsilon_{\Sigma}^{\alpha\Phi}$ –“ассоциированные” энтропия и внутренняя энергия фазы α; $p_{\Sigma}^{\alpha\Phi}(\mathbf{x},t)-$ величина размерности давления, связанная с поверхностным натяжением $\sigma_{\Sigma}^{\alpha\Phi}(\mathbf{x},t)$ на поверхности раздела «твердое тело- жидкая α фаза»; $\bar{\mu}_k^{\Phi}(\mathbf{x},t)-$ так называемые полные химические потенциалы (Оно, Кондо, 1963).

В соответствии с этой модификацией фундаментальное соотношение Гиббса (35) для полной энтропии системы (твердая пористая фаза $\alpha=\Phi$ плюс $\Phi-1$ газожидкостных фаз) может быть скорректировано следующим образом:

$$T\frac{dS}{dt}=\frac{d\varepsilon}{dt}+p\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{\rho}\right)+\frac{1}{\rho}\sum_{\alpha=1}^{\Phi-1}(p^{\alpha}-p^{\Phi}-p_{\Sigma}^{\alpha\Phi})\frac{da^{\alpha}}{dt}-\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{k=1}^{N}\mu_k'^{\alpha}\frac{d}{dt}\left(\frac{n_k^{\alpha}}{\rho^{\alpha}}\right). \qquad (39)$$

Здесь третий член справа связан с приращением энтропии за счет запаздывающего действия капиллярных сил.

Эволюционные уравнения переноса энтропии. Для определения в рамках феноменологической теории термодинамических потоков и сопряженных им сил используется обычно конкретное представление скорости производства энтропии $\sigma_{(S)}(\mathbf{x},t)$ внутри рассматриваемой системы в виде билинейной формы $T\sigma_{(S)}=\sum_n \mathbf{J}_n\mathbf{X}_n\geq 0$, причем, после того как установлены потоки $\mathbf{J}_n(\mathbf{x},t)$, сопряженные им термодинамические силы $\mathbf{X}_n(\mathbf{x},t)$ находятся однозначным образом, как коэффициенты перед соответствующими потоками в этом неравенстве, выражающим второе начало термодинамики.

Для расшифровки формулы для рассеяния энергии $T\sigma_{(S)}$ необходимо получить в явном виде уравнение эволюции $\rho dS/dt=\nabla\cdot\mathbf{J}_{(S)}+\sigma_{(S)}$ для энтропии $S(\mathbf{x},t)$ гетерогенной системы в целом, в котором $\mathbf{J}_{(S)}(\mathbf{x},t)-$ вектор субстанциональной плотности потока энтропии. Конкретный вид этого уравнения для рассматриваемой среды может быть получен, с учетом уравнений (14), (16) и (28), из фундаментального тождества Гиббса (39), записанного вдоль траектории движения центра масс физического элементарного объема. В результате получим:

$$\rho\frac{d}{dt}S+\nabla\cdot\left\{\frac{1}{T}\left(\mathbf{q}-\sum_{\alpha=1}^{\Phi}G^{\alpha}\mathbf{J}^{\alpha}-\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{k=1}^{N}\mu_k'^{\alpha}\mathbf{J}_k^{\alpha}\right)\right\}=\sigma_{(S)}, \qquad (40)$$

где

$$0 \le T\sigma_{(S)} = -\mathbf{q}\cdot\frac{\nabla T}{T} + \sum_{\alpha=1}^{\Phi}\mathbf{J}^{\alpha}\cdot\left[\mathbf{K}^{\alpha} - T\sum_{k=1}^{N}c_k^{\alpha}\nabla\left(\frac{\mu_k'^{\alpha}}{T}\right)\right] + \sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{k=1}^{N}\mathbf{J}_k^{\alpha}\cdot\left[\mathbf{f}_k^{\alpha} - T\nabla\left(\frac{\mu_k'^{\alpha}}{T}\right)\right] +$$

$$+\sum_{\alpha=1}^{\Phi-1}(p^{\alpha} - p^{\Phi} - p_{\Sigma}^{\alpha\Phi})\frac{da^{\alpha}}{dt} + \sum_{\alpha=1}^{\Phi}\left[p^{\alpha}\nabla\cdot\mathbf{v}^{\alpha} + \boldsymbol{\pi}^{\alpha(s)}:(\nabla\overset{\circ}{\mathbf{v}}{}^{\alpha}) + \boldsymbol{\pi}^{\alpha(a)}\cdot\nabla\times\mathbf{v}^{\alpha}\right] + \sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{\rho=1}^{r}\mathrm{A}_{\rho}^{\alpha}\,\xi_{\rho}^{\alpha} \quad (41)$$

− рассеяние энергии в необратимых процессах. Здесь

$$\mathbf{K}^{\alpha}(\mathbf{x},t) := \mathbf{f}^{\alpha} - \frac{d^{\alpha}}{dt}\mathbf{v}^{\alpha} + \frac{1}{\rho^{\alpha}}\nabla\cdot\boldsymbol{\pi}^{\alpha} - \sum_{\beta=1}^{\Phi}\frac{\Gamma^{\alpha\beta}}{2\rho^{\alpha}}\left(\mathbf{v}^{\alpha} - \mathbf{v}^{\beta}\right); \quad \mathrm{A}_{\rho}^{\alpha}(\mathbf{x},t) := -\sum_{k=1}^{N}\nu_{k,\rho}^{\alpha}\,\mu_k^{\alpha} \quad (42)$$

− химическое сродство ρ − реакции, протекающей между всеми компонентами в α фазе.

Важно также подчеркнуть, что соотношение (40) получено из формальных балансовых уравнений сохранения полной энергии отдельных фаз, т.е. без конкретизации величин, описывающих межфазный энергетический обмен (например, связанных с теплопередачей на межфазной границе, с переносом внутренней и кинетической энергий (вместе с переносом масс) за счет химических реакций, с притоком энергии в отдельную фазу за счет работы межфазных сил) и потому носит универсальный характер, оставаясь, в частности, справедливым и при добавлении поверхностных фаз (имеющих нулевой объем).

Химический потенциал для неидеальной смеси. Для вывода замыкающих гидродинамическую систему определяющих соотношений необходимо выразить градиент химического потенциала $\mu_k'^{\alpha}(\mathbf{x},t) = \mu_k^{\alpha}/m_k$ через градиенты термодинамических параметров. Рассматривая далее газожидкостные фазы, представляющие собой многокомпонентные неидеальные смеси и растворы, запишем парциальный химический потенциал в следующем виде (Пригожин, Дефей, 1966):

$$\mu_k^{\alpha}(\mathbf{x},t) := \mu_k^{\varnothing\alpha}(T,\rho^{\alpha}) + RT\ln b_k^{\alpha}, \quad (43)$$

где

$$\mu_k^{\varnothing\alpha}(p^{\alpha},T) = RT\ln p^{\alpha} + h_k^{\alpha}(0) - T\,\mathrm{c}_{k,p}^{\alpha}(0)\ln T - RT\,\mathrm{j}_k^{\alpha} - T\int_0^T\frac{dT}{T^2}\int_0^T\mathrm{c}_{k,p}'^{\alpha}(T)dT \quad (44)$$

− стандартный химический потенциал компоненты k в фазе α. Здесь $h_k^{\alpha}(\mathbf{x},t)$ − парциальная мольная энтальпия k− ой компоненты в α фазе; $\mathrm{c}_{k,p}^{\alpha}(\mathbf{x},t)$ и $\mathrm{c}_{k,p}'^{\alpha}(\mathbf{x},t)$ − соответственно поступательна и колебательная составляющие (на

один моль) теплоемкости при постоянном давлении компоненты k в фазе α, $c^{\alpha}_{k,p}(\mathbf{x},t) := \partial h^{\alpha}_k / \partial T$; $x^{\alpha}_k(\mathbf{x},t) = n^{\alpha}_k / \sum_{j=1}^{N} n^{\alpha}_j$, $\gamma^{\alpha}_k(\mathbf{x},t)$ и $b^{\alpha}_k(\mathbf{x},t) := \gamma^{\alpha}_k x^{\alpha}_k$ – соответственно молярная концентрация, коэффициент активности и активность k–ой компоненты в α фазе (для идеальной смеси или раствора: $\gamma^{\alpha}_k = 1$, $b^{\alpha}_k(\mathbf{x},t) = x^{\alpha}_k$); j_k – химическая постоянная компоненты k, определяемая с помощью статистической механики, устанавливающей связь между j_k и строением молекул.

Следует отметить, что для растворов зависимость $\mu^{\varnothing\alpha}_k(p^{\alpha},T)$ от p^{α} будет иметь вид:

$$\mu^{\varnothing\alpha}_k(p^{\alpha},T) = p^{\alpha} v^{\alpha,id}_k(0,T)\left[1 + \frac{p^{\alpha}}{2}\left(\frac{\partial \ln v^{\alpha,id}_k}{\partial p^{\alpha}}\right)_T\right] + h^{\alpha}_k(0) + \ldots \text{ и т. д.} \qquad (45)$$

согласно формуле (44).

Коэффициенты активности $\gamma^{\alpha}_k(\mathbf{x},t)$ для реальной газожидкой смеси, уравнение состояния которой описывается моделью Ван-дер-Ваальса (31), можно получить, используя, например, следующее приближенное значение свободной энергии Гиббса $G^{\alpha}(\mathbf{x},t)$ для α фазы (см. Пригожин, Дефей, 1966)

$$G^{\alpha} = G^{\alpha,id} + \frac{RT}{m_k}\sum_{k=1}^{N} c^{\alpha}_k \ln \gamma^{\alpha}_k = G^{\alpha,id} + \frac{p^{\alpha} n^{\alpha}}{RT\rho^{\alpha}}\left[RT\sum_{k=1}^{N} x^{\alpha}_k \Delta'^{\alpha}_k - \left(\sum_{k=1}^{N} x^{\alpha}_k \sqrt{\Delta''^{\alpha}_k}\right)^2\right], \qquad (46)$$

где $G^{\alpha,id}(\mathbf{x},t) := \sum_{k=1}^{N} \mu^{\alpha,id}_k n^{\alpha}_k / \rho^{\alpha}$ и $\mu^{\alpha,id}_k(\mathbf{x},t) = \mu^{\varnothing\alpha}_k + RT \ln x^{\alpha}_k$ – соответственно свободная энергия α фазы и химический потенциал в смеси совершенных газов (в идеальной системе). При учете (46) можно получить соотношение

$$RT \ln \gamma^{\alpha}_k = \frac{p^{\alpha}}{RT}\left[RT\Delta'^{\alpha}_k + \left(\sum_{k=1}^{N} x^{\alpha}_k \sqrt{\Delta''^{\alpha}_k}\right)^2 - 2\sqrt{\Delta''^{\alpha}_k}\left(\sum_{k=1}^{N} x^{\alpha}_k \sqrt{\Delta''^{\alpha}_k}\right)\right], \qquad (47)$$

определяющее коэффициенты активности, а также другие термодинамические функции фазы, такие как $\varepsilon^{\alpha}(\mathbf{x},t) = G^{\alpha} - T\partial G^{\alpha}/\partial T - p^{\alpha}\partial G^{\alpha}/\partial p^{\alpha}$, $S^{\alpha}(\mathbf{x},t) = -\partial G^{\alpha}/\partial T$ и др. (см. Де Донде, Ван Риссельберг, 2002)

Так как $\mu_k^\alpha(\mathbf{x},t)$ зависит от состава только через величину активности $b_k^\alpha(\mathbf{x},t)$, то будем иметь

$$T\nabla\left(\frac{\mu_k'^\alpha}{T}\right)=m_k\left(\nabla\ln b_k^\alpha\right)_{p,T}+\frac{v_k^\alpha}{m_k}\nabla p^\alpha-\frac{h_k^\alpha}{T}\nabla T,\quad (k=\overline{1,N};\ \alpha=\overline{1,\Phi}). \tag{48}$$

Здесь использованы следующие термодинамические соотношения (см. Мюнстер, 2002) :

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_k'^\alpha}{T}\right)_{p^\alpha,x_k^\alpha}=-\frac{h_k^\alpha}{T^2},\quad \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_k'^\alpha}{p^\alpha}\right)_{T,x_k^\alpha}=\frac{v_k^\alpha}{m_k}=\frac{1}{m_k}\left[v_k^{\alpha,id}+RT\left(\frac{\partial}{\partial p^\alpha}\ln\gamma_k^\alpha\right)_{T,x_k^\alpha}\right], \tag{49}$$

где h_k^α, $v_k^\alpha(T,p^\alpha,x_k^\alpha)$ – соответственно парциальные энтальпия и молярный объем компоненты k в фазе α (заметим, что $a^\alpha(\mathbf{x},t)=\sum_{k=1}^{N}n_k^\alpha v_k^\alpha$); индекс "*id*" означает, что соответствующая функция относится к идеальным смесям (растворам), когда справедливы, в частности, равенства $\gamma_k^\alpha=1,\ b_k^\alpha=x_k^\alpha,\ v_k^\alpha=RT/p^\alpha$.

Подставляя (45) в (37) и учитывая тождество Гиббса-Дюгема (см. (34))

$$\sum_{k=1}^{N}\rho_k^\alpha\left(\nabla\ln b_k^\alpha\right)_{p^\alpha,T}=0, \tag{50}$$

получим следующую билинейную форму (диссипативную функцию) для рассеяния энергии $T\sigma_{(S)}(\mathbf{x},t)$ в системе:

$$T\sigma_{(S)}=\mathbf{J}_q\cdot\mathbf{X}_q-\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{k=1}^{N}\mathbf{J}_k^\alpha\cdot\mathbf{X}_k^\alpha+\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\left[p^\alpha\nabla\cdot\mathbf{v}^\alpha+\boldsymbol{\pi}^{\alpha(s)}:(\nabla\mathbf{v}^\alpha)^\circ+\boldsymbol{\pi}^{\alpha(a)}\cdot\nabla\times\mathbf{v}^\alpha\right]-$$

$$-\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\mathbf{J}^\alpha\cdot\mathbf{X}^\alpha-2\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\boldsymbol{\pi}^{\alpha(a)}\cdot\boldsymbol{\omega}+\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{\rho=1}^{r}A_\rho^\alpha\xi_\rho^\alpha+\sum_{\alpha=1}^{\Phi-1}(p^\alpha-p^\Phi-p_\Sigma^{\alpha\Phi})\frac{da^\alpha}{dt},$$

где

$$\mathbf{J}_q(\mathbf{x},t):=\mathbf{q}-\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{k=1}^{N}h_k^\alpha\mathbf{J}_k^\alpha-\sum_{\alpha=1}^{\Phi}h^\alpha\mathbf{J}^\alpha \tag{51}$$

– приведенный поток тепла в суммарном континууме. Таким образом. рассеяние энергии $T\sigma_{(S)}$, являющееся локальной мерой неравновесности системы, имеет

вид суммы парных произведений, образованную обобщенными термодинамическими потоками $\mathbf{J}_q(\mathbf{x},t)$, $p^\alpha(\mathbf{x},t)$, $\mathbf{J}_k^\alpha(\mathbf{x},t)$, $\mathbf{J}^\alpha(\mathbf{x},t)$, $\boldsymbol{\pi}^{\alpha(s)}(\mathbf{x},t)$, $\boldsymbol{\pi}^{\alpha(a)}(\mathbf{x},t)$, $\xi_\rho^\alpha(\mathbf{x},t)$, $da^\alpha(\mathbf{x},t)/dt$ и термодинамическими силами $\mathbf{X}_q(\mathbf{x},t) := -\nabla \ln T$, $\nabla\cdot\mathbf{v}^\alpha$,

$$\mathbf{X}_k^\alpha(\mathbf{x},t) := \frac{RT}{m_k}\frac{(\nabla b_k^\alpha)_{p,T}}{b_k^\alpha} + \frac{\mathrm{v}_k^\alpha \nabla p}{m_k} - \mathbf{f}_k^\alpha,\ \mathbf{X}^\alpha := \frac{\nabla p}{\tilde{\rho}^\alpha} + \frac{d^\alpha \mathbf{v}^\alpha}{dt} - \mathbf{f}^\alpha - \frac{\nabla\cdot\boldsymbol{\pi}^\alpha}{\rho^\alpha} + \sum_{\beta=1}^{\Phi}\Gamma^{\alpha\beta}\frac{(\mathbf{v}^\alpha - \mathbf{v}^\beta)}{2\rho^\alpha}$$

$(\nabla \overset{\circ}{\mathbf{v}}{}^\alpha)$, $(\nabla\times\mathbf{v}^\alpha - 2\boldsymbol{\omega})$, A_ρ^α, $(p^\alpha - p^\Phi - p_\Sigma^{\alpha\Phi})$, определяющими девять источников неравновесных физико-химических процессов, имеющих различную физическую природу. Поэтому если далее постулировать линейную связь между потоками и термодинамическими силами, то можно воспользоваться соотношениями взаимности для уменьшения числа неизвестных кинетических коэффициентов и получить в итоге необходимые определяющие соотношения.

Отметим, что в силу (19) и (32) справедливо равенство

$$\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\left(\rho^\alpha \mathbf{X}^\alpha + p\nabla a^\alpha\right) = 0, \tag{52}$$

показывающее, что силы $\mathbf{X}^\alpha(\mathbf{x},t)$ являются линейно независимыми.

3. КОНСТИТУТИВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА

Принцип Онзагера. Как известно, в линейной неравновесной термодинамике в качестве определяющих соотношений, которые дополняют систему дифференциальных уравнений (15)-(18) сохранения массы, импульса и энергии, применяются феноменологические (определяющие) соотношения Онзагера $\mathbf{J}_n(\mathbf{x},t) = \sum_{m=1}^{Q}\mathrm{L}_{nm}\mathbf{X}_m$, $(n = \overline{1,Q})$, где $Q-$ число независимых физических процессов, $\mathrm{L}_{nm}-$ матрица феноменологических (кинетических) коэффициентов, связывающая между собой термодинамические потоки и силы . Число отличных от нуля кинетических коэффициентов L_{nm} ограничивается принципом Кюри (de Groot, Mazur,1962), согласно которому, в силу имеющихся свойств симметрии рассматриваемой материальной среды, термодинамические потоки будут зависеть не от всех термодинамических сил. Так, в частном случае изотропной системы, свойства которой в равновесном термодинамическом состоянии одина-

ковы во всех направлениях, процессы разной тензорной размерности не взаимодействуют друг с другом. Следствием отсутствия интерференции потоков и термодинамических сил различной тензорной размерности в изотропной среде является тот факт, что можно рассматривать, например, явления, описываемые полярными векторами (теплопроводность, диффузия и т.п.) независимо от явлений скалярных, тензорных (в частности, описываемых аксиальными векторами) (см. Гиршфельдер и др., 1961).

Как видно из (51), в случае многофазных многокомпонентных систем, спектр перекрестных эффектов расширяется по сравнению с чисто многокомпонентными смесями. Так диффузионные потоки $\mathbf{J}^{\alpha}(\mathbf{x},t)$ и потоки тепла $\mathbf{J}_q(\mathbf{x},t)$ в системе определяются не только движущими силами межфазного переноса $\mathbf{X}^{\alpha}(\mathbf{x},t)$ и термодинамической силой $\mathbf{X}_q(\mathbf{x},t)$, обусловленной явлением теплопроводности, но и термодинамическими силами внутрифазной диффузии $\mathbf{X}_k^{\alpha}(\mathbf{x},t)$. Вместе с тем в настоящее время нет экспериментальных данных, подтверждающих и количественно описывающих перекрестные эффекты подобного типа. Кроме этого, вклад любых перекрестных эффектов в общую скорость процесса на порядок меньше по сравнению с прямыми эффектами (de Groot, Mazur,1962). Учитывая этот факт, будем далее описывать эффекты межфазного и внутрифазного взаимодействия независимо друг от друга.

Соотношение Онзагера для тензорных и векторных явлений. Если учесть принцип Кюри о совпадении ранга тензоров потоков и соответствующих термодинамических сил, то тензор давления в α-фазе будет пропорционален скорости деформации:

$$\boldsymbol{\pi}^{\alpha}(\mathbf{x},t) = -\eta_v^{\alpha}(\nabla\mathbf{v}^{\alpha})\mathbf{I} - 2\eta^{\alpha}\left(\nabla\overset{\circ}{\mathbf{v}}{}^{\alpha}\right)^{s} - \eta_r^{\alpha}(\nabla\times\mathbf{v}^{\alpha} - 2\boldsymbol{\omega}), \qquad (53)$$

где η_v^{α}– объемная вязкость, η^{α}– обычная сдвиговая вязкость, η_r^{α}– вращательная вязкость (Чепмен, Каулинг, 1960; Van de Ree, 1967).

С помощью (7), (24) и (53) уравнению баланса для внутреннего момента количества движения (26) можно придать следующий вид:

$$\rho\theta\frac{\partial\boldsymbol{\omega}}{\partial t} + \sum_{\alpha=1}^{\Phi}\rho^{\alpha}\theta^{\alpha}(\mathbf{v}^{\alpha}\cdot\nabla\boldsymbol{\omega}) = 2\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\eta_r^{\alpha}(\nabla\times\mathbf{v}^{\alpha} - 2\boldsymbol{\omega}), \quad \theta = \sum_{\alpha-1}^{\Phi}c^{\alpha}\theta^{\alpha}. \qquad (54)$$

Это уравнение, описывающее изменение $\boldsymbol{\omega}$ во времени, необходимо добавить к основным уравнения движения гетерогенной среды с внутренними ориентированными вращениями в каждой фазе.

Для описания специфики пористого тела, состоящего из сплошного твердого материала и пустот − совокупности пор и трещин, введем следующие фильтрационные параметры: $m := \delta V_{por} / \delta V = \sum_{\alpha}^{\Phi-1} \delta V^{\alpha} / \delta V$ − эффективная пористость твердого тела; $s^{\alpha} := \delta V^{\alpha} / \sum_{\beta}^{\Phi-1} \delta V^{\beta}$, $(\alpha = \overline{1, \Phi-1})$ - объемная доля пор ; $a^{\alpha} = (\delta V^{\alpha} / \delta V_{por}) \times (\delta V_{por} / \delta V) = s^{\alpha} m$ − объемное содержание α фазы;
$a^{\Phi} = \delta V^{\Phi} / \delta V = 1 - m$.

Использование формализма термодинамики необратимых процессов приводит к следующим релаксационным соотношениям

$$m \frac{\partial s^{\alpha}}{\partial t} = \sum_{\alpha \neq \beta = 1}^{\Phi-1} \frac{p^{\alpha} - p^{\beta} - p_{\Sigma}^{\alpha\beta}}{\tau^{\alpha\beta}}, \quad \frac{1}{\tau^{\alpha\beta}} = \frac{1}{\tau^{\beta\alpha}}, \quad (\alpha, \beta = \overline{1, \Phi-2}), \tag{55}$$

в которых феноменологические коэффициенты $\tau^{\alpha\beta}$ имеют смысл времен запаздывания действия капиллярных сил. К соотношениям (55) должны быть добавлены алгебраические интегралы $\sum_{\alpha}^{\Phi-1} s^{\alpha} = 1$. В случае, когда времена $\tau^{\alpha\beta}$ малы по сравнению с характерным временем изменения параметров s^{α}, уравнения релаксации (55) вырождаются в уравнения Лапласа-Кельвина (37).

Рассмотрим теперь определяющие уравнения для диффузионных потоков $\mathbf{J}_k^{\alpha}(\mathbf{x}, t)$ в пределах фазы α. Ограничившись случаем независимости потоков $\mathbf{J}_k^{\alpha}(\mathbf{x}, t)$ от термодинамических сил $\mathbf{X}^{\alpha}(\mathbf{x}, t)$, обуславливающих относительное движение фаз, воспользуемся для определения внутрифазной диффузии результатами работы (Колесниченко, Тирский, 1976), в которой эти соотношения были впервые получены методами термодинамики необратимых процессов; тогда будем иметь:

$$\mathbf{d}_j^{\alpha}(\mathbf{x}, t) = \sum_{j \neq k = 1}^{N} \frac{x_j^{\alpha} \mathbf{J}_k^{\alpha} - x_k^{\alpha} \mathbf{J}_j^{\alpha}}{n^{\alpha} \mathcal{D}_{jk}^{\alpha}} + \frac{\nabla T}{T} \sum_{j \neq k = 1}^{N} \frac{x_j^{\alpha} x_k^{\alpha}}{\mathcal{D}_{jk}^{\alpha}} \left(\frac{D_{kT}^{\alpha}}{\rho_k^{\alpha}} - \frac{D_{jT}^{\alpha}}{\rho_j^{\alpha}} \right),$$

где

$$\mathbf{d}_j^{\alpha}(\mathbf{x}, t) := \frac{m_j n_j^{\alpha}}{p^{\alpha}} \left(\frac{1}{m_j} \mathbf{X}_j^{\alpha} - \frac{1}{\rho^{\alpha}} \nabla p^{\alpha} + \frac{1}{\rho^{\alpha}} \sum_{k=1}^{N} n_k^{\alpha} \mathbf{f}_k^{\alpha} \right) = \frac{RTn_j^{\alpha}}{p^{\alpha}} \left(\nabla \ln b_j^{\alpha} \right)_{p^{\alpha}, T} +$$

$$+ \left(n_j^{\alpha} \mathbf{v}_j^{\alpha} - \frac{m_j n_j^{\alpha}}{\rho^{\alpha}} \right) \nabla \ln \rho^{\alpha} - \frac{n_j^{\alpha}}{\rho^{\alpha}} \left(\mathbf{f}_j^{\alpha} - \frac{m_j}{\rho^{\alpha}} \sum_{k=1}^{N} n_k^{\alpha} \mathbf{f}_k^{\alpha} \right) \tag{56}$$

– векторы обобщенных диффузионных сил для неидеальных многокомпонентных смесей; $\mathcal{D}_{jk}^{\alpha}$, D_{kT}^{α} – соответственно бинарные коэффициенты диффузии и коэффициенты термодиффузии для внутрифазных диффузионных процессов. Заметим, что векторы $\mathbf{d}_j^{\alpha}(\mathbf{x},t)$ в случае идеальных смесей или растворов совпадают с векторами диффузионных сил, введенных в кинетической теории газов (см. Гиршфельдер и др., 1961).

Проанализируем теперь процессы тепло- и массообмена, возникающие под влиянием исключительно межфазовых термодинамических сил. На первых порах мы не будем специально выделять твердую фазу, а всю необходимую модификацию полученных соотношений, связанную с присутствием пористой среды, выполним позднее. Тогда, соответствующие реологические соотношения в прямоугольной системе координат могут быть записаны в виде

$$\mathbf{J}_q = \mathrm{L}_{00}\,\mathbf{X}_q - \sum_{\alpha=1}^{\Phi} \mathrm{L}_{0\alpha}\mathbf{X}^{\alpha}, \tag{57}$$

$$\mathbf{J}^{\beta} = \mathrm{L}_{\beta 0}\,\mathbf{X}_q - \sum_{\alpha=1}^{\Phi} \mathrm{L}_{\beta\alpha}\mathbf{X}^{\alpha}, \qquad (\beta = \overline{1,\Phi}). \tag{58}$$

Как только постулированы линейные связи (57) и (58), теорема Онзагера-Каземира дает (Mason, 1974)

$$\mathrm{L}_{\alpha\beta} = \mathrm{L}_{\beta\alpha}, \ (\alpha,\beta = \overline{0,\Phi}). \tag{59}$$

Кроме этого, из факта линейной независимости термодинамических сил $\mathbf{X}_q$ и $\mathbf{X}^{\alpha}$ ($\alpha = 1,2,...,\Phi$) и из соотношения $\sum_{\alpha}\mathbf{J}^{\alpha} = 0$, следуют еще (Ф+1) дополнительных соотношений между феноменологическими коэффициентами:

$$\sum_{\alpha=1}^{\Phi} \mathrm{L}_{0\alpha} = 0, \quad \sum_{\alpha=1}^{\Phi} \mathrm{L}_{\alpha\beta} = 0, \quad (\beta = \overline{1,\Phi}). \tag{60}$$

Таким образом, из $(\Phi+1)^2$ остается только Ф(Ф+1)/2 независимых кинетических коэффициентов $\mathrm{L}_{\alpha\beta}$ $(\alpha,\beta = 0,1,2,...\Phi)$. В линейной теории кинетические коэффициенты считаются зависящими от локальных параметров состояния системы и не зависящими от градиентов этих параметров. Для того, чтобы далее сохранить некоторую аналогию с соответствующими выражения ми для многокомпонентной газовой смеси, введем вместо линейно независимых диффузионных сил $\mathbf{X}^{\alpha}$ новый набор линейно зависимых векторов $\mathbf{d}^{\alpha}(\mathbf{x},t)$ $\left(\sum_{\alpha}\mathbf{d}^{\alpha} = 0\right)$, положив для этого $\mathbf{d}^{\alpha} \equiv \rho^{\alpha}(\bar{\mathbf{X}}^{\alpha} + \mathbf{Q})$. Здесь $\mathbf{Q}(\mathbf{x},t)$ - некоторый неизвестный вектор, общий

для всех фаз системы. Тогда с учетом уравнения импульсов (17) для $\mathbf{Q}$ легко получить $\mathbf{Q} = \rho^{-1}\sum_{\alpha=1}^{\Phi} p^{\alpha}\nabla a^{\alpha}$, откуда

$$\mathbf{d}^{\alpha}(\mathbf{x},t) = -\mathbf{K}^{\alpha} + a^{\alpha}\nabla p^{\alpha} + \frac{\rho^{\alpha}}{\rho}\sum_{\beta=1}^{\Phi} p^{\beta}\nabla a^{\beta} = -\mathbf{K}^{\alpha} + a^{\alpha}\nabla p^{\alpha} - \frac{\rho^{\alpha}}{\rho}\sum_{\beta=1}^{\Phi}\left(-\mathbf{K}^{\beta} + a^{\beta}\nabla p^{\beta}\right) =$$

$$= \rho^{\alpha}\frac{d^{\alpha}\mathbf{v}^{\alpha}}{dt} + a^{\alpha}\nabla p^{\alpha} - \nabla\cdot\boldsymbol{\pi}^{\alpha} + \frac{1}{2}\sum_{\beta=1}^{\Phi} R^{\alpha\beta}(\mathbf{v}^{\alpha} - \mathbf{v}^{\beta}) - \rho^{\alpha}\mathbf{f}^{\alpha} + \frac{\rho^{\alpha}}{\rho}\sum_{\beta=1}^{\Phi} p^{\beta}\nabla a^{\beta}. \qquad (61)$$

Векторы $\mathbf{d}^{\alpha}(\mathbf{x},t)$ имеют смысл обобщенных термодинамических сил, вызывающих относительное движение фаз, причем слагаемые $p^{\beta}\nabla a^{\beta}$ связаны с действием сил давления из-за расширения трубки тока фазы. В силу условия $\sum_{\alpha}\mathbf{d}^{\alpha} = 0$, в конститутивных соотношениях (57) и (58) силы $\mathbf{X}^{\alpha}(\mathbf{x},t)$ могут быть заменены на силы $\mathbf{d}^{\alpha}/\rho^{\alpha} = -\mathbf{X}^{\alpha}$.

По аналогии с феноменологической теорией многокомпонентных смесей, определим через коэффициенты Онзагера симметричные коэффициенты многофазной диффузии $D^{\alpha\beta}$ ($\alpha,\beta = 1,2,...,\Phi$), коэффициенты межфазной термодиффузии D_T^{α} ($\alpha = 1,2,...,\Phi$) и парциальный коэффициент теплопроводности λ_0 (через который далее будет выражен истинный коэффициент теплопроводности гетерогенной среды λ) с помощью следующих соотношений:

$$D^{\alpha\beta} = \mathrm{L}_{\alpha\beta}/\rho^{\alpha}\rho^{\beta}, \quad D^{\alpha\beta} = D^{\beta\alpha} \quad (\alpha,\beta = \overline{1,\Phi}), \qquad (62)$$

$$\lambda_0 = \mathrm{L}_{00}/T, \quad D_T^{\alpha} = \mathrm{L}_{0\alpha}/\rho^{\alpha} \quad (\alpha = \overline{1,\Phi}). \qquad (63)$$

Тогда реологические соотношения (56) и (57) для приведенного потока тепла в суммарном континууме и скоростей относительного движения фаз примут вид:

$$\mathbf{J}_q(\mathbf{x},t) = \lambda_0\nabla T - \sum_{\alpha=1}^{\Phi} D_T^{\alpha}\mathbf{d}^{\alpha}, \qquad (64)$$

$$\mathbf{w}^{\beta}(\mathbf{x},t) = -D_T^{\beta}\nabla\ln T - \sum_{\alpha=1}^{\Phi} D^{\alpha\beta}\mathbf{d}^{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{\Phi} D^{\alpha\beta}\left(\mathbf{d}^{\alpha} + K_T^{\alpha}\nabla\ln T\right), \quad (\beta = \overline{1,\Phi}). \qquad (65)$$

Неотрицательные коэффициенты переноса λ_0, D_T^{α} и $D^{\alpha\beta}$ удовлетворяющие в силу (61) соотношениям

$$\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\rho^{\alpha}D_T^{\alpha} = 0, \qquad \sum_{\alpha=1}^{\Phi}\rho^{\alpha}D^{\alpha\beta} = 0, \quad (\beta = \overline{1,\Phi}) \qquad (66)$$

зависят от свойств фаз и структуры смеси в целом и должны определяться из эксперимента или детального анализа микродвижений. Вторая форма записи

определяющих соотношений (65) для скоростей $\mathbf{w}^{\beta}(\mathbf{x},t)$ (обобщенный закон Фика) возможна при использовании формулы $\sum_{\beta=1}^{\Phi} D^{\alpha\beta} K_T^{\beta} = D_T^{\alpha}$ для термофоретических отношений K_T^{β} введенных ниже (см. ()).

Если гетерогенная среда анизотропная, то предыдущее рассмотрение усложняется. В этом случае в аргументы кинетических коэффициентов добавочно к метрическому тензору необходимо вводить еще другие тензоры, характеризующие характер анизотропии (Седов, 1984)

Получим теперь обращение уравнений (65), в виде обобщенных соотношений Стефана-Максвелла для гетерогенных сред, включающих бинарные коэффициенты $\mathcal{D}^{\alpha\beta}$ межфазного трения $\mathrm{R}^{\alpha\beta}$. Использование подобных коэффициентов удобно, в частности, потому, что, в отличие от коэффициентов многофазной диффузии $D^{\alpha\beta}$, для них легче воспользоваться эмпирическими данными (Muckenfuss, 1973).

4. ВЫВОД ОБОБЩЕННЫХ СООТНОШЕНИЙ СТЕФАНА-МАКСВЕЛЛА ДЛЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СРЕД

В гетерогенных средах относительное движение фаз определяется не столько процессами диффузионного характера, связанными со столкновениями и хаотическими движениями частиц, сколько процессами взаимодействия фаз как макроскопических систем.

Основная задача состоит в том, чтобы разрешить соотношения (56) и (57) относительно термодинамических сил $\mathbf{X}_q(\mathbf{x},t)$ и $\mathbf{X}^{\alpha}(\mathbf{x},t) = -\mathbf{d}^{\alpha} / \rho^{\alpha}$ через потоки $\mathbf{J}_q(\mathbf{x},t)$ и $\mathbf{J}^{\beta}(\mathbf{x},t)$ в виде, аналогичном (54), и показать, что полученные таким образом соотношения обладают симметричной матрицей сопротивлений. В силу условия $\sum_{\alpha} \mathbf{J}^{\alpha} = 0,$ в соотношениях (56) и (57) - только Ф независимых уравнений. Поэтому, опуская последнее уравнение из системы (57), запишем (56) и (57) в виде:

$$\mathbf{J}_q - \mathrm{L}_{00}\,\mathbf{X}_q = \sum_{\alpha=1}^{\Phi-1} \mathrm{L}_{0\alpha}(\mathbf{X}^{\alpha} - \mathbf{X}^{\Phi}), \tag{67}$$

$$\mathbf{J}^{\beta} - \mathrm{L}_{\beta 0}\,\mathbf{X}_q = \sum_{\alpha=1}^{\Phi-1} \mathrm{L}_{\beta\alpha}(\mathbf{X}^{\alpha} - \mathbf{X}^{\Phi}), \quad (\beta = \overline{1,\Phi-1}). \tag{68}$$

Процедура разрешения системы (67) и (68) относительно термодинамических сил подобна той, которая была разработана для аналогичных целей в случае

многокомпонентной смеси в (Колесниченко, Тирский, 1976). Ис пользуя эту аналогию, приведем сразу окончательный результат:

$$\mathbf{X}_q = \frac{1}{\mathrm{A}_{00}}\mathbf{J}_q - \frac{1}{\mathrm{A}_{00}}\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\mathrm{A}_{0\alpha}\mathbf{J}^{\alpha}, \tag{69}$$

$$\mathbf{X}^{\beta} = -\mathrm{A}_{\beta 0}\,\mathbf{J}_q - \sum_{\alpha=1}^{\Phi}\mathrm{A}_{\alpha\beta}\,\mathbf{J}^{\alpha}, \quad (\beta = \overline{1,\Phi}) \ , \tag{70}$$

где коэффициенты $A_{\alpha\beta}$ определяются выражениями

$$\mathrm{A}_{00} = \mathrm{L}_{00} - \sum_{\alpha=1}^{\Phi-1}\ \sum_{\beta=1}^{\Phi-1}\mathrm{L}_{0\alpha}M_{\alpha\beta}\,\mathrm{L}_{\beta 0}, \quad \mathrm{A}_{0\Phi} = \mathrm{A}_{\Phi 0} = a_0 = -\sum_{\alpha=1}^{\Phi-1}\ \sum_{\beta=1}^{\Phi-1}c^{\beta}M_{\beta\alpha}\,\mathrm{L}_{\alpha 0}, \tag{71}$$

$$\mathrm{A}_{0\alpha} = \mathrm{A}_{\alpha 0} = \sum_{\beta=1}^{\Phi-1}\mathrm{L}_{\alpha\beta}\left(M_{\beta\alpha} - \sum_{\gamma=1}^{\Phi-1}c^{\gamma}M_{\gamma\beta}\right), \quad (\alpha = \overline{1,\Phi-1}) \tag{72}$$

$$\mathrm{A}_{\alpha\beta} = \mathrm{A}_{\beta\alpha} = -a_{\Phi} + \sum_{\gamma=1}^{\Phi-1}c^{\gamma}\left(M_{\gamma\alpha} - M_{\gamma\beta}\right) - M_{\alpha\beta}, \quad (\alpha,\beta = \overline{1,\Phi-1}), \tag{73}$$

$$\mathrm{A}_{\Phi\alpha} = \mathrm{A}_{\alpha\Phi} = -a_{\Phi} + \sum_{\gamma=1}^{\Phi-1}c^{\gamma}M_{\gamma\alpha}, \quad \mathrm{A}_{\Phi\Phi} = -a_{\Phi}, \tag{74}$$

а коэффициент a_{Φ} равен

$$a_{\Phi} = -\sum_{\alpha=1}^{\Phi-1}\ \sum_{\beta=1}^{\Phi-1}c^{\alpha}c^{\beta}M_{\alpha\beta}. \tag{75}$$

Элементы обратной матрицы $M_{\alpha\beta}$ удовлетворяют соотношениям

$$\sum_{\beta=1}^{\Phi-1}M_{\alpha\beta}\,\mathrm{L}_{\beta\gamma} = \delta^{\alpha\gamma} = \begin{cases}1, & \alpha = \gamma,\\ 0, & \alpha \neq \gamma,\end{cases} \tag{76}$$

причем из симметрии феноменологических коэффициентов $L_{\beta\alpha}$ следует симметрия коэффициентов $M_{\alpha\beta}$

$$M_{\alpha\beta} = M_{\beta\alpha}, \quad (\alpha,\beta = \overline{1,\Phi-1}). \tag{77}$$

Кроме этого, коэффициенты $\mathrm{A}_{0\alpha}$ и $\mathrm{A}_{\alpha\beta}$ удовлетворяют соотношениям

$$\sum_{\alpha=1}^{N}c^{\alpha}\,\mathrm{A}_{\alpha 0} = 0, \qquad \sum_{\alpha=1}^{\Phi}c^{\alpha}\,\mathrm{A}_{\alpha\beta} = 0, \ \ (\beta = \overline{1,\Phi}). \tag{78}$$

Соотношения Стефана-Максвелла для гетерогенных сред. Преобразуем теперь уравнения (70) к виду обобщенных соотношений Стефана-Максвелла для

многофазной смеси. Вычтем для этого из (70) второе выражение (78), умноженное на $\mathbf{J}^{\beta} / c^{\beta}$; в результате получим

$$\mathbf{d}^{\alpha} = \sum_{\beta=1}^{\Phi} \mathrm{A}_{0\beta} \left(\rho^{\beta} \mathbf{J}^{\alpha} - \rho^{\alpha} \mathbf{J}^{\beta} \right) + \rho^{\alpha} \mathrm{A}_{\alpha 0} \mathbf{X}_{q} \quad (\alpha = \overline{1,\Phi}) \tag{79}$$

или, с учетом (62),

$$\mathbf{d}^{\alpha} = -\mathbf{K}^{\alpha} + a^{\alpha} \nabla p^{\alpha} - c^{\alpha} \sum_{\beta=1}^{\Phi} \left(-\mathbf{K}^{\beta} + a^{\beta} \nabla p^{\beta} \right) = \sum_{\alpha \neq \beta = 1}^{\Phi} \frac{R^{\alpha\beta}}{\rho^{\alpha} \rho^{\beta}} \left(\rho^{\alpha} \mathbf{J}^{\beta} - \rho^{\beta} \mathbf{J}^{\alpha} \right) - K_{T}^{\alpha} \nabla \ln T, \tag{80}$$

где использованы следующие обозначения для коэффициентов переноса:

$$K_{T}^{\alpha} := \rho^{\alpha} \mathrm{A}_{\alpha 0}, \quad R^{\alpha\beta} := \rho^{\alpha} \rho^{\beta} \mathrm{A}_{\alpha\beta} \quad (\alpha, \beta = \overline{1,\Phi}). \tag{81}$$

Коэффициенты K_{T}^{α} будем далее называть фазовыми термодиффузионными отношениями (или термофоретическими отношениями), поскольку они являются аналогом термодиффузионных отношений, используемых в теории тепло- и массопереноса многокомпонентных газовых смесей. Величины $R^{\alpha\beta}$ имеют смысл коэффициентов межфазного трения (сопротивления) и, подобно бинарным коэффициентам диффузии в гомогенной смеси, определяются столкновениями между двумя частицами разных фаз. Они могут быть определены экспериментально в ходе специально поставленных опытов по совместному движению двух фаз (включая также случай, когда одна из них является твердой).

Так как, в силу (73) и (74) имеет место симметрия коэффициентов $A_{\alpha\beta}$, то коэффициенты сопротивления $R^{\alpha\beta}$ в соотношениях Стефана-Максвелла (80,) симметричны: $R^{\alpha\beta} = R^{\beta\alpha}$. Кроме этого, поскольку матрица коэффициентов $R^{\alpha\beta}$, определяемая выражением (81) является, в силу тождества $\sum_{\alpha} R^{\alpha\beta} = 0$ (см. (78)) вырожденной, то не все потоки относительного движения фаз $\mathbf{J}^{\alpha}$ могут быть найдены из соотношений (80). Необходимым дополнительным условием является алгебраический интеграл $\sum_{\alpha} \mathbf{J}^{\alpha} = 0$.

В обычных обозначениях обобщенные соотношения Стефана-Максвелла в гетерогенной среде (80) приобретают вид:

$$\begin{aligned} \rho^{\alpha} \frac{d^{\alpha} \mathbf{v}^{\alpha}}{dt} &= -a^{\alpha} \nabla p^{\alpha} + \nabla \cdot \boldsymbol{\pi}^{\alpha} + \rho^{\alpha} \mathbf{f}^{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^{\Phi} \sum_{\rho}^{r'_{\alpha\beta}} \nu_{\rho}^{\beta} \xi_{\rho} (\mathbf{v}^{\beta} - \mathbf{v}^{\alpha}) - \\ &- c^{\alpha} \sum_{\alpha \neq \beta = 1}^{\Phi} (p^{\beta} - p^{\alpha}) \nabla a^{\alpha} + \sum_{\alpha \neq \beta = 1}^{\Phi} R^{\alpha\beta} (\mathbf{v}^{\alpha} - \mathbf{v}^{\beta}) - K_{T}^{\alpha} \frac{\nabla T}{T}, \quad (\alpha = \overline{1, \Phi - 1}) \end{aligned} \tag{82}$$

и могут трактоваться, как уравнения движения отдельной фазы системы (см., например, Чепмен, Каулинг, 1960). Тогда четвертый член справа, связанный с дополнительным потоком импульса за счет фазовых превращений и химических реакций, определяет “реактивную” силу, пятый член, связанный с силовым воздействием системы на выделенную фазу из-за несовпадения фазовых давлений определяет силу Рахматулина (и учитывает, в частности капиллярные эффекты, скоростей, определяет силу Рахматулина (Нигматулин, 1978), шестой член описывает силу вязкого межфазного трения (стоксова сила), а последний член отражает влияние термофоретической силы, вызывающей относительное движение фаз за счет градиента температуры. Следует, однако, отметить, что хотя соотношения (82) и имеют вид уравнений движения отдельных фаз, они все же не включают всех возможных сил межфазного взаимодействия, например, силы Магнуса, или сил, связанных с воздействием "присоединенных масс". Выражения для подобных сил, не вносящих вклада в исходные законы сохранения импульса и энергии для суммарного континуума не могут быть учтены в рамках развиваемого подхода.

Термофоретические отношения. Рассмотрим некоторые свойства термофоретических отношений K_T^α, определяемых формулой (81). В силу (78) имеет место равенство

$$\sum_{\alpha=1}^{\Phi} K_T^\alpha = 0. \tag{83}$$

Кроме того, легко проверить, что справедливо соотношение

$$K_T^\alpha = \sum_{\beta=1}^{\Phi} R^{\alpha\beta}\left(D_T^\alpha - D_T^\beta\right), \quad (\alpha = \overline{1,\Phi}), \tag{84}$$

связывающее между собой K_T^α, и введенные ранее формулой (63) коэффициенты термодиффузии D_T^α для многофазной смеси. Действительно, используя выражения (72), (73), а также тождества (78), можно последовательно получить

$$\sum_{\beta=1}^{\Phi} \rho^\beta \mathrm{A}_{\beta\alpha}\left(\frac{\mathrm{L}_{0\beta}}{\rho^\beta} - \frac{\mathrm{L}_{0\alpha}}{\rho^\alpha}\right) = \sum_{\beta=1}^{\Phi-1} \rho^\beta \left(\frac{\mathrm{L}_{0\beta}}{\rho^\beta} - \frac{\mathrm{L}_{0\alpha}}{\rho^\alpha}\right)\left[-a_\Phi + \sum_{\gamma=1}^{\Phi-1} c^\gamma (M_{\gamma\alpha} + M_{\gamma\beta}) - M_{\alpha\beta}\right] +$$

$$+ p^\Phi \left(\frac{\mathrm{L}_{0\Phi}}{\rho^\Phi} - \frac{\mathrm{L}_{0\alpha}}{\rho^\alpha}\right)\left(-a_\Phi + \sum_{\beta=1}^{\Phi-1} c^\beta M_{\beta\alpha}\right) = \sum_{\beta=1}^{\Phi-1} \mathrm{L}_{0\beta}\left(-M_{\alpha\beta} + \sum_{\gamma=1}^{\Phi-1} c^\gamma M_{\gamma\beta}\right) - \frac{\mathrm{L}_{0\alpha}}{\rho^\alpha}(-a_\Phi +$$

$$+ \sum_{\gamma=1}^{\Phi-1} c^\gamma M_{\gamma\alpha}\Bigg) - \frac{\mathrm{L}_{0\alpha}}{c^\alpha} \sum_{\gamma=1}^{\Phi-1} c^\gamma \left(\sum_{\beta=1}^{\Phi-1} c^\beta M_{\beta\gamma} - M_{\alpha\gamma}\right) = \sum_{\beta=1}^{\Phi-1} \mathrm{L}_{0\beta}\left(\sum_{\gamma=1}^{\Phi-1} c^\gamma M_{\gamma\beta} - M_{\alpha\beta}\right) = \mathrm{A}_{\alpha 0}. \tag{85}$$

откуда, при учете (63) и (81), следует (84).

Покажем теперь, что справедливо соотношение $\sum_{\beta=1}^{\Phi} \mathrm{L}_{\alpha\beta}\mathrm{A}_{\beta 0} = \mathrm{L}_{0\alpha}$, из которого, с учетом определений (63) и (81), вытекает система алгебраических уравнений для нахождения величин K_T^{α} через коэффициенты много фазной диффузии $D^{\alpha\beta}$ и термодиффузии D_T^{α}:

$$\sum_{\beta=1}^{\Phi} D^{\alpha\beta} K_T^{\beta} = D_T^{\alpha}, \quad (\alpha = \overline{1,\Phi}). \tag{86}$$

Действительно, используя (59), (72), (74) и (76), будем иметь:

$$\sum_{\beta=1}^{\Phi} \mathrm{L}_{\alpha\beta}\mathrm{A}_{\beta 0} = \mathrm{L}_{\alpha\Phi}\,\mathrm{L}_{\Phi 0} + \sum_{\beta=1}^{\Phi-1} \mathrm{L}_{\alpha\beta}\mathrm{A}_{\beta 0} = -\mathrm{L}_{\alpha\Phi} \sum_{\beta=1}^{\Phi-1}\sum_{\gamma=1}^{\Phi-1} c^{\beta} M_{\beta\gamma}\,\mathrm{L}_{\gamma 0} + \sum_{\gamma=1}^{\Phi-1} \delta_{\alpha\gamma}\,\mathrm{L}_{0\gamma} -$$

$$-\sum_{\beta=1}^{\Phi-1}\sum_{\gamma=1}^{\Phi-1}\sum_{\delta=1}^{\Phi-1} c^{\delta}\,\mathrm{L}_{0\beta}\,\mathrm{L}_{0\gamma}\,M_{\delta\gamma} = \mathrm{L}_{0\alpha} + \sum_{\delta=1}^{\Phi-1}\sum_{\gamma=1}^{\Phi-1} c^{\delta} M_{\delta\gamma}\,\mathrm{L}_{\gamma 0}\left(-\mathrm{L}_{\alpha\Phi} - \sum_{\beta=1}^{\Phi-1}\mathrm{L}_{\alpha\beta}\right) = \mathrm{L}_{0\alpha}. \tag{87}$$

Таким образом, соотношения (83), (84), выведенные методами термодинамики для аналогичных коэффициентов переноса в теории многокомпонентных газовых смесей (Колесниченко, Маров, 1998), носят универсальный характер.

Полный поток тепла в гетерогенной системе. Полный тепловой поток суммарного многофазного континуума, согласно (51), равен

$$\mathbf{q}(\mathbf{x},t) = \mathbf{J}_q + \sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{k=1}^{N} h_k^{\alpha}\mathbf{J}_k^{\alpha} + \sum_{\alpha=1}^{\Phi} h^{\alpha}\mathbf{J}^{\alpha} = -\lambda_0\nabla T - \sum_{\alpha=1}^{\Phi} D_T^{\alpha}\mathbf{d}^{\alpha} + \sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{k=1}^{N} h_k^{\alpha}\mathbf{J}_k^{\alpha} + \sum_{\alpha=1}^{\Phi} h^{\alpha}\mathbf{J}^{\alpha}. \tag{88}$$

С другой стороны, из (69), с учетом (81), можно найти для приведенного потока тепла $\mathbf{J}_q$ другое выражение, скоррелированное с обобщенными на гетерогенные смеси соотношениями Стефана-Максвелла (80)

$$\mathbf{J}_q = \mathrm{A}_{00}\,\mathbf{X}_0 + \sum_{\alpha=1}^{\Phi} \mathrm{A}_{0k}\mathbf{J}^{\alpha} = -\lambda\nabla T + \sum_{k=1}^{\Phi} K_T^{\alpha}\mathbf{w}^{\alpha}, \tag{89}$$

где формулой

$$\lambda = \mathrm{A}_{00}/T \tag{90}$$

определен так называемый истинный коэффициент теплопроводности, который связан с ранее введенным коэффициентом λ_0 соотношением

$$\lambda = \lambda_0 - RT\sum_{\alpha=1}^{\Phi} K_T^{\alpha} D_T^{\alpha} = \lambda_0 - RT\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{\beta=1}^{\Phi} K_T^{\alpha} D^{\alpha\beta} K_T^{\beta}. \tag{91}$$

Действительно, в силу (71), (76) и (86) последовательно получим

$$\mathrm{A}_{00} \equiv \mathrm{L}_{00} - \sum_{\alpha=1}^{\Phi-1}\sum_{\delta=1}^{\Phi-1} \mathrm{L}_{0\delta} M_{\delta\alpha} \mathrm{L}_{0\alpha} = \mathrm{L}_{00} - \sum_{\alpha=1}^{\Phi-1}\sum_{\delta=1}^{\Phi-1} \mathrm{L}_{0\delta} M_{\delta\alpha} \Big[\mathrm{L}_{0\Phi} \mathrm{A}_{\Phi 0} +$$

$$+ \sum_{\beta=1}^{\Phi-1} \mathrm{L}_{\beta\alpha} \mathrm{A}_{\beta 0} \Big] = \mathrm{L}_{00} - \sum_{\beta=1}^{\Phi-1} \mathrm{L}_{0\beta} \mathrm{A}_{\beta 0} - \mathrm{A}_{\Phi 0} \mathrm{L}_{0\Phi} = \mathrm{L}_{00} - \sum_{\beta=1}^{\Phi} \mathrm{L}_{0\beta} \mathrm{A}_{\beta 0} . \qquad (92)$$

Отсюда, при использовании определений (62), (63),(65) и (85), следует выражение (90).

Таким образом, полный поток тепла в многокомпонентных реагирующих средах может быть записан в виде

$$\mathbf{q}(\mathbf{x},t) = -\lambda \nabla T + \sum_{\beta=1}^{\Phi} h^{\beta} \mathbf{J}^{\beta} + \sum_{\beta=1}^{\Phi}\sum_{k=1}^{N} h_k^{\beta} \mathbf{J}_k^{\alpha} + \sum_{\beta=1}^{\Phi} K_T^{\beta} \mathbf{w}^{\beta} , \qquad (93)$$

обобщающем на гетерогенные среды аналогичное соотношение для многокомпонентной гомогенной смеси газов (Гиршфельдер и др., 1961; Колесниченко, Маров, 1998). Последние три слагаемых в (93) учитывают перекрестные эффекты дополнительного переноса тепла потоками относительного движения фаз и диффузионными потоками химических компонентов. В связи с этм в гетерогенных средах в химическом равновесии теплопроводность может быть значительно выше, чем в “замороженных” (нереагирующих) смесях. Когда компоненты гетерогенной смеси реагируют друг с другом дополнительное тепло переносится в виде химической энтальпии молекул, которые диффундируют, поскольку в такой смеси существуют градиенты концентрации.

Из сравнения выражений (90) и (92) видно, что, в отличие от коэффициента λ_0, коэффициент истинной теплопроводности λ гетерогенной смеси может быть непосредственно измерен экспериментально в стационарном случае, когда диффузионные скорости отдельных химических компонентов в фазах $\mathbf{J}_k^{\alpha}$ и скорости относительного движения фаз $\mathbf{w}^{\alpha}$ обращаются в нуль. Наряду с этим, из формул (85) и (92) следует, что разность между коэффициентами λ_0 и λ порядка $(D_T^{\alpha})^2$ и потому, вследствие малости коэффициентов фазовой термодиффузии, этой разностью очевидно можно пренебречь.

Связь коэффициентов межфазной диффузии с коэффициентами сопротивления. Получим теперь важные для практических целей алгебраические уравнения, позволяющие вычислять коэффициенты межфазной диффузии $D^{\alpha\beta}$ для многофазной среды через бинарные коэффициенты сопротивления $R^{\alpha\beta}$. Легко проверить, что справедливы соотношения

$$\sum_{\alpha\neq\beta=1}^{\Phi} \mathrm{A}_{\beta\alpha}(\rho^{\beta}\,\mathrm{L}_{\gamma\alpha}-\rho^{\alpha}\,\mathrm{L}_{\gamma\beta})=\rho^{\gamma}\left(\delta_{\alpha\gamma}-c^{\alpha}\right),\ \ (\alpha,\gamma=\overline{1,\Phi}),\quad (94)$$

которые, при использовании обозначений $R^{\alpha\beta}:=\mathrm{A}_{\alpha\beta}\,\rho^{\alpha}\rho^{\beta}$ и $D^{\alpha\beta}:=\mathrm{L}_{\alpha\beta}/\,\rho^{\alpha}\rho^{\beta}$, могут быть переписаны в виде следующих уравнений, пригодных для определения коэффициентов $D^{\alpha\beta}$

$$\sum_{\alpha\neq\beta=1}^{\Phi} R^{\alpha\beta}\left(D^{\gamma\alpha}-D^{\gamma\beta}\right)=\delta_{\gamma\alpha}-c^{\alpha},\ \ (\gamma,\alpha=\overline{1,\Phi}).\quad (95)$$

где $\delta_{\gamma\alpha}$ - символ Кронекера. Действительно, в силу (73), (74) и (78) имеем

$$\sum_{\alpha\neq\beta=1}^{\Phi} \mathrm{A}_{\beta\alpha}\left(\rho^{\beta}\,\mathrm{L}_{\gamma\alpha}-\rho^{\alpha}\,\mathrm{L}_{\gamma\beta}\right)=-\rho^{\alpha}\sum_{k=1}^{\Phi}\mathrm{A}_{\beta\alpha}\,\mathrm{L}_{\gamma\beta}=-\rho^{\alpha}\left(\sum_{k=1}^{\Phi-1}\mathrm{A}_{\beta\alpha}\,\mathrm{L}_{\gamma\beta}+\mathrm{A}_{\beta\Phi}\,\mathrm{L}_{\gamma\Phi}\right)=$$

$$=-\rho^{\alpha}\left\{\left(\sum_{\delta=1}^{\Phi-1}c^{\delta}M_{\delta\gamma}-a_{\Phi}\right)\mathrm{L}_{\gamma\Phi}-\sum_{\beta=1}^{\Phi-1}\left[a_{\Phi}M_{\alpha\beta}-\sum_{\delta=1}^{\Phi-1}c^{\delta}(M_{\delta\alpha}+M_{\delta\beta})\right]\mathrm{L}_{\gamma\beta}\right\}=$$

$$=-\rho^{\alpha}\left(\sum_{k=1}^{\Phi-1}c^{\delta}\delta_{\gamma\delta}-\delta_{\gamma\alpha}\right)=\rho^{\alpha}(\delta_{\gamma\alpha}-c^{\alpha}).\quad (96)$$

Уравнения (94) линейно зависимы (суммирование их по α приводит к тождеству), по этому к ним следует добавить еще одно уравнение, а именно (66). С учетом вытекающих из (66) соотношений $\rho^{\alpha}D^{\gamma\alpha}=-\sum_{\alpha\neq\delta=1}^{\Phi}\rho^{\delta}D^{\delta\gamma}$, $(\alpha,\gamma=\overline{1,\Phi})$ уравнения (94) легко могут быть преобразованы к следующей удобной для практических расчетов форме:

$$\sum_{\substack{\beta=1\\ \beta\neq\alpha}}^{\Phi}\left(R^{\alpha\beta}+\sum_{\substack{\delta=1\\ \delta\neq\alpha}}^{N}\frac{\rho^{\beta}}{\rho^{\alpha}}R^{\alpha\delta}\right)D^{\gamma\beta}=(c^{\alpha}-\delta_{\gamma\alpha}),\ \ (\alpha,\gamma=\overline{1,\Phi}),\quad (97)$$

которая является весьма удобной для практических расчетов многофазных коэффициентов многофазной диффузии $D^{\alpha\beta}$ бинарные коэффициенты сопротивления $R^{\alpha\beta}$. В частном случае смеси, состоящей из трех фаз, уравнения (97) позволяют найти следующие выражения для коэффициентов многокомпонентной диффузии

$$D^{11}=\left(\frac{(c^3)^2R^{12}+(c^2)^2R^{13}+(c^2+c^3)^2R^{23}}{R^{12}R^{13}+R^{12}R^{23}+R^{23}R^{13}}\right), \tag{98}$$

$$D^{12}=\left(\frac{(c^3)^2R^{12}-c^2(c^1+c^3)R^{31}-c^1(c^2+c^3)^2R^{23}}{R^{12}R^{13}+R^{12}R^{23}+R^{23}R^{13}}\right). \tag{99}$$

Выражения для остальных коэффициентов $D^{\alpha\beta}$ могут быть получены из (98) и (99) с помощью соответствующей перестановки индексов.

Формулы типа (98) и (99) для определения многокомпонентных коэффициентов диффузии через бинарные коэффициенты впервые были получены в кинетической теории одноатомных газов в первом приближении метода Чепмена-Энскога в известной работе (Curtiss, 1968), а в работе (Колесниченко, 1994) их справедливость была подтверждена для любых гомогенных многокомпонентных газов феноменологически. Здесь же их справедливость доказана и для гетерогенного континуума.

5. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Соотношения Онзагера для скалярных химических процессов. В многофазной системе с химическими реакциями общее выражение (41) для рассеяния энергии в скалярных физико-химических превращениях сводится к выражению

$$0\le T\sigma_{(S)}=\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{\rho=1}^{r}\mathrm{A}_\rho^\alpha\xi_\rho^\alpha\,. \tag{100}$$

Здесь $\mathrm{A}_\rho^\alpha(\mathbf{x},t):=-\sum_{k=1}^{N}\nu_{k,\rho}^\alpha\mu_k^\alpha$ – химическое сродство $\rho-$реакции, протекающей между всеми компонентами в α фазе. Если в момент времени t $\mathrm{A}_\rho^\alpha=0$ и $\xi_\rho^\alpha=0$, то физико-химическая система находится в состоянии истинного равновесия. Если $\mathrm{A}_\rho^\alpha\neq 0$ в то время как $\xi_\rho^\alpha=0$, то система находится в состоянии ложного, метастабильного равновесия. В монографии (де Донде, Риссельберг, 2002) показано, что если $\mathrm{A}_\rho^\alpha=0$, система находится в равновесии, следовательно, $\xi_\rho^\alpha=0$.

Линейная теория необратимых процессов для изотропных неидеальных смесей приводит к следующему выражению для скорости ξ_ρ^α химической реакции ρ в α фазе

$$\xi_\sigma^\alpha=\sum_{\rho=1}^{r}\mathrm{L}_{\sigma\rho}\mathrm{A}_\rho^\alpha+\mathrm{L}_\sigma\nabla\cdot\mathbf{v}^\alpha,\quad \mathrm{L}_{\sigma\rho}=\mathrm{L}_{\rho\sigma},\ (\sigma=\overline{1,r}), \tag{101}$$

где $L_{\sigma\rho}$ и L_{σ} - феноменологические коэффициенты. При термодинамическом равновесии $\mathbb{A}_{\rho}^{\alpha}=0 \quad (\rho=\overline{1,r})$.

Химическое равновесие в гетерогенной неидеальной системе. Рассматривая многофазные многокомпонентные системы, возьмем парциальный химический потенциал k – компоненты в виде (Пригожин, Дефей, 1966):

$$\mu_k^{\alpha}(\mathbf{x},t):=\mu_k^{\varnothing\alpha}(T,\rho^{\alpha})+RT\ln(\gamma_k^{\alpha}\,\mathrm{x}_k^{\alpha}). \tag{102}$$

Тогда сродство для r реакций одновременно протекающих в однофазной неидеальной системе можно записать в следующей форме

$$\mathbb{A}_{\rho}^{\alpha}(\mathbf{x},t):=-\sum_{k=1}^{N}\nu_{k,\rho}^{\alpha}\,\mu_k^{\varnothing\alpha}-RT\sum_{k=1}^{N}\nu_{k,\rho}^{\alpha}\ln(\gamma_k^{\alpha}\,\mathrm{x}_k^{\alpha}), \qquad (\rho=\overline{1,r}). \tag{103}$$

Это уравнение можно упростить, введя так называемую константу равновесия $\mathcal{K}_{\rho}^{\alpha}(T,p)$, определяемую соотношением

$$\ln\mathcal{K}_{\rho}^{\alpha}(T,p)=-\frac{1}{RT}\sum_{k=1}^{N}\nu_{k,\rho}^{\alpha}\,\mu_k^{\varnothing\alpha}, \tag{104}$$

которое, с учетом выражения для стандартного химического потенциала $\mu_k^{\varnothing\alpha}$ компоненты k в фазе α (см.(44)), принимает вид:

$$\ln\mathcal{K}_{\rho}^{\alpha}(T,p)=-\frac{1}{RT}\sum_{k=1}^{N}\nu_{k,\rho}^{\alpha}\,\mu_k^{\varnothing\alpha}=-\nabla\nu_{\rho}^{\alpha}\ln p-\frac{q_0^{\alpha}}{RT}+\frac{1}{R}\sum_{k=1}^{N}\nu_{k,\rho}^{\alpha}\,\mathrm{c}_{k,p}^{\alpha}(0)\ln T+$$
$$+\frac{1}{R}\int_0^T\frac{dT}{T^2}\int_0^T\sum_{k=1}^{N}\nu_{k,\rho}^{\alpha}\mathrm{c}_{k,p}'^{\alpha}(T)dT+\mathrm{j}_{\rho}^{\alpha}. \tag{105}$$

Здесь введены обозначения

$$\nabla\nu_{\rho}^{\alpha}:=\sum_{k=1}^{N}\nu_{k,\rho}^{\alpha}; \quad \mathrm{j}_{\rho}^{\alpha}:=\sum_{k=1}^{N}\nu_{k,\rho}^{\alpha}\,\mathrm{j}_k^{\alpha}; \quad q_0^{\alpha}:=\sum_{k=1}^{N}\nu_{k,\rho}^{\alpha}\,h_k^{\alpha}(0)$$

– величина, имеющая смысл теплоты реакции, экстраполированной к абсолютному нулю температуры. Методика расчета константы равновесия $\mathcal{K}_{\rho}^{\alpha}$ по теплотам образования q_0^{α}. а также экспериментально определяемой величины величины $\mathrm{j}_{\rho}^{\alpha}$ приведены в монографии (Пригожин, Дефея 1966).

Замечая, что $RT\sum_{k=1}^{N}\nu_{k,\rho}^{\alpha}\ln(\gamma_k^{\alpha}\,\mathrm{x}_k^{\alpha})=RT\ln\left\{(\gamma_1^{\alpha}\,\mathrm{x}_1^{\alpha})^{\nu_{1,\rho}^{\alpha}}....(\gamma_N^{\alpha}\,\mathrm{x}_N^{\alpha})^{\nu_{N,\rho}^{\alpha}}\right\}$, уравнение (103) можно привести к виду

$$\mathbb{A}_{\rho}^{\alpha}(\mathbf{x},t) := RT\ln\frac{\mathrm{K}_{\rho}^{\alpha}(T,p)}{(\gamma_1^{\alpha}\,\mathrm{x}_1^{\alpha})^{\nu_{1,\rho}^{\alpha}}....(\gamma_N^{\alpha}\,\mathrm{x}_N^{\alpha})^{\nu_{N,\rho}^{\alpha}}}, \quad (\rho=\overline{1,r}). \tag{106}$$

Условием химического равновесия является равенство $\mathbb{A}_{\rho}^{\alpha}=0$, поэтому из (106) непосредственно следует , что при равновесии

$$\mathcal{K}_{\rho}^{\alpha}(T,p)=(\gamma_1^{\alpha}\,\mathrm{x}_1^{\alpha})^{\nu_{1,\rho}^{\alpha}}....(\gamma_N^{\alpha}\,\mathrm{x}_N^{\alpha})^{\nu_{N,\rho}^{\alpha}}.$$

Это простое уравнение, связывающее между собой мольные доли компонентов в состоянии истинного химического равновесия, выражает обобщенный закон действующих масс Гульдберга и Вааге.

Правило фаз Гиббса. Если система состоит из N компонентов и Φ фаз при температуре T и давлении p, и если компоненты могут вступать в r' независимых химических реакций, не считая простых переходов химических веществ из одной фазы в другую, то правило фаз Гиббса дает ответ на следующий вопрос: сколько независимых интенсивных переменных $T, p, x_1^1,...,x_{N,...,}^1 x_1^{\Phi},...,x_{N,}^{\Phi}$ (т. е. каково число степеней свободы w) необходимо выбрать заранее, чтобы остальные можно было вычислить из условий химического равновесия? Если учесть, что сумма мольных долей в каждой фазе всегда равна единице $\sum_k x_k^{\alpha}=1$, $(\alpha=\overline{1,\Phi})$, условие равновесия $\mu_k^1=\mu_k^2=...=\mu_k^{\Phi}$ каждого из компонентов между различными фазами (для системы в целом таких условий $(\Phi-1)$) и условия равновесия $\mathbb{A}_{\rho}^{\alpha}=0$ $(\rho=\overline{1,r'})$ возможных в системе химических реакций, то общее число уравнений, связывающих $2+N\Phi$ интенсивных переменных равно $\Phi+N(\Phi-1)+r'$. Число степеней свободы $w=2+N\Phi-\{\Phi+N(\Phi-1)+r'\}$, или

$$w=2+(N-r')-\Phi\geq 0. \tag{107}$$

Это и есть правило фаз Гиббса. Из (107) можно получить максимальное число фаз в системе: $\Phi_{\max}=2+(N-r')$.

Виртуальные превращения в гетерогенной системе, находящейся в равновесии. Рассмотрим в момент времени t два близких состояния равновесия I и II, различающихся между собой значениями термодинамических параметров T, p, n_k^{α}. Так как сродство для этих состояний равно нулю, то и изменение сродства при переходе $\mathrm{I}\to\mathrm{II}$ также равно нулю, $\delta\mathbb{A}_{\rho}^{\alpha}=0$. При использовании соотношений (49) и (103), получим

$$T\delta\left(\frac{\mathrm{A}_\rho^\alpha}{T}\right)=\frac{q_\rho^\alpha}{T}\delta T-\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{k=1}^{N}\nu_k^\alpha\nu_{k,\rho}^\alpha\,\delta p+\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{k=1}^{N}\left(\frac{\partial\mathrm{A}_\rho^\alpha}{\partial n_k^\alpha}\right)_{T,p,n_{s\neq k}^\alpha}\nu_{k,\rho}^\alpha\,\delta n_k^\alpha=$$

$$=\frac{q_\rho^{\varnothing\alpha}}{T}\delta T-\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{k=1}^{N}\nu_k^{\varnothing\alpha}\nu_{k,\rho}^\alpha\,\delta p-RT\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{k=1}^{N}\nu_{k,\rho}^\alpha\,\delta\ln(n_k^\alpha\gamma_k^\alpha)\,. \qquad (108)$$

Здесь δ – возможное изменение(виртуальное или реальное) изменение системы; $q_\rho^\alpha=\sum_{k=1}^{N}h_k^\alpha\nu_{k,\rho}^\alpha$ – теплота ρ-ой реакции в фазе α; $\nu_k^{\varnothing\alpha}=\left(\frac{\partial\mu_k^{\varnothing\alpha}}{\partial p}\right)_T$ – парциальный мольный объем компоненты k; $q_\rho^{\varnothing\alpha}=-T^2\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{k=1}^{N}\nu_{k,\rho}^\alpha\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_k^{\varnothing\alpha}}{T}\right)_p$ – стандартная теплота ρ -ой реакции в фазе α.

Фундаментальное соотношение (108) служит основой для получения дифференциальных уравнений для различных кривых равновесия фаз. Так, например, при смещении системы вдоль линии равновесия $d\,\mathrm{A}_\rho^\alpha=0$ имеем

$$q_\rho^\alpha dT-T\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{k=1}^{N}\nu_k^\alpha\nu_{k,\rho}^\alpha\,dp+T\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{k=1}^{N}\left(\partial\mathrm{A}_\rho^\alpha/\partial n_k^\alpha\right)_{T,p,n_{s\neq k}^\alpha}\nu_{k,\rho}^\alpha\,dn_k^\alpha=0\,. \qquad (109)$$

Если предположить, что равновесные состояния I и II отличаются лишь значениями T и p, то отсюда следует соотношение

$$dp/dT=q_\rho^\alpha/T\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{k=1}^{N}\nu_k^\alpha\nu_{k,\rho}^\alpha\,, \qquad (110)$$

аналогичное классическому уравнению Клаузиуса-Клапейрона, определяющему изменение давления, находящихся в равновесии двух однокомпонентных систем при изменении температуры. Подобным образом, предполагая, что при переходе от I к II изменяются лишь две из $(2+N\Phi)$ независимых интенсивных переменных, можно получить ряд других аналогичных (110) соотношений.

Рассмотрим для этого реакцию равновесного перехода компоненты k из фазы α в фазу β. При смещении вдоль линии равновесия изменение сродства при переходе компоненты k из одной фазы в другую равно нулю. Отсюда

$$q_k^\varnothing dT-T(\nu_k^{\varnothing\beta}-\nu_k^{\varnothing\alpha})dp-RT^2d\ln\left(\frac{x_k^\beta\gamma_k^\beta}{x_k^\alpha\gamma_k^\alpha}\right)=0\,. \qquad (111)$$

Здесь $q_k^\varnothing=(h_k^\alpha-h_k^\beta)$ – скрытая теплота (на моль вещества), соотнесенная с переходом компоненты k из α в β фазу (например, теплота испарения, теплота сублимации и т.п.). Если компонента k единственная компонента в α фазе

($x_k^\alpha = 1,\ \gamma_k^\alpha = 1$), то интегрирование уравнения (111) между двумя состояниями (T_0, p_0, x_{k0}^β) и (T, p, x_k^β) при выборе в качестве начального состояния ($x_{k0}^\beta = 1,\ \gamma_{k0}^\beta = 1$) дает

$$\ln(x_k^\beta \gamma_k^\beta) = \int_{T_0}^{T} \frac{q_k^\varnothing(T,p)}{RT^2} dT - \frac{1}{RT}\int_{p_0}^{p} (\mathrm{v}_k^{\varnothing\beta} - \mathrm{v}_k^{\varnothing\alpha}) d\,p \approx -\frac{q_k^\varnothing}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right). \qquad (112)$$

Здесь приближенное равенство получается в предположении постоянного давления ($p = p_0$) и независимости $q_k^\varnothing$ от T в рассматриваемом интервале температур. Уравнение (112) определяет равновесное распределение вещества между фазой, содержащей только это чистое вещество, и второй фазой, являющейся раствором, т.е. является равновесной кривой сосуществования фаз (твердое тело- раствор, раствор-пар, твердое тело -пар).

В общем случае при переменной температуре и постоянном давлении могут существовать (т.е. являться устойчивыми) только некоторые фазы системы и переход компонентов из метастабильной фазы в другую за счет неравновесного фазового перехода сопровождается выделением (поглощением) тепла.

Полная система уравнений движения многофазной среды. С учетом соотношений (78) и (82) уравнение баланса внутренней энергии гетерогенной системы (28) принимает вид:

$$\rho\frac{d\varepsilon}{dt} + p\nabla\cdot\mathbf{v} = -\nabla\cdot\mathbf{q} + \sum_{\alpha=1}^{\Phi} a^\alpha \mathbf{w}^\alpha\cdot\nabla p + \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{\beta=1}^{\Phi} R^{\alpha\beta}\left[\left|\mathbf{w}^\alpha\right|^2 - \left|\mathbf{w}^\beta\right|^2\right] +$$

$$+\frac{\nabla T}{T}\cdot\sum_{\alpha=1}^{\Phi} K_T^\alpha \mathbf{w}^\alpha + \sum_{\alpha=1}^{\Phi}\left[a^\alpha p\nabla\mathbf{v}^\alpha + \boldsymbol{\pi}^{\alpha(s)}:\nabla\mathbf{v}^\alpha + \overset{\circ}{\boldsymbol{\pi}}{}^{\alpha(a)}\cdot(\nabla\times\mathbf{v}^\alpha - 2\boldsymbol{\omega})\right] + \sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{k=1}^{N}\mathbf{J}_k^\alpha\cdot\mathbf{f}_k^\alpha . \qquad (113)$$

Перепишем это уравнение в другой более привычной форме. Введем для этого энтальпию единицы массы полного многофазного многокомпонентного континуума $H(T, c^\alpha) := \sum_\alpha c^\alpha h^\alpha = \varepsilon + p/\rho$, где

$$h^\alpha = \frac{1}{\rho^\alpha}\sum_k^N n_k^\alpha h_k^\alpha = \frac{1}{\rho^\alpha}\sum_k^N n_k^\alpha (c_{p,k}^\alpha T + h_{k0}^\alpha) = c_p^\alpha T + \sum_k^N \frac{n_k^\alpha}{\rho^\alpha} h_{k0}^\alpha ; \qquad (114)$$

$c_p^\alpha = \sum_k n^\alpha c_{p,k}^\alpha / \rho^\alpha$ - теплоемкость при постоянном давлении единицы массы фазы α; $h_k^\alpha = c_{p,k}^\alpha T + h_{k0}^\alpha$ – парциальная энтальпия компоненты k в фазе α; $c_{p,k}^\alpha$ –

парциальная изобарная теплоемкость на одну частицу компоненты k: h_{k0}^{α} - парциальная энтальпия компоненты k при нулевой температуре (которую часто называют стандартной теплотой образования частиц сорта k).

Тогда с учетом преобразования $\rho d\varepsilon/dt + p\nabla\cdot\mathbf{v} = \rho dH/dt - dp/dt$, являющегося следствием уравнения непрерывности (14), уравнения (7) и соотношения

$$\rho\frac{dH}{dt} = \sum_{\alpha=1}^{\Phi}\rho^{\alpha}c_p^{\alpha}\frac{dT}{dt} - \sum_{\alpha=1}^{\Phi}h^{\alpha}\nabla\cdot\mathbf{J}^{\alpha} + \sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{k}^{N}h_{k0}^{\alpha}\rho^{\alpha}\frac{d}{dt}\left(\frac{n_k^{\alpha}}{\rho^{\alpha}}\right) + \sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{\rho}^{r'}h^{\alpha}\nu_{\rho}^{\alpha}\xi_{\rho} =$$

$$= \rho c_p\frac{dT}{dt} - \nabla\cdot\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\left((h^{\alpha}\mathbf{J}^{\alpha}) + \sum_{k}^{N}h_{k0}^{\alpha}\mathbf{J}_k^{\alpha}\right) + \sum_{\alpha=1}^{\Phi}\mathbf{J}^{\alpha}\cdot\nabla h^{\alpha} + \sum_{\rho=1}^{r}Q_{\rho}\xi_{\rho}, \qquad (115)$$

уравнение (113) принимает вид:

$$\rho c_p\frac{dT}{dt} = \frac{dp}{dt} - \nabla\cdot\left\{\mathbf{q}(\mathbf{x},t) - \sum_{\beta=1}^{\Phi}h^{\beta}\mathbf{J}^{\beta} - \sum_{\beta=1}^{\Phi}\sum_{k=1}^{N}h_k^{\beta}\mathbf{J}_k^{\alpha}\right\} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{\beta=1}^{\Phi}R^{\alpha\beta}\left(\left|\mathbf{w}^{\alpha}\right|^2 - \left|\mathbf{w}^{\beta}\right|^2\right) +$$

$$+\sum_{\alpha-1}^{\Phi}\mathbf{w}^{\alpha}\cdot\left(a^{\alpha}\nabla p + K_T^{\alpha}\frac{\nabla T}{T}\right) + \sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{k=1}^{N}\mathbf{J}_k^{\alpha}\cdot\mathbf{f}_k^{\alpha} +$$

$$+\sum_{\alpha=1}^{\Phi}\left[a^{\alpha}p\nabla\mathbf{v}^{\alpha} + \boldsymbol{\pi}^{\alpha(s)}:\nabla\mathbf{v}^{\alpha} + \overset{\circ}{\boldsymbol{\pi}}{}^{\alpha(a)}\cdot(\nabla\times\mathbf{v}^{\alpha} - 2\boldsymbol{\omega})\right] - \nabla T\cdot\sum_{\alpha=1}^{\Phi}c_p^{\alpha}\mathbf{J}^{\alpha} - \sum_{\rho=1}^{r}Q_{\rho}\xi_{\rho}. \qquad (116)$$

Здесь

$$Q_{\rho} := \sum_{\alpha=1}^{\Phi}\left(h^{\alpha}\nu_{\rho}^{\alpha} + \left[\sum_{k}^{N}h_{k0}^{\alpha}\nu_{k,\rho}^{\alpha} - \sum_{k}^{N}h_{k0}^{\alpha}\frac{n_k^{\alpha}}{\rho^{\alpha}}\nu_{\rho}^{\alpha}\right]\right) =$$

$$= T\sum_{\alpha=1}^{\Phi}c_p^{\alpha}\nu_{\rho}^{\alpha} + \sum_{\alpha}^{\Phi}\sum_{k}^{N}h_{k0}^{\alpha}\nu_{k,\rho}^{\alpha} = T\sum_{\alpha=1}^{\Phi}c_p^{\alpha}\nu_{\rho}^{\alpha} + Q_{\rho 0} \qquad (117)$$

- теплота химических реакций в системе в целом при давлении $T(\mathbf{x},t)$ и давлении $p(\mathbf{x},t)$, равная разности между суммами произведений парциальных энтальпий продуктов реакции h^{α} на соответствующие стехиометрические коэффициенты. При этом величина $Q_{\rho 0} := \sum_{\alpha}^{\Phi}\sum_{k}^{N}h_{k0}^{\alpha}\nu_{k,\rho}^{\alpha}$ $q_{\rho}^{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{\Phi}\sum_{k=1}^{N}\nu_{k,\rho}^{\alpha}h_k^{\alpha}$ интерпретируется как теплота химических реакций при абсолютном нуле температуры. Предпоследнее слагаемое в правой части уравнения (116) представляющее собой эффект так называемых “диффундирующих теплоемкостей равновесия”, часто может быть

опущено, поскольку в большинстве практических случаев удельные изобарные теплоемкости отдельных фаз могут считаться весьма близкими. Уравнение (116) применимо к нестационарному состоянию в гетерогенных многокомпонентных смесях в состоянии химического равновесия.

Если в области движения гетерогенной смеси существуют поверхности разрыва параметров состояния, то решения системы уравнений, описывающих эволюцию среды в тех областях, где движение непрерывно, должны сопрягаться при помощи соотношений на поверхности разрыва. Эти соотношения на поверхности разрыва Σ с перпендикулярным к ней вектором $\mathbf{n}$ в покоющейся системе координат можно получить, используя интегральную форму уравнений (5), (17), (18),(40) и (54).

Итак, полная система уравнений, соответствующая взаимопроникающему движению Φ многокомпонентных фаз, включает следующие основные уравнения: уравнение сохранения массы α фазы (5); уравнение баланса молярной концентрации k компоненты в α фазе (8); уравнение движения α фазы (82): уравнение баланса внутреннего момента количества движения (54): уравнение энергии системы (116); уравнение состояния (31). Эти $(\Phi+\Phi N+3)$ уравнений для гидродинамических переменных $p, T, \rho^{\alpha}, n^{\alpha}, \mathbf{v}^{\alpha}, \boldsymbol{\omega}$ совместно с феноменологическими замыкающими соотношениями (в которых коэффициенты переноса определяются экспериментально) Стефана-Максвелла для диффузионных потоков $\mathbf{J}_k^{\alpha}$ (55), полного потока тепла для $\mathbf{J}_q$ (51), обобщенных соотношений Стефана-Максвелла (80) для потоков $\mathbf{J}^{\alpha}$,тензора вязкости $\boldsymbol{\pi}^{\alpha}$ для фаз-сред (53), скоростей химических реакций в гетерогенной среде (101), а также соотношениями (32) для определения объемного содержания фаз a^{α}, для теплоты реакций (108) и (117), дополненные соответствующими начальными и граничными условиями, образуют замкнутую систему уравнений, пригодную для описания движения химически активной многофазной многокомпонентной смеси с учетом микровращений (псевдотурбулентности) в каждой фазе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целью статьи является конструирование модели многофазной многокомпонентной химически активной сплошной среды, в рамках которой возможно комплексное моделирование газожидкостных оболочек спутников планет–гигантов Солнечной системы. Это относится в первую очередь к подповерхностному океану Энцелада, представляющего собой уникальный объект для изучения, поскольку он находится под толстым слоем льда и проявляет активную гидротер-

мальную деятельность. Рассмотренная в работе модель космической газожидкостной среды допускает интегрирование в единое целое отдельных теоретических моделей океана, учитывающее многообразие, взаимовлияние и сложность происходящих в нем многочисленных физико-химических и динамических явлений и процессов. К числу первоначальных проблем, которые предполагается рассмотреть в рамках предложенной модели в будущих публикациях относятся, в частности, следующие исследования: изучение проницаемости пористых структур силикатного ядра, моделирование взаимодействия океан-дно, моделирование слоистой структуры океана, препятствующей быстрому перемешиванию слоев, моделирование солености океана и конвективных процессов из-за разной солености слоев, моделирование переноса тепла пористыми недрами и циркуляции воды в недрах; изучение температурной стратификации и анализ распределения тепла в океане, разработка модели ледяных гейзеров, термодинамическое моделирование геохимии океана.

Работа была поддержана текущим финансированием Института прикладной математики им. М. В. Келдыша Российской академии наук. Дополнительные гранты на выполнение этого исследования не были получены.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Гидродинамика межфазных поверхностей: Сб. статей 1979 - 1981 гг. Пер. с англ.1984.210 с.

Гиршфельдер Д., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 930 с.

Дамбек Т., Постберг Ф., Тоби Г. Подо льдом Энцелада // В мире науки. 2016. С. 44-51 https://spkurdyumov.ru/magazine/podo-ldom-encelada/ (см. сайт С.П. Курдюмова)

Де Донде Т., Ван Риссельберг П. Термодинамическая теория сродства. Книга принципов // М. Ижевск. 2002. 134 с.

Колесниченко А.В., Тирский Г.А. Соотношения Стефана-Максвелла и поток тепла для неидеальных многокомпонентных сплошных сред // Численные методы механики сплошной среды. Новосибирск: Изд-во ВЦ СО АН СССР. 1976. Т. 7. № 4. С. 106-121.

Колесниченко А.В. К макроскопической теории процессов диффузионного переноса в газах / Препринт ИПМ РАН, 1994. №42. 39 с.

Колесниченко А.В., Маров М.Я. Турбулентность многокомпонентных сред. -М.: Наука. 1998. 456 с.

Колесниченко А.В. Максимов В.М. Обобщенный закон фильтрации Дарси, как следствие соотношений Стефана-Максвелла для гетерогенной среды // Математическое моделирование. 2001. том 13. №1. С.3-25.

Колесниченко А.В., Маров М.Я. Турбулентность и самоорганизация. Проблема моделирования природных и космических сред. М. БИНОМ. Лаборатория знаний, 2020. 632 с.

Колесниченко А.В. Континуальные модели природных и космических сред. Проблемы термодинамического конструирования. М.: ЛЕНАНД. 2017. 400 с.

Мюнстер А. Химическая термодинамика. М.:Едиториал УРСС. 2002. 296 с.

Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. Ч.1,2 М.: Наука. 987. 462 с.

Николаевский В.Н. Механика пористых и трещиноватых сред. М.: Недра, 1984, 232с.

Оно С, Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, 292 с.

Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002, 461 с.

Седов Л.И. Механика сплошной среды. Т. 1. //М.: Наука, 1973. 536 с.

Седов Л. И. Изобретение физических моделей / Выступление перед участниками Конгресса по механике в Канаде 17 мая 1971 г. / В кн. Размышления о науке и об ученых. М.: Наука, 1980. С. 119— 123.

Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. - М.: Химия, 1982. 319 с.

Běhounková M., Tobie G., Choblet G., Čadek O. Impact of tidal heating on the onset of convection in Enceladus's ice shell // Icarus. 2013. V.226. P. 898–904. doi:10.1016/j.icarus.2013.06.033

Cael B., Ferrari R. The ocean's saltiness and its overturning // Geophys. Res. 2017. Lett. 44, P.1886–1891. doi.org/10.1002/2016GL072223.

Czechowski L., Leliwa-Kopystynski J. Solid state convection in the icy satellites: discussion of its possibility//Advances in Space Research. 2002. V. 29. № 5. P.751-756. doi:10.1016/S0273-1177(02)00005-4.

Chapman S., Cowling T. G. The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases // Cambridge. 1939. (Имеется перевод 2-го издания: Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М.: ИЛ, I960.)

Cullum J., Stevens D. P., Joshi M. M. Importance of ocean salinity for climate and habitability // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2016. V.113. P. 4278-4283. doi: 10.1073/pnas.1522034113.

Curtiss C.F. Symmetric gaseous diffusion coefficients // J. Chem.Phys., 1968, V.49. №7. P. 2917-2919. doi/10.1063/1.1670528

Gyarmati I. Non-Equilibrium Thermodynamics. Field Theory and Variational Principles. Springer-Verlag -Berlin-Heidelberg-New York. 1970. (Имеется перевод: Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. М.: Изд. Мир. 1974. 304 с.).

Glein C. R., Waite J. H. The carbonate geochemistry of Enceladus' ocean. Geophys // Res. Lett. 2020. V. 47. e2019GL085885 . doi:10.1029/2019GL085885

Glein C. R., Baross J. A., Waite Jr. J. H.. The pH of Enceladus' ocean // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2015. V. 162. P. 202-219. doi.org/10.1016/j.gca.2015.04.017

De Groot S. R., Mazur P. Non-equilibrium Thermodynamics // Amsterdam, 1962. (Имеется перевод: де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика // М: Изд-во «Мир». 1964.)

Hansen C. J., Esposito L., Stewart A. I. F., Colwell J., Hendrix A., Pryor W., Shemansky D., West R. Enceladus' water vapor plume // Science .2006. V. 311. P.1422-1425. doi: 10.1126/science.1121254.

Howett C. J. A., Spencer J. R., Pearl J., Segura M. High heat flow from Enceladus' south polar region measured using 10–600 cm–1Cassini/CIRS data // J. Geophys. Res. Atmos. 2011.116, doi10.1029/2010JE003718.

Mason E.A. The Onsager reciprocal relations. -Experimental evidence. - In: Foundations of continuum thermodynamics // London and Basingstoke: Mac-Milan. 1974.

Meixner J., Reik H. G. Thermodynamik der irreversiblen Prozesse // Handbuch der Physik, Bd. 3, TI. 2, Berlin −Gottingen − Heidelberg, 1959. P. 413.

Postberg F., Khawaja N., Abel B., Choblet G., Glein C. R., Gudipati M. S., Henderson B. L., Hsu H.-W., Kempf S., Klenner F., Moragas-Klostermeyer G., Magee B., Nölle L., Perry M., Reviol R., Schmidt J., Srama R., Stolz F., Tobie G., Trieloff M., Waite J. H., Macromolecular organic compounds from the depths of Enceladus // Nature.2018. V. 558. P. 564–568. doi:10.1038/s41586-018-0246-4.

Muckenfuss C. Stefan-Maxwell relations for multicomponent diffusion and the Chapmen-Enskog solution of the Boltzmann eguations // J. Chem.Phys. 1973. V. 59. № 4. P. 747–1752 doi/abs/10.1063/1.1680259.

Prigogine I., Defay R. Thermodynamique Chimique. Liege. 1950. (Имеется перевод: Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск. 1966.)

Rekier J., Trinh A., Triana S. A., Dehant V., Internal energy dissipation in Enceladus's subsurface ocean from tides and libration and the role of inertial waves // J. Geophys. Res. 2019. V. 124. P. 2198–22123. doi:10.1029/2019JE005988.

Roberts J. H., Nimmo F.. Tidal heating and the long-term stability of a subsurface ocean on Enceladus // Icarus./ 2008. V. 194. P.675-689. doi.org/10.1016/j.icarus.2007.11.010 .

Travis B. J., Schubert G., Keeping Enceladus warm // Icarus 2015. V. 250. P. 32–42. doi:10.1016/j.icarus.2014.11.017

Waite J. H., Glein C. R., Perryman R. S., Teolis B. D., Magee B. A., Miller G., Grimes J., Perry M. E., Miller K. E., Bouquet A., Lunine J. I., Brockwell T., Bolton S. J. Cassini finds molecular hydrogen in the Enceladus plume: Evidence for hydrothermal processes // Science. 2017. V. 356. P. 155–159. doi: 10.1126/science.aan8451

Wunsch K., Ferrari R, Vertical mixing, energy, and the general circulation of the oceans // Ann. Rev. Fluid Mech. 2004. V. 36. P. 281-314**.** doi: 10.1146/annurev.fluid.36.050802.122121

Zeng Y., Jansen M. F., Ocean circulation on Enceladus with a high- versus low-salinity ocean // Planet. Sci. J. 2021. V. 2. P. 151. doi:10.3847/PSJ/ac1114.

Zeng Y., Jansen., M. F.. The effect of salinity on ocean circulation and ice-ocean interaction on Enceladus // arXiv:2306.08603v2 [astro-ph.EP] 21 Oct 2023.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 3
1. Законы сохранения для многоскоростных континуумов с внутренним угловым моментом и химическими реакциями 9
2. Производство энтропии и линейные конститутивные соотношения 19
3. Конститутивные соотношения для процессов тепло- и массопереноса 26
4. Вывод обобщенных соотношений Стефана-Максвелла для гетерогенных сред 31
5. Фазовые равновесия и фазовые превращения 38
Заключение 44
Список литературы 45