М. А. Гринфельд, О двух типах гетерогенных фазовых равновесий,
Докл. АН СССР, 1981, том 258, номер 3, 567–569

https://www.mathnet.ru/dan44475

УДК 550.33–536.7 ГЕОФИЗИКА

М.А. ГРИНФЕЛЬД

О ДВУХ ТИПАХ ГЕТЕРОГЕННЫХ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

(Представлено академиком В.А. Магницким 15 X 1980)

С помощью принципа Гиббса изучаются условия гетерогенного равновесия фаз. Применение принципа Гиббса в каждом конкретном случае требует дополнительных сведений о характере возможных состояний системы и структуре выражения энергии для этих состояний.

Целесообразно различать два типа систем, каждая из которых состоит из двух идеальных фаз, разделенных граничной поверхностью. В первом случае это две твердые упругие фазы; при этом поле перемещений, отсчитываемое от некоторой начальной однофазной конфигурации, предполагается непрерывным на фазовой границе. Такие фазовые равновесия и соответствующие им фазовые переходы мы называем когерентными; в этом случае сплошность системы сохраняется. Системы второго типа состоят из твердой упругой фазы и жидкого расплава или из двух жидких (газообразных) фаз или даже из двух твердых фаз: существенно, однако, что в системах второго типа условие непрерывности перемещений на фазовой границе снимается и заменяется более слабым требованием отсутствия пустот между фазами.

Во втором случае мы говорим, что имеет место фазовый переход с проскальзыванием. Введение таких переходов связано с фундаментальным свойством жидкой фазы свободно скользить относительно границы. При анализе когерентного фазового перехода удобно пользоваться лагранжевым описанием и относить все величины к начальной конфигурации ([1]), но можно и иногда полезно пользоваться эйлеровым. При анализе фазовых переходов с проскальзыванием необходимо пользоваться эйлеровым описанием и совершенно иной по сравнению с ([1]) техникой варьирования. С точки зрения вариационного исчисления полученные условия равновесия на фазовой границе можно трактовать как необходимые условия Вейерштрасса–Эрдмана для ломаной экстремали.

1. Согласно принципу Гиббса ([2]) изолированная от внешних воздействий термодинамическая система будет находиться в состоянии равновесия, если этому состоянию соответствует стационарная точка полной энергии

$$(1)\qquad E = \int_{\Omega}{}' d\Omega \rho e$$

на множестве "допустимых" состояний с фиксированной полной энтропией

$$(2)\qquad S = \int_{\Omega}{}' d\Omega \rho \eta .$$

Здесь Ω – область системы отсчета, занимаемая термодинамической системой (координаты системы отсчета – эйлеровы переменные – обозначаются через z^i, $i = 1, 2, 3$); $\rho(z)$ – плотность фазы, e и η – удельная внутренняя энергия и энтропия фазы на единицу массы. Символ $\int'$ понимается в смысле суммы интегралов по подобластям, занимаемым каждой фазой.

По правилу вариационного исчисления нахождение стационарной точки функционала (1) при дополнительном ограничении (2) сводится к нахождению стационарной точки функционала

$$(3)\qquad J = \int_{\Omega}{}' d\Omega \rho e + \Lambda \int_{\Omega}{}' d\Omega \rho \eta$$

без каких-либо дополнительных условий. Здесь Λ – неопределенный множитель Лагранжа.

Применим принцип Гиббса к изучению условий гетерогенного равновесия простых упругих фаз. Простое упругое тело охватывает в качестве частных случаев жидкие и газообразные вещества и описывается следующим соотношением для плотности внутренней энергии:

(4) $e = e(\nabla_i u_j, \eta)$.

В соотношении (4) u_j – компоненты вектора перемещения по базису системы отсчета. Символ ∇_i обозначает ковариантное дифференцирование на базе метрического тензора системы отсчета g_{ij}, g^{ij} (с помощью этого же тензора определяются операции поднятия и опускания индексов).

Для простых упругих тел справедливы следующие термодинамические соотношения:

(5) $$P^{ji}(\nabla_m u_n, \eta) = \rho \frac{\partial e}{\partial \nabla_j u_k} (\delta^i_k - \nabla^i u_k),$$

(6) $$\theta(\nabla_m u_n, \eta) = \frac{\partial e}{\partial \eta}.$$

Здесь P^{ji} – тензор напряжений Коши в базисе системы отсчета, θ – абсолютная температура. В случае моделей, для которых внутренняя энергия e зависит от градиентов перемещений через тензор конечных деформаций (например, для изотропных упругих тел), соотношение (5) переходит в известную формулу Мурнагана ([3]).

Исследование фазовых переходов с проскальзыванием вынуждает включить в множество "допустимых" конфигураций состояния с полем перемещений, терпящим разрыв на фазовой границе. В результате при исследовании таких переходов приходится использовать технику варьирования, отличную от использованной в ([1]) при исследовании когерентных переходов. Для получения однопараметрического семейства "возможных" состояний, близких к рассматриваемому, будем перемещать частицы фаз из опорного состояния вдоль траекторий динамической системы

$$\frac{dz^i}{d\tau} = f^i(z).$$

Здесь τ – параметр варьирования, а f^i – кусочно-гладкое векторное поле, причем каждая фаза в опорном состоянии находится внутри своего гладкого куска. В область гладкости каждого куска произвольным способом (но с соблюдением условий гладкости) продолжаются поля u^i, η соответствующей фазы. Различные гладкие куски функций f^i, u^i, η в общих для них областях определения (включающих фазовые границы), вообще говоря, не совпадают. На границе Γ области Ω "допустимые" поля f^i удовлетворяют граничным условиям (ради простоты, предполагаем, что вещество содержится в неподвижном сосуде с границей Γ):

а) $f^i|_\Gamma = 0$ на границе жесткого контакта упругой фазы,

б) $f^i|_\Gamma \nu_i = 0$ на границе жидкости (здесь ν_i – компоненты единичной нормали к границе Γ).

В остальных отношениях поля f^i произвольны. Одновременно с варьированием положения частиц и поля энтропии варьируется также положение границы Σ с тем, чтобы полная масса замкнутой системы не менялась. Выбор полей f^i однозначно определяет закон движения фазовой границы при варьировании по формуле

(7) $C[\rho]^+_- = [\rho f^i]^+_- N_i$,

где C – скорость фазовой границы (при изменении параметра τ), а N_i – поле единичной нормали к ней.

Используя (3), (5) и принцип Гиббса, заключаем, что в окрестности состояния равновесия при любом выборе "допустимого" поля скоростей f^i и вариации энтропии должно выполняться соотношение

$$(8)\quad \left.\frac{dJ(\tau)}{d\tau}\right|_{\tau=0} = \int\limits_{\Omega}{}' d\Omega\left\{\rho\left(\frac{\partial e}{\partial\eta}+\Lambda\right)\frac{D\eta}{D\tau} - f_i\nabla_j P^{ji}\right\} +$$

$$+\int\limits_{\Sigma} d\Sigma\left\{C[\rho(e+\Lambda\eta)]_-^+ + [P^{ji}f_i]_-^+N_j - [\rho(e+\Lambda\eta)f_i]_-^+N^i\right\} = 0.$$

Используя соотношения (6) – (8) и имеющийся произвол в выборе вариаций, приходим к следующим условиям равновесия вне фазовой границы:

$$(9)\quad \frac{\partial e}{\partial\eta} = \theta = -\Lambda = \mathrm{const},\quad \nabla_j P^{ji} = 0.$$

Кроме того, при фазовом переходе с проскальзыванием на границе должны выполняться следующие шесть условий равновесия:

$$(10)\quad P^{ji}_+N_j = P^{ji}_-N_j = \frac{[e-\theta\eta]_-^+}{[\rho^{-1}]_-^+}N^i.$$

2. При когерентном фазовом переходе "допустимые" скорости частиц f^i и поверхности C должны удовлетворять следующим граничным условиям совместности:

$$(11)\quad [f^j a^i_{\cdot j}]_-^+ = CN^j[a^i_{\cdot j}]_-^+.$$

Здесь $a^i_{\cdot j}$ обозначена матрица $\delta^i_j - \nabla_j u^i$.

Используя соотношения (8), (11), можно найти, что при когерентном фазовом переходе помимо условий равновесия (9) на фазовой границе должны выполняться следующие условия равновесия:

$$(12)\quad [P^{ji}]_-^+N_j = 0,$$

$$(13)\quad [\rho\chi^{ji}b_{i\cdot}^{\cdot k}]_-^+N_jN_k = 0.$$

В соотношении (13) $b^{i\cdot}_{\cdot j}$ – матрица, обратная $a^{i\cdot}_{\cdot j}$, а χ^{ji} – тензор химического потенциала Боуэна – Вайзе ([4]), который в наших обозначениях определяется соотношением

$$(14)\quad \chi^{ji} = (e-\theta\eta)g^{ji} - \frac{1}{\rho}P^{ji}.$$

Нетрудно заметить, что условия равновесия при когерентном фазовом переходе (12), (13), вообще говоря, существенно отличаются от граничных условий при фазовом переходе с проскальзыванием (10).

Граничное условие при когерентном фазовом переходе в лагранжевых переменных (16) работы ([1]) можно записать в виде (при записи соотношений (15), (16) используются обозначения работы ([1]))

$$(15)\quad [\mu^{ij}]_-^+ n_i n_j = 0,$$

если ввести отличный от (14) тензор химического потенциала μ^{ij} по формуле

$$(16)\quad \mu^{ij} = (e-\theta\eta)x^{ij} - \frac{1}{m}p^{jk}(\delta^i_k + u_{k|}^{\cdot\, i}).$$

Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта
Академии наук СССР, Москва

Поступило
23 X 1980

ЛИТЕРАТУРА

[1] *М.А. Гринфельд*, ДАН, т. 251, № 4, 824 (1980). [2] *Дж. В. Гиббс*, Термодинамические работы, Техтеориздат, 1950. [3] *С.К. Годунов*, Элементы механики сплошной среды, "Наука", 1978. [4] *R.M. Bowen*, Theory of Mixtures, v. 3, 1976.