Riv. Mat. Univ. Parma (4) **16** (1990), 63-71

G. CAPRIZ (*)

Alcune osservazioni sulla termomeccanica delle miscele binarie (**)

Dedicato con riconoscenza ed affetto
a TRISTANO MANACORDA nel suo 70° compleanno

1 - Introduzione

Si tratta di alcune annotazioni in margine alla teoria termomeccanica delle miscele binarie. Le annotazioni sono state suggerite principalmente dalla lettura di lavori nei quali una speciale miscela binaria è utilizzata come modello per l'elio superfluido, ma non sono collocate strettamente in quel contesto.

2 - Le equazioni di bilancio per una miscela binaria

Le equazioni sono riprese tal quali dalla quinta lezione del volume di Truesdell [4] salvo alcuni adattamenti minori di notazione e la restrizione al caso di temperatura comune dei componenti:

(1) massa

$$\frac{\partial\rho_s}{\partial\tau} + \mathrm{div}(\rho_s v_s) = \rho\alpha$$
$$(2.1)\qquad \frac{\partial\rho_n}{\partial\tau} + \mathrm{div}(\rho_n v_n) = -\rho\alpha\,;$$

(*) Indirizzo: TECSIEL S.p.a., via S. Maria 19, I-56100 Pisa.
(**) Ricevuto: 3-II-1990.

(2) quantità di moto

$$\rho_s \dot{v}_s = \rho_s b_s + \operatorname{div} T_s + \rho m - \rho\alpha v_s$$
$$(2.2) \qquad \rho_n \dot{v}_n = \rho_n b_n + \operatorname{div} T_n - \rho m + \rho\alpha v_n\,;$$

(3) momento della quantità di moto

$$(2.3) \qquad T_s + T_n \in \mathrm{Sym}\,;$$

(4) energia

$$\rho_s \dot{\varepsilon}_s = T_s \cdot \operatorname{grad} v_s + \operatorname{div} h_s + \rho_s \lambda_s - \rho\alpha(\varepsilon_s - \tfrac{1}{2} v_s^2) - \rho m\, v_s + \rho\chi$$
$$(2.4) \qquad \rho_n \dot{\varepsilon}_n = T_n \cdot \operatorname{grad} v_n + \operatorname{div} h_n + \rho_n \lambda_n + \rho\alpha(\varepsilon_n - \tfrac{1}{2} v_n^2) + \rho m\, v_n - \rho\chi\,;$$

(5) entropia

$$(2.5) \qquad \overset{+}{\eta}_s + \overset{+}{\eta}_n \geqslant 0 \qquad \text{con}$$

$$\rho \overset{+}{\eta}_s = \rho\alpha\eta_s + \rho_s \dot{\eta}_s - \operatorname{div}(\theta^{-1} h_s) - \theta^{-1} \rho_s \lambda$$
$$(2.6) \qquad \rho \overset{+}{\eta}_n = -\,\rho\alpha\eta_n + \rho_n \dot{\eta}_n - \operatorname{div}(\theta^{-1} h_n) - \theta^{-1} \rho_n \lambda\,.$$

Per alcuni scopi, in particolare per quelli del presente lavoro, conviene disporre di equazioni equivalenti alle (2.1)-(2.6), ma dove appaiono, piuttosto che quantità peculiari, quelle medie e di scostamento, così definite:

(1) densità

$$\rho = \rho_s + \rho_n$$
$$(2.7) \qquad \rho_s = \rho\nu \qquad \rho_n = \rho(1-\nu) \qquad (0 \leqslant \nu \leqslant 1)\,;$$

(2) velocità

$$v = \nu v_s + (1-\nu)\, v_n$$
$$(2.8) \qquad w = v_n - v_s\,;$$

(3) sforzi

$$T = T_n + T_s - \rho\nu(1-\nu)(w \otimes w)$$
$$(2.9) \qquad S = \nu T_n - (1-\nu)\, T_s\,;$$

(4) forze

$$b = \nu b_s + (1-\nu)\, b_n \qquad c = b_n - b_s\,; \tag{2.10}$$

(5) energia e flusso di calore

$$\begin{aligned} &\varepsilon = \nu\varepsilon_s + (1-\nu)\,\varepsilon_n + \tfrac{1}{2}\nu(1-\nu)\,w^2 \qquad \zeta = \varepsilon_s - \varepsilon_n \\ &h = h_n + h_s + S^T w + \rho\nu(1-\nu)(\zeta + \tfrac{1}{2}(1-2\nu)\,w^2)\,w\,; \end{aligned} \tag{2.11}$$

(6) entropia e flusso di entropia

$$\begin{aligned} &\eta = \nu\eta_s + (1-\nu)\,\eta_n \\ &k = \theta^{-1}[h_s + h_n - \rho\nu(1-\nu)(\eta_s - \eta_n)\,\theta w]\,. \end{aligned} \tag{2.12}$$

Si indica, nel seguito, come è tradizionale, con un punto sovrapposto la derivazione temporale seguendo il centro di gravità dell'elemento di miscela

$$\dot{\psi} = \frac{\partial\psi}{\partial\tau} + (\operatorname{grad}\psi)\,v$$

e si fa uso della identità cinematica

$$(\nu\psi_s + (1-\nu)\,\psi)^{\bullet} = \nu\dot{\psi}_s + (1-\nu)\,\dot{\psi}_n + \frac{1}{\rho}\operatorname{div}[\rho\nu(1-\nu)(\psi_s - \psi_n)\,w] + \alpha(\psi_s - \psi_n)\,.$$

Le equazioni in questione sono

$$\begin{aligned} &\dot{\rho} + \rho \operatorname{div} v = 0 \qquad \rho\dot{\nu} - \operatorname{div}[\rho\nu(1-\nu)\,w] = \alpha\rho \qquad \rho\dot{v} = \rho b + \operatorname{div} T \\ &\rho[\nu(1-\nu)\,w]^{\bullet} + \rho\nu(1-\nu)(\operatorname{grad} v)\,w \\ &= \rho\nu(1-\nu)\,c + \rho\alpha v - \rho m - T(\operatorname{grad}\nu) + \operatorname{div}[S + \rho\nu(1-\nu)(1-2\nu)\,w \otimes w] \\ &T \in \mathrm{Sym} \qquad \rho\dot{\varepsilon} = T \cdot \operatorname{grad} v + \operatorname{div} h + \rho\lambda \qquad \rho\dot{\eta} - \operatorname{div} k - \rho\lambda\theta^{-1} \geqslant 0\,. \end{aligned} \tag{2.13}$$

Andrebbe aggiunta una equazione per ζ; non la si scrive qui, perché in questo lavoro non serve; d'altra parte non si pone nel seguito alcuna condizione su $\varkappa$.

Conviene invece disporre anche di una versione alternativa della $(2.13)_4$

$$(2.14)\qquad \rho\nu(1-\nu)\,\dot{w} + \rho\nu(1-\nu)[\operatorname{grad}(v-(1-2\nu)\,w)]\,w$$
$$= \rho\nu(1-\nu)\,c + \rho\alpha(v-(1-2\nu)\,w) - \rho m - T(\operatorname{grad}\nu) + \operatorname{div} S\,.$$

Si noti che flusso di calore e flusso di entropia sono legati dalla relazione

$$(2.15)\qquad k = \theta^{-1}[h - S^T w - \rho\nu(1-\nu)(\zeta + \tfrac{1}{2}(1-2\nu)\,w^2 + \theta(\eta_s - \eta_n))\,w]$$

che differisce dalla tradizionale $k = \theta^{-1} h$ per termini proporzionali alla potenza interstiziale e precisamente

$$-\,\theta^{-1}(S + \tfrac{1}{2}\rho\nu(1-\nu)(1-2\nu)\,w\otimes w)^T w$$

nonché per la quantità di origine termica

$$-\,\rho\nu(1-\nu)(\eta_s - \eta_n + \theta^{-1}\zeta)\,w\,.$$

È ben noto che alcuni autori (si veda, ad es., $[2]_2$) preferiscono lasciare indeterminati $\eta_s - \eta_n$, ζ ed S ed assegnare separatamente k ed h; va notato però che, in ogni caso, va rispettato il vincolo

$$(k - \theta^{-1} h)\times w = \theta^{-1} w \times (S^T w)\,.$$

Le (2.13) consentono un confronto con le equazioni di bilancio per continui con microstruttura; si mettono così in luce una parziale somiglianza ma anche differenze essenziali (ad esempio, la presenza di una seconda equazione di bilancio di massa).

3 - Teorema dell'energia cinetica

Dalle (2.2) si può dedurre un teorema dell'energia cinetica per il fluido contenuto in un dominio fisso $\mathscr{B}$

$$(3.1)\qquad \frac{\partial}{\partial\tau}\int_{\mathscr{B}} \tfrac{1}{2}(\rho_s v_s^2 + \rho_n v_n^2) + \int_{\partial\mathscr{B}} (\tfrac{1}{2}\rho_s v_s^2 v_s + \tfrac{1}{2}\rho_n v_n^2 v_n)\cdot \boldsymbol{n} + \int_{\mathscr{B}} \tfrac{1}{2}\rho\alpha(v_n^2 - v_s^2)$$
$$= \int_{\mathscr{B}} (\rho_n b_n\cdot v_n + \rho_s b_s\cdot v_s) + \int_{\partial\mathscr{B}} (v_s\cdot T_s n + v_n\cdot T_n n)$$
$$-\int_{\mathscr{B}} (T_s\cdot\operatorname{grad} v_s + T_n\cdot\operatorname{grad} v_n) + \int_{\mathscr{B}} [\rho\alpha(v_n^2 - v_s^2) - \rho m\cdot(v_n - v_s)]\,.$$

È interessante osservare che, se fosse

$$m = \tfrac{1}{2}\alpha(v_n + v_s) = \tfrac{1}{2}\alpha(2v - (1 - 2\nu)\,w) \tag{3.2}$$

se cioè m corrispondesse al contributo dovuto a creazione di massa con la velocità media (non pesata) dei componenti, allora l'ultimo termine in entrambi i membri della (3.1) verrebbe eliso. Se vale la (3.2), la creazione di massa e di quantità di moto è ininfluente sul bilancio energetico meccanico, in quanto la variazione corrispondente di energia cinetica è esattamente compensata dalla potenza fornita.

In generale, la scelta di m è un fatto costitutivo. I. Müller ([2]$_1$ (p. 12) e [2]$_2$ (Sez. 3.2.2.4)) propone di prendere per m la somma di una quantità del tipo αq (dove q è una velocità opportuna) più un termine obiettivo. Tenuto conto della osservazione fatta sopra, viene naturale di scegliere

$$m = \tfrac{1}{2}\alpha(v_n + v_s) + \bar{m} \tag{3.3}$$

con $\bar{m}$ vettore obiettivo, e noi qui seguiremo questa proposta, che ha, del resto, vari precedenti. Ad esempio, quando la teoria delle miscele binarie è usata come modello dell'elio superfluido, si suggerisce spesso la scelta (vedi [2]$_2$, p. 225; [3], formula (1.17) e la discussione a p. 194)

$$m = \alpha v_s \tag{3.4}$$

scelta che corrisponde ad assumere $\bar{m} = -1/2\rho\alpha w$. Altri autori (vedi ad. es. [1], formula (3.18)) suggeriscono, in quel contesto, espressioni più complesse, ma sempre allineate con (3.3).

Il vantaggio della (3.4) è di far scomparire dal membro destro della (2.2)$_1$ i termini diretto ed indiretto di creazione di quantità di moto. Basta allora accettare una relazione costitutiva appropriata per T_s per assicurare al componente s ampie classi di moti irrotazionali.

Va peraltro notato che quando, con un vincolo adatto, si riesca a bloccare il moto del componente n, nei processi stazionari compatibili con il vincolo, α è necessariamente nulla. In questa speciale sottoclasse di processi anche la scelta (3.3) con $\bar{m} \equiv 0$ ha le conseguenze osservate per la scelta (3.4).

Una scelta alternativa per m, che purtroppo non rientra nella classe (3.3) è la seguente

$$m = \alpha(v_n + v_s)\,; \tag{3.5}$$

con questa scelta alla creazione di massa e di quantità di moto corrispondono tassi di variazione di energia meccanica che si compensano a vicenda, come si può notare immediatamente sulla (3.1).

In termini delle quantità medie e di scostamento la (3.1) si scrive

$$\begin{aligned} (3.6)\qquad & \Big(\int_{\mathcal{C}} \frac{\rho}{2}[v^2 + \nu(1-\nu)\,w^2]\Big)^{\bullet} + \int_{\partial\mathcal{C}} \frac{\rho}{2}\nu(1-\nu)(2v + (2\nu-1)\,w)\cdot w(w\cdot n) \\ & = \int_{\mathcal{C}} [\rho b\cdot v + \rho\nu(1-\nu)\,c\cdot w + \frac{\rho}{2}\alpha w\cdot(2v + (2\nu-1)\,w) - \rho m\cdot w] \\ & + \int_{\partial\mathcal{C}} (v\cdot T_I n + w\cdot Sn) - \int_{\mathcal{C}} [T_I(\operatorname{grad} v + w\otimes \operatorname{grad}\nu) + S\cdot\operatorname{grad} w] \end{aligned}$$

dove $\mathcal{C}$ è un dominio che si muove con la velocità media e $T_I = T_v + T_s$.

Concludiamo questo paragrafo registrando una relazione che ci servirà di seguito e che discende dalla (2.14) quando si fa uso della (3.3) e si elimina $\rho\alpha$ attraverso la $(2.13)_2$

$$\begin{aligned} (3.7)\qquad & \tfrac{1}{2}\rho(\nu(1-\nu)\,w^2)^{\bullet} + \rho\nu(1-\nu)(w\otimes w)\cdot\operatorname{grad}(v - (1-2\nu)\,w) \\ & - \tfrac{1}{2}(1-2\nu)\,w^2 \operatorname{div}[\rho\nu(1-\nu)\,w] \\ & = \rho\nu(1-\nu)\,c\cdot w - \rho\bar{m}\cdot w - T\cdot(w\otimes\operatorname{grad}\nu) + w\cdot\operatorname{div} S\,. \end{aligned}$$

4 - La disuguaglianza ridotta di Clausius-Duhem

Per trarre conseguenze utili dalla disuguaglianza di Clausius-Duhem $(2.13)_7$ conviene, come è ben noto, porla nella forma ridotta, ottenuta per eliminazione in essa di λ coll'ausilio della $(2.13)_6$

$$(4.1)\qquad \begin{aligned} & \rho(\dot{\varepsilon} - \theta\dot{\eta}) - k\cdot\operatorname{grad}\theta - T\cdot\operatorname{grad} v - S\cdot\operatorname{grad} w - w\cdot\operatorname{div} S - \operatorname{div}\gamma w \leqslant 0 \\ & \gamma = \rho\nu(1-\nu)(\zeta + \tfrac{1}{2}(1-2\nu)\,w^2 + \theta(\eta_s - \eta_n))\,. \end{aligned}$$

Sorge a questo punto una questione alla quale sembra possibile dare risposte opposte; se cioè sia lecito, in via di principio, immaginare agente su ciascuno dei due componenti una forza di massa diversa e quindi immaginare (sempre in via di principio) di poter assegnare arbitrariamente c nella $(2.13)_4$ (o nella (2.14)). Noi qui proviamo a trarre qualche conseguenza dalla accettazione della risposta negativa alla questione e quindi dall'imporre l'annullamento di c. Non si tratta, ci sembra, di un esercizio ozioso; si pensi, ad esempio, ancora all'uso della teoria delle miscele binarie come modello per lo studio dell'elio superfluido; si tratta di un caso nel quale la concezione di componenti cinematicamente separati è assolutamente formale e quindi appare ben poco adatto, nel contesto, l'arrogarsi il privilegio di disporre arbitrariamente di b_s e b_n come fanno dichiaratamente alcuni autori (vedi, ad es., [**1**], p. 62).

Dalla condizione dell'annullarsi identico di c consegue una restrizione alla classe dei processi immaginabili per la miscela ed una maggiore libertà nella scelta delle relazioni costitutive compatibili con la (4.1). Infatti si può ora eliminare $w \cdot \operatorname{div} S$ nella (4.1) con l'uso della (3.7). Dopo alcune semplificazioni si ottiene

$$\rho[(\varepsilon - \tfrac{1}{2}\nu(1-\nu)\,w^2)^{\bullet} - \theta\dot{\eta}] - k \cdot \operatorname{grad}\theta - \rho\overline{m} \cdot w - T_I \cdot (\operatorname{grad} v + w \otimes \operatorname{grad}\nu)$$
$$- S \cdot \operatorname{grad} w - \operatorname{div}[\rho\nu(1-\nu)(\zeta + \theta(\eta_s - \eta_n))\,w] \leqslant 0 \tag{4.2}$$

e quindi appare del tutto naturale introdurre l'energia libera ψ nella forma

$$\psi = \varepsilon - \theta\eta - \tfrac{1}{2}\nu(1-\nu)\,w^2 \tag{4.3}$$

di modo che la (4.2) diventa

$$\rho(\dot{\psi} + \eta\dot{\theta}) - T_I \cdot (\operatorname{grad} v + w \otimes \operatorname{grad}\nu) - S \cdot \operatorname{grad} w$$
$$- k \cdot \operatorname{grad}\theta - \rho\overline{m} \cdot w + \operatorname{div}[\rho\nu(1-\nu)(\zeta + \theta(\eta_s - \eta_n))\,w] \leqslant 0\,. \tag{4.4}$$

Una situazione particolarmente semplice si presenta quando $\zeta \equiv 0$, $\overline{m} \equiv 0$ ed allo stesso tempo $\eta_s = \eta_n$. Ci si riduce allora pressoché al caso classico e non sarebbe difficile trarne immediate conseguenze, al modo di Coleman e Noll, in alcune classi di equazioni costitutive.

Qui peraltro esaminiamo invece il caso, riferibile al modello dell'elio liquido, in cui assieme a ζ e $\overline{m}$, si pone uguale a zero η_s e quindi $\eta = (1-\nu)\,\eta_n$. Nel caso in questione va accettato anche il vincolo per ν di essere una variabile costitutiva. L'ipotesi più semplice è che ν sia noto quando si conosca θ e, per semplicità, si farà riferimento a quel caso; più correttamente ν andrebbe pensato funzione di θ, ρ e w^2. Come conseguenza del vincolo andrebbero associati addendi reattivi a tutte le quantità precisate da funzioni costitutive (e cioè ψ, η, T_I, S, k); in riguardo a questi addendi si è proposto di richiedere che, quando essi siano inseriti in (4.4), la somma dei termini che li coinvolgono sia identicamente nulla per qualunque processo ammesso dal vincolo (e il vincolo, di conseguenza, si dice perfetto). Si verifica allora che essi devono tutti annullarsi; possiamo dunque procedere, evitando di distinguere tra ψ, η, ecc. e le loro parti attive.

In riguardo alle funzioni costitutive accetteremo la ipotesi più semplice; cioè che esse possano dipendere tutte solo da θ, ρ e $\operatorname{grad}\theta$.

Sviluppi ben noti portano ad escludere che ψ possa dipendere da $\operatorname{grad}\theta$; in aggiunta si ottiene la classica relazione di Gibbs

$$\eta = -\frac{\partial\psi}{\partial\theta} \tag{4.5}$$

e la altrettanto nota relazione per lo stress

$$T_I = -\rho^2\frac{\partial\psi}{\partial\rho}I \tag{4.6}$$

(I, tensore identità). Rimangono da trarre le conseguenze della disuguaglianza residua

$$\begin{aligned}(-S+\rho\nu\theta\eta I)\cdot\operatorname{grad}w + \nu\theta\Big(\eta+\rho\frac{\partial\eta}{\partial\rho}\Big)\,w\cdot\operatorname{grad}\rho\\ +\Big(\rho\frac{\partial(\nu\theta\eta)}{\partial\theta}w - k - \frac{\partial\nu}{\partial\theta}T_I\,w\Big)\cdot\operatorname{grad}\theta \leq 0\,;\end{aligned}$$

esse sono

$$S = \rho\nu\theta\eta I \qquad \eta = \frac{\beta'(\theta)}{\rho} \tag{4.7}$$

con β funzione arbitraria di θ. Assieme alla (4.5) la $(4.7)_2$ richiede che

$$\psi = -\frac{\beta(\theta)}{\rho} + \gamma(\rho). \tag{4.8}$$

Queste indicazioni per η e ψ sono vicine a quelle che si ottengono dal modello cosidetto della quasi-particella (si vedano le relazioni (2.5) e (2.7) di [**1**]).

Riferimenti

[1] R. N. HILLS and P. H. ROBERTS, *On Landau's two-fluid model for helium* II, J. Inst. Math. Applic., 9 (1972), 56-67.

[2] I. MÜLLER: $[\bullet]_1$ *A thermodynamic theory of mixtures of fluids*, Arch. Rat. Mech. An., 28 (1967), 1-39; $[\bullet]_2$ *Thermodynamics*, Pitman, 1985.

[3] R. H. ROBERTS and R. J. DONNELLY, *Superfluid mechanics*, Ann. Rev. Fluid. Mech., 6 (1974), 179-225.

[4] C. A. TRUESDELL, *Rational Thermodynamics*, 2nd Edition, Springer (1984).

***