

Л. А. Ротт

ДИФФУЗИЯ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ ЖИДКОСТЬ—ПАР

Исследуется уравнение изотермической конвективной молекулярной диффузии в двойной газовой смеси в критической области жидкость — пар. Показано, что если последнему придать вид обычного уравнения Фика, коэффициент диффузии может принимать как положительные, так и отрицательные значения.

В работе [1] было впервые обращено внимание на особенности диффузии в критической области двойной газовой смеси. Это представляет большой практический и теоретический интерес.

На экспериментальной кривой „мольный объем гомогенного раствора (v) — мольная доля одного из компонентов (N_2)“ видно, что именно в окрестности критической точки происходит резкое изменение объема. Несомненно тогда, что сильное изменение мольного объема с изменением состава должно вызвать конвективное движение всей смеси.

Для жидкой системы справедливы допущения, что парциальные мольные объемы v_1 и v_2 в области критической концентрации очень слабо зависят от состава раствора, а также условие $\frac{N_2}{v} (\bar{v}_2 - \bar{v}_1) \ll 1$,

которое и было использовано в работе [2], посвященной диффузии в области расслаивания критической жидкой фазы. В случае же газовой смеси такие допущения заведомо не проходят.

Попытки непосредственного применения обычного диффузионного уравнения Фика для интерпретации опытных данных приводят к необходимости предположить, что коэффициент диффузии может принимать как положительные, так и отрицательные значения, что само по себе выглядит парадоксальным. Неприменимость уравнения Фика в критической области расслаивания двойной жидкой системы уже известна [3]. То же самое должно иметь место и для двойной системы в критической области жидкость — пар, так как термодинамический критерий последней таков же, как и для области расслаивания [4].

Уравнение изотермической конвективной молекулярной диффузии с учетом сжимаемости смеси запишем в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div}(c\bar{u}) = -\frac{D_0}{RT} \operatorname{div}(c \operatorname{grad} \mu), \quad (1)$$

где $c = N/v$ (для упрощения записи индекс компонента опущен); $D_0 = \text{const}$.

Уравнение (1) отличается от уравнения диффузии в двойной жидкой системе наличием члена $\operatorname{div}(c\bar{u})$, учитывающего конвективное движение [5].

В критической точке должны выполняться условия

$$\frac{\partial \mu}{\partial N} = 0; \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial N^2} = 0. \quad (2)$$

Обращение в нуль производной химического потенциала по мольной доле и указывает на прекращение диффузии в критической точке. Из критерия (2) следует, что в разложение химического потенциала в ряд по $N - N_k$ члены первой и второй степени не войдут. Ограничиваясь первыми двумя членами разложения, можно записать

$$\mu = \text{const} + \beta (N - N_k)^3. \quad (3)$$

Учитывая разложение (3), уравнение (1) удобно переписать относительно мольной доли N . Далее будем исходить из того, что давление по всей системе можно считать постоянным, т. е. $dP/dt = 0$. И так как $P = P(N, v)$, то можно найти выражение для скорости смеси $u = (\partial v / \partial t)_N$ (рассматриваем одномерный случай: движение по капилляру единичного сечения)

$$u = - \left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_v \left(\frac{\partial N}{\partial t} \right)_v / \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_N. \quad (4)$$

Такое рассмотрение соответствует разбиению процесса конвективной диффузии на два этапа: сначала в элементарном объеме, полагаем, изменятся мольный состав, а затем при постоянном составе изменяется объем до установления равновесного давления.

Предельное решение ($N \rightarrow N_k$) уравнения изотермической диффузии при отсутствии конвекции в одномерном случае имеет вид [2]

$$N = N_k \exp \left\{ \left(\sqrt{\frac{b_1}{A}} x + b_2 \right) / (2(-b_1 t + 1))^{1/2} \right\} A, b_1, b_2 - \text{const}. \quad (5)$$

Разным значениям x соответствуют различные значения мольного объема. Поэтому фиксированному значению v ставим в соответствие фиксированное значение x . Из решения (5) получим выражение $(\partial N / \partial t)_v$, из которого видно, что при $N = N_k$ $u = 0$, т. е. в критической точке с прекращением диффузии прекращается движение смеси (заметим, что $(\partial P / \partial v)_{N_k} \neq 0$). Для узкого интервала изменения мольной доли около ее критического значения можно использовать разложение

$$P = P_0 + P_1 (N - N_k), \quad (6)$$

и тогда справедливо допущение, что отношение

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_v / \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_N \approx P_1 \left(\frac{\partial P_0}{\partial v} \right)_N^{-1} \quad (7)$$

постоянно.

Используя преобразование $\varphi = \ln \frac{N}{N_k}$, получим приближенное выражение для скорости смеси

$$u = - \frac{A P_1 N_k}{(\partial P_0 / \partial v)_N} \varphi \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2. \quad (8)$$

Подставим разложение (3) и выражение (8) в уравнение (1). Входящие в уравнение члены $\frac{N}{v} \frac{\partial v}{\partial N}$ заменим их средними значениями. Это равносильно линеаризации зависимости объема от мольной доли в окрестности критической точки, что в рассматриваемом приближении не противоречит опытным данным. Пренебрегая членами, содержащими φ во второй и больше степенях, получим приближенное уравнение изотермической конвективной диффузии в критической области. В одномерном случае оно имеет вид

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + D_1 \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + D_2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^3 + D_3 \varphi \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 = 0, \quad (9)$$

где

$$D_1 = 2D_2; \quad D_2 = AP_1 N_{\kappa} \left[\left(\frac{\partial P_0}{\partial v} \right)_N \left(1 - \frac{N}{v} \frac{\partial v}{\partial N} \right) \right]^{-1}.$$

Уравнение (9) допускает разделение переменных $\varphi = y(x) \theta(t)$. В уравнении относительно y произведем замену $dy/dx = k_1/z(y)$; $k_1 = \sqrt{\lambda/D_3}$. Относительно z получим уравнение

$$z' - \frac{1}{2y} z + k(z^2 - z^4) = 0, \quad k = -D_3^{3/2} (\lambda^{1/2} D_1)^{-1}. \quad (10)$$

Для рассматриваемой задачи интерес представляет случай, когда $|z| \gg 1$. Тогда окончательное решение уравнения (9) сводится к квадратурам.

Уравнение диффузии (9) можно привести к виду обычного уравнения Фика

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial (cu)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad (11)$$

для чего необходимо определить функцию $D(N)$, которую интерпретируем как коэффициент диффузии в критической области (аналогичным образом был определен коэффициент диффузии для жидкой системы в критической области расслаивания).

Относительно D получим уравнение

$$\frac{\partial D}{\partial x} + \psi(x, t) D + f(x, t) = 0, \quad (12)$$

где

$$\psi = L \theta(t) y'(x) + \frac{y''(x)}{y'(x)};$$

$$f(x, t) = \frac{AP_1 N_{\kappa}}{(\partial P_0 / \partial v)_{N_{\kappa}}} \theta'' y' (yy'^2 + y'^2 + 2yy'') - \frac{N}{v} \left(1 - \frac{N}{v} \frac{\partial v}{\partial N} \right) \theta' y';$$

$$L = \left(1 - 3 \frac{N}{v} \frac{\partial v}{\partial N} + 2 \left(\frac{N}{v} \frac{\partial v}{\partial N} \right)^2 - \frac{N^2}{v} \frac{\partial^2 v}{\partial N^2} \right) \left(1 - \frac{N}{v} \frac{\partial v}{\partial N} \right)^{-1}.$$

Из оценок по данным работы [1] следует, что L не имеет особенностей и по модулю намного меньше единицы (это позволит экспоненциальный множитель в подынтегральных выражениях $\exp \{ \int \psi dx \}$ заменить линейным выражением).

Так как искомая функция $N(x, t)$ имеет вид

$$N = N_k \exp \left[\left(\frac{16\lambda_1}{45D_1} \right)^{\frac{1}{2}} x^{3/2} (2\lambda_2 t + 1)^{-\frac{1}{2}} \right], \quad \lambda_1, \lambda_2 = \text{const}, \quad (13)$$

то для функции D получим выражение

$$D = B_1(t) \left(\ln \frac{N}{N_k} \right)^{1/3} + B_2(t) \left(\ln \frac{N}{N_k} \right)^{4/3} + B_3(t) \left(\ln \frac{N}{N_k} \right)^{5/3}. \quad (14)$$

Из решения (14) видно, что при $N = N_k$ коэффициент диффузии обращается в нуль (при $t \rightarrow \infty$ $B_1, B_2, B_3 \rightarrow 0$). Для окрестности критической точки, т. е. при $N \rightarrow N_k$, можно записать

$$D \sim \left(\ln \frac{N}{N_k} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Отсюда видно, что коэффициент диффузии может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Заметим, что в окрестности критической точки расслаивания жидкой системы (при отсутствии конвективного движения смеси) коэффициент диффузии принимает только положительные значения и в самой критической точке имеет минимальное значение, равное нулю [2].

Обозначения

v — мольный объем гомогенного раствора; N — мольная доля компонента смеси; \bar{v} — парциальный мольный объем компонента; c — объемная концентрация; μ — химический потенциал компонента; T — температура; R — газовая постоянная; u — скорость движения смеси; P — давление; D — коэффициент диффузии. Индекс «к» означает критическое состояние, черта сверху — усреднение.

Summary

Molecular diffusion in the critical gas-vapour region of a binary gas system is accompanied by convective motion of the mixture. As well as in the critical region of separation, the isothermal diffusion is based on that the gradient of chemical potential of one of the components is the driving force of the diffusion. The equation under consideration may be reduced to the ordinary diffusion Fick equation. To do this it is necessary in addition to determine the function which is interpreted as a diffusion coefficient in the critical region. The diffusion coefficient is shown to have both positive and negative values.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кричевский И. Р., Хазанова Н. Е., Лесневская Л. С. ИФЖ, № 2, 1962.
2. Ротт Л. А. ДАН СССР, 121, 678, 1958.
3. Сб. «Критические явления и флуктуации в растворах». Изд. АН СССР, 1960.
4. Кричевский И. Р. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. Госхимиздат, 1952.
5. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. Физматгиз, 1959.

[3.I 1963 г.]

Технологический институт
им. С. М. Кирова,
г. Минск