

ОБЗОР

Н. Е. Хазанова, Л. А. Ротт

ПРОЦЕССЫ МАССОПЕРЕНОСА И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

В настоящее время проявляется большой интерес к изучению критического состояния вещества, что связано с развитием нефтяной и химической промышленности высокого давления, многие процессы которой по своим параметрам протекают вблизи критической точки.

За последнее десятилетие появилось достаточно большое количество работ по исследованию особенностей поведения веществ в критическом состоянии, чтобы можно было подвести уже некоторые итоги. Настоящая статья представляет собой обзор работ, посвященных влиянию критической точки на процессы массопереноса.

В своих основных положениях термодинамическая теория критических явлений была правильно сформулирована еще в трудах Гиббса и Столетова [1, 2]. Именно по Гиббсу — Столетову критическая фаза определяется как конец двухфазного равновесия, когда обе равновесно сосуществующие фазы становятся тождественными. Этот исходный пункт для построения теории критических явлений предполагает, что критическая фаза обладает термодинамическими особенностями двухфазной системы.

Критическая фаза, оставаясь все время таковой, в отличие от любой другой фазы обладает $\alpha - 1$ степенями свободы, т. е. на две степени меньше обычной фазы (α — число компонентов системы). Это означает, что критическая фаза характеризуется двумя независимыми уравнениями [3].

Критические явления возможны не при всех фазовых равновесиях. Однако они могут встречаться в большинстве известных типов равновесия: или двух изотропных фаз (жидкость — жидкость, жидкость — пар и газ — газ), или двух кристаллических фаз с одинаковым типом кристаллической решетки. Такая распространенность критических явлений делает их интересными как для теории, так и для практики.

В **однокомпонентных** системах только равновесие жидкость — пар заканчивается критической точкой, которая характеризуется двумя уравнениями:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T, k} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T, k} = 0. \quad (1)$$

Уравнения (1) характеризуют не только критическую точку, но и форму критической изотермы. Она является кривой обязательно нечетного порядка, большего хотя бы на единицу порядка пограничной кривой [4].

В **двухкомпонентных** системах критические явления могут наблюдаться во всех из указанных выше типов равновесия. Уравнениями критической фазы будут:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}\right)_{P, T, k} = 0; \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial N_1^2}\right)_{P, T, k} = 0. \quad (2)$$

В двойных системах сжимаемость и теплоемкость при постоянном давлении уже не становятся равными бесконечности в критической точке, как это имеет место для чистого вещества, а давление не остается постоянным (практически) в широком интервале объемов системы. Зато остаются практически неизменными в широком интервале составов химические потенциалы компонентов. Этот факт находит свое отражение в уравнениях зависимости химического потенциала от состава вблизи критической точки. Здесь имеют место соотношения [5]

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i}\right)_{P, T} = \text{const } N_j (N_i - N_{i, k})^2, \quad i, j = 1, 2, i \neq j. \quad (3)$$

Эти уравнения представляют большой интерес в связи с рассматриваемыми вопросами, так как влияние термодинамики на процессы массопереноса связано именно с производными от химического потенциала по составу.

Уравнения критической фазы **трехкомпонентных** растворов выводятся на основании тех же положений, что и для системы с любым другим числом компонентов [3]. В отличие от двухкомпонентных растворов ни одна из производных от химического потенциала компонента по числу молей не равна нулю в критической точке. Здесь равен нулю определитель второго порядка, составленный из производных от химических потенциалов по составу (для системы из α компонентов имеется в виду определитель порядка $\alpha - 1$). В этом состоит качественное различие между двухкомпонентными и многокомпонентными системами, что заметно в характере влияния критических явлений на кинетику процессов, протекающих вблизи критических точек, например, тройных систем.

Анализ влияния критической точки на процессы массопереноса возможен только с привлечением положений термодинамики необратимых процессов. Последние базируются прежде всего на том, что скорость приближения системы к равновесному состоянию пропорциональна термодинамическим движущим силам, в качестве которых могут быть градиенты температуры, давления, химического потенциала.

В системе может протекать одновременно несколько необратимых процессов, влияющих друг на друга. В общем виде указанную выше связь можно выразить в виде линейных выражений

$$j_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k, \quad i = 1, \dots, n. \quad (4)$$

Согласно принципу взаимности Онзагера, $L_{ik} = L_{ki}$ [6—8].

При исследовании процесса массопереноса дополнительное упрощение вносится тем обстоятельством, что при диффузии происходит перемещение центра тяжести системы относительно координат, в которых определяется поток вещества. Сумма потоков диффундирующих веществ относительно перемещающегося центра тяжести системы равна нулю. Тогда, например, в двойной системе независимым является поток только одного компонента. Здесь не может быть взаимного влияния потоков (эффекта наложения).

При диффузии в трехкомпонентных системах независимыми являются потоки только двух каких-либо компонентов. Если принять, что незави-

симыми являются потоки второго и третьего компонентов, то уравнения движения для них будут выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} j_2 &= L_{22}(X_2 - X_1) + L_{23}(X_3 - X_1); \\ j_3 &= L_{32}(X_2 - X_1) + L_{33}(X_3 - X_1). \end{aligned} \quad (5)$$

Процессы массопереноса в критическом состоянии системы представляют наилучшие возможности для принципиальной проверки основных положений термодинамики необратимых процессов.

Двойные системы. Хорошо разработанная феноменологическая теория молекулярной диффузии основывается на известном законе Фика [9], предполагающем, что при наличии разности концентраций в растворе возникает движение вещества. Этот процесс описывается линейным уравнением в частных производных, аналогичным уравнению теплопроводности. В связи с этим и утвердилось убеждение в наличии универсальной аналогии между явлениями теплопередачи и диффузии. Однако в противоречии с указанной аналогией оказалось протекание молекулярной диффузии вблизи критической точки.

Исследование массопереноса в жидких двойных растворах вблизи критической точки расслаивания было поставлено впервые в Советском Союзе в Институте азотной промышленности [10]. В цитируемой работе было установлено, что скорость диффузии падает практически до нуля даже при значительном градиенте концентрации одного из компонентов.

Экспериментальное исследование было проведено методом капилляра, принцип которого состоит в следующем: узкий (для предотвращения конвекции) капилляр с дном, играющий роль диффузионной ячейки, заполняется относительно более тяжелым раствором и помещается в стакан с более легким раствором. Диффузия начинается на границе соприкосновения двух растворов разной концентрации у вершины капилляра. Объем раствора в стакане должен быть настолько большим, чтобы во время диффузии состав его оставался практически неизменным. Состав же раствора в капилляре с течением диффузии изменяется от вершины к дну. Определив, как изменилась средняя концентрация раствора в капилляре за время диффузии, и зная размеры капилляра, можно вычислить коэффициент диффузии.

Описанным методом была изучена диффузия в трех жидких системах [10—12], дающих критическую точку расслаивания. Исследования проводились при температурах, близких к критическим, и вдали от них для растворов различного состава. Разница в концентрациях растворов при диффузии составляла всегда 8—10 г/см³. На рис. 1 приведен в качестве примера график зависимости коэффициента диффузии от концентрации в системе гексаметиленмин — вода при 67,6° С (нижняя критическая температура расслоения 68,1° С). По мере увеличения концентрации гексаметиленмина происходит резкое падение значения коэффициента диффузии, который вблизи критической концентрации становится практически равным нулю. При критической концентрации раствора в капилляре по истечении ~ 70 час диффузии не было обнаружено никакого изменения содержания компонентов в растворе. Аналогичные зависимости были получены и для других исследованных систем. Таким образом, эти экспериментальные исследования подтвердили правильность как положения термодинамики необратимых процессов о том, что движущей силой диффузии является градиент химического потенциала, так и термодинамики критического состояния о том, что производная от химического потенциала по мольной доле вблизи критической точки двойной системы очень мало изменяется с изменением состава.

Исследования молекулярной диффузии вблизи критической точки расслаивания были впоследствии проведены (оптическим методом) и в работах [13—15], в результате которых было показано, что при приближении к критической точке коэффициент диффузии стремится к нулю.

Для изотермического диффузионного потока следует записать

$$\mathbf{j} = -\alpha \text{grad } \mu, \quad (6)$$

где α — существенно положительный коэффициент (градиентом давления можно пренебречь).

Выражение (6) обычно представляют в виде

$$\mathbf{j} = -D \text{grad } c, \quad (7)$$

где

$$D = \alpha \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{P, T}. \quad (8)$$

Если концентрация раствора мала, то D принято считать постоянной, не зависящей от концентрации. И общее уравнение диффузии записывается в виде линейного уравнения Фика

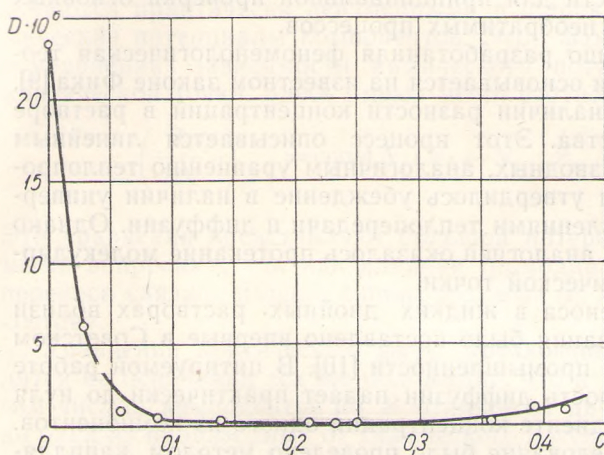


Рис. 1. Зависимость коэффициента диффузии D (см²·сек⁻¹) от концентрации C (г·см⁻³) гексаметиленмина

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c. \quad (9)$$

В критической области уравнение (9) заведомо неприменимо. Вывод правильного уравнения диффузии должен исходить из того, что быстрота изменения концентрации одного из компонентов определяется градиентом его химического потенциала [16]

$$dm_2 = -\frac{D_0}{RT} c_2 \text{grad}_n \mu_2 ds dt, \quad (10)$$

где dm_2 — количество второго компонента, продиффундировавшего через площадку ds за время dt по направлению единичного вектора \mathbf{n} , нормального к ds ; $D_0 = \text{const}$.

Обычными преобразованиями из уравнения (10) можно получить уравнение

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{D_0}{RT} \text{div}(c \text{grad } \mu). \quad (11)$$

Учитывая уравнения (2) и то, что для жидкой системы парциальные удельные и парциальные мольные объемы в области критической концентрации очень слабо зависят от состава раствора, можно получить приближенное уравнение изотермической диффузии в критической области расслаивания

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = A \varphi (\text{grad } \varphi)^2, \quad \varphi = \ln \frac{N}{N_K}, \quad (12)$$

где A — постоянная, а $|\varphi| \ll 1$.

Уравнение (12) допускает разделение переменных. Оно может быть приведено к виду обычного уравнения Фика (рассматривается далее одномерный случай)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad (13)$$

для чего необходимо определить функцию $D(N)$, которую и будем интерпретировать как коэффициент диффузии в критической области. Функциональная зависимость коэффициента диффузии имеет следующий вид:

$$D(N) = A \left(\frac{N_k}{N} + \ln \frac{N}{N_k} - 1 \right). \quad (14)$$

Исследование молекулярной диффузии в двойных газовых системах было проведено при высоких давлениях вблизи критической точки равновесия жидкость — пар. Было изучено два случая: диффузия вблизи критической точки чистого растворителя на примере системы йод — двуокись углерода [17] и диффузия вблизи критической точки равновесия жидкость — пар в концентрированных растворах на примере системы азот — двуокись углерода [18].

Растворимость йода в сжатой двуокиси углерода очень мала, но он дает интенсивно окрашенный в коричневый цвет газовый раствор. Таблетку спрессованного йода помещали на дно стеклянной ампулы высокого давления. Пространство над таблеткой закладывали стеклянными палочками (во избежание конвекции). Затем ампулу заполняли сжатой двуокисью углерода при температуре, несколько превышавшей критическую. На границе соприкосновения с йодом образовывался слой насыщенного раствора его в CO_2 , из которого йод начинал диффундировать в чистую двуокись углерода. За скоростью диффузии наблюдали по перемещению какого-либо окрашенного слоя, имеющего ту же интенсивность окраски, что и раствор в стандартной ампуле. Этим приближенным методом была исследована скорость диффузии йода в сжатую двуокись углерода различных плотностей.

Полученная зависимость коэффициента диффузии от плотности CO_2 имеет тот же характер, что и зависимость коэффициента диффузии от состава в двойных жидких растворах. Сначала при увеличении плотности коэффициент диффузии падает. При критической плотности двуокиси углерода в течение ~ 50 час визуального наблюдения не было обнаружено никакого перемещения окраски, т. е. йод не диффундировал (в пределах погрешности измерений). При дальнейшем увеличении плотности по мере удаления от критической точки коэффициент диффузии начинал возрастать и приобретал обычные для сжатых газов значения. Таким образом, исследование диффузии в сжатых разбавленных газовых растворах вблизи критической точки равновесия жидкость — пар полностью подтвердило те выводы о влиянии критической точки, которые были сделаны из исследований диффузии вблизи критической точки расслаивания.

В отличие от критических явлений при расслаивании критические явления при равновесии жидкость — пар могут наблюдаться во всем интервале составов от одного чистого компонента до другого чистого компонента. Исследование системы азот — двуокись углерода было проведено для концентрированных растворов вдали от критической точки и вблизи нее.

Исследование мольных объемов растворов показало, что в некоторой области составов объем смеси очень резко возрастает. Парциальные

объемы азота проходят здесь в зависимости от состава через максимальные значения. Этот факт является следствием того, что система находится не в слишком большом удалении от критической точки чистого растворителя, где парциальный мольный объем растворенного вещества равен бесконечности.

Как уже отмечалось, во всех исследованных ранее двойных жидких растворах парциальные мольные объемы компонентов практически не

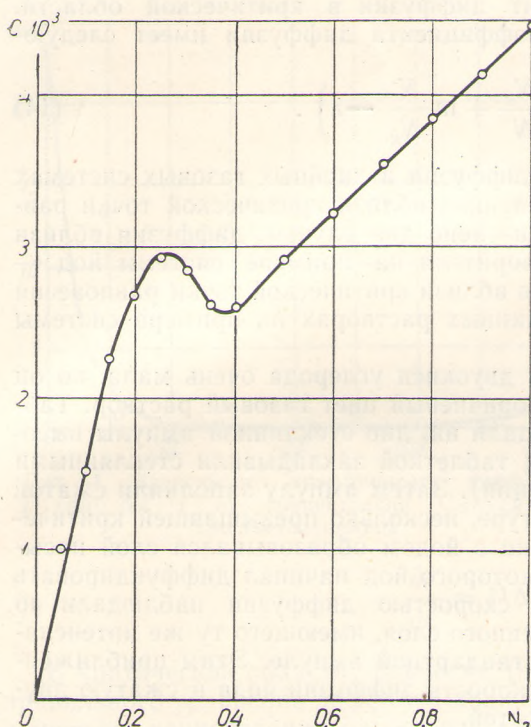


Рис. 2. Зависимость объемной концентрации азота C (см³/моль) от его мольной доли N_2

зависели от состава раствора. Поэтому при протекании молекулярной диффузии не происходило изменения объема системы. При протекании же диффузии в газах при условии резкой зависимости мольного объема от состава молекулярная диффузия обязательно будет сопровождаться перемещением всей массы газа, т. е. будет сопровождаться конвективным движением. Зависимость объемной концентрации азота от его мольной доли при указанной концентрационной зависимости мольного объема смеси приобретает весьма сложный вид (рис. 2) [19].

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 же уравнения Фика в критической области жидкость — пар следует из того же термодинамического критерия, что и для критической точки расслаивания.

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

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div}(c \mathbf{u}) = - \frac{D_0}{RT} \operatorname{div}(c \operatorname{grad} \mu). \quad (15)$$

Уравнение (15) отличается от уравнения диффузии в двойной жидкой системе наличием члена $\operatorname{div}(c \mathbf{u})$, учитывающего конвективное движение.

Для того чтобы найти явное выражение для скорости движения смеси, исходим из предположения, что давление по всей системе постоянно, т. е. $dP/dt=0$. Это соответствует разбиению процесса конвективной диффузии на два этапа: сначала в элементарном объеме, полагаем, изменяется мольный состав, а затем при постоянном составе изменяется объем до установления равновесного давления. Используя решение (при $N \rightarrow N_k$) уравнения изотермической диффузии при отсутствии конвек-

ции в одномерном случае и приведенные выше условия для химического потенциала, получаем

$$u = \text{const } \varphi \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2, \quad \varphi = \ln \frac{N}{N_k}. \quad (16)$$

Отсюда видно, что при $N = N_k$ $u = 0$, т. е. в критической точке с прекращением диффузии прекращается движение смеси.

Интегрирование уравнения (15) осложняется тем, что оно содержит (если переписать относительно мольной доли) члены вида $\frac{N}{V} \frac{\partial V}{\partial N}$ (V — объем). Однако в известном приближении их можно заменить средними значениями, что соответствует линеаризации зависимости объема от мольной доли в окрестности критической точки (в рассматриваемом случае это не противоречит опытным данным). Пренебрегая далее членами, содержащими φ во второй и больших степенях, получим приближенное уравнение изотермической конвективной диффузии вблизи критической точки. В одномерном случае оно имеет вид

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + D_1 \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + D_2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^3 + D_3 \varphi \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 = 0. \quad (17)$$

Уравнение допускает разделение переменных, и решение сводится к квадратурам.

Уравнение (17) можно привести к виду обычного уравнения Фика

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial (cu)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right). \quad (18)$$

Подлежащую определению функцию D интерпретируем как коэффициент диффузии. Последняя для окрестности критической точки имеет вид

$$D \sim \sqrt[3]{\ln \frac{N}{N_k}}. \quad (19)$$

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, как видно из выражения (14), принимает только положительные значения и в самой критической точке имеет минимальное значение, равное нулю.

При давлениях, близких к критическому давлению смеси, имеющей критический состав, при исследовании диффузии было обнаружено следующее явление: в течение определенного промежутка времени (2—6 час) диффузия в пределах погрешности измерений не идет, а затем скорость ее увеличивается, быстро достигая обычных для данного давления скоростей. Продолжительность «задержки» тем больше, чем меньше разница концентраций соприкасающихся растворов [18] (по-видимому, из-за очень малой растворимости йода в сжатой двуокиси углерода в течение 50 час скорость диффузии все еще была практически нулевой).

Скорость диффузии в двойных газовых растворах вблизи критической точки равновесия жидкость — пар, как и в случае диффузии вблизи критической точки расслоения, практически равна нулю. Однако вследствие флуктуаций на границе соприкосновения двух газовых растворов

различной концентрации происходит «размывание» пограничного слоя, из-за чего концентрация раствора удаляется от критической. После этого диффузия начинает протекать с обычной скоростью. Такое же явление должно было бы наблюдаться и при диффузии в жидких растворах. Однако подвижность в газах при исследованных давлениях больше подвижности в жидкостях примерно на три порядка. Поэтому при продолжительности диффузии в жидкостях даже в 100 час ничего нельзя было заметить.

Тройные системы. Выше было указано, что в трехкомпонентных системах в критической точке ни одна из производных от химических потенциалов компонентов по их числам молей не равна нулю. Поэтому в общем случае в критической точке тройного раствора диффузия в отличие от двойного раствора не должна прекращаться. Однако в некоторых частных случаях влияние критической точки на молекулярную диффузию в тройных растворах весьма значительно. Сюда относятся растворы, разбавленные по отношению к какому-нибудь одному компоненту (например, к третьему), который играет роль небольшой добавки к двойному раствору. Чем меньше концентрация этого третьего компонента, тем ближе к нулю в критической точке значения производных от химических потенциалов двух основных компонентов и тем ближе, следовательно, к нулю должна быть скорость диффузии этих компонентов. Скорость же диффузии третьего компонента, образующего разбавленный раствор, будет описываться законом Фика, справедливым в пределе для бесконечно разбавленных растворов.

Анализ процесса диффузии в такой системе, в основу которого положены не только термодинамика критического состояния, но и положения термодинамики необратимых процессов, учитывающие эффект наложения потоков (5), показывает следующее: если концентрация третьего компонента стремится в критической точке к нулю, то отношение диффузионных потоков третьего ко второму (первому) компонентом стремится к постоянной величине, не равной отношению их концентраций в исходном растворе. Следовательно, при протекании молекулярной диффузии в тройных разбавленных по отношению к одному из компонентов растворах вблизи критической точки обязательно будет происходить обогащение или обеднение раствора этим компонентом.

Исследования молекулярной диффузии в системе триэтиламин — вода с добавкой бутиламина [20] и фенола [21] показали, что в результате протекания диффузии вблизи критической точки расслаивания происходит обогащение раствора соответственно бутиламином и фенолом. Отношение продиффундировавших количеств фенола, например, к триэтилмину приблизительно в пять раз больше, чем отношение концентраций их в исходном растворе. В разбавленных же растворах и по триэтилмину никакого обогащения при диффузии не происходит.

Эффект наложения диффузионных потоков вблизи критической точки оказался очень большим. До сих пор предполагалось, что взаимное влияние потоков в общем случае очень невелико и заметно только в случае растворов сильных электролитов [7]. Однако при исследовании системы с фенолом было установлено, что совсем небольшие добавки его к двойной системе вызывают значительное увеличение коэффициента диффузии триэтиламина (приблизительно в пять раз) против коэффициента диффузии его в двойной системе с водой той же критической концентрации. В этой работе показано, что возрастание коэффициента диффузии триэтиламина не может быть вызвано изменением термодинамических свойств раствора из-за добавки фенола. Этот факт может быть объяснен только эффектом наложения потоков.

Полученные в этой работе экспериментальные данные о скорости диффузии фенола и триэтиламина позволили сделать приближенную оценку смешанных феноменологических коэффициентов в уравнениях (5). Оказалось, что вблизи критической точки их роль очень велика и значения их соизмеримы со значениями основных феноменологических коэффициентов.

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования молекулярной диффузии вблизи критической точки позволили не только изучить особенности поведения веществ в критическом состоянии, но дали красивое подтверждение правильности положений термодинамики необратимых процессов, ее силы и плодотворности.

Кинетика процессов массопереноса. Особенности протекания молекулярной диффузии вблизи критической точки влияют в общем случае на все процессы массопереноса. В работах [11, 22] была изучена скорость гетерогенного процесса, протекающего вблизи критической точки расслаивания двойных систем. Была изучена скорость реакции взаимодействия триэтиламина (в системе триэтиламин — вода) и гексаметиленмина (в системе гексаметиленмин — вода) с некоторыми твердыми органическими кислотами, практически нерастворимыми в воде. Образующиеся при этом соли хорошо растворимы в воде. Кислота в виде спрессованного вращающегося диска помещалась в двойной раствор при температуре, близкой к критической температуре расслоения.

Лимитирующей стадией процесса является конвективная диффузия триэтиламина (гексаметиленмина) к поверхности твердой кислоты. В результате исследований было показано, что при небольших концентрациях раствора зависимость диффузионного потока от состава подчиняется уравнению Левича для конвективной диффузии на поверхности вращающегося диска [9]. При дальнейшем увеличении концентрации раствора по мере приближения к критическому составу диффузионные потоки триэтиламина (гексаметиленмина) практически перестают зависеть от состава раствора. Это является следствием резкого замедления диффузии вблизи критической точки двойной системы. Уравнение конвективной диффузии вблизи критического состояния, полученное затем в работе [23], хорошо передает экспериментальные данные работ [11, 22].

Флуктуационный механизм. Исследование молекулярной диффузии в окрестности критической точки служит средством изучения механизма флуктуаций в многокомпонентной системе, что важно для понимания многих физических свойств.

Как известно, в качестве третьего и существенного основания теории Онзагера в термодинамике необратимых процессов служит гипотеза о том, что средняя скорость затухания концентрационных флуктуаций должна быть линейным образом связана с диффузионным потоком. Фактически приведенная гипотеза допускает, что в среднем флуктуационный механизм подчиняется обычным макроскопическим законам. По существу этим допущением пользуются в теории броуновского движения. Оно всегда оправдывается для явлений, подчиняющихся линейным уравнениям переноса.

В критической области гипотеза Онзагера держит новую и принципиальную проверку. Следует ли из факта прекращения диффузии, что средняя скорость затухания концентрационных флуктуаций равна нулю? Есть основание сомневаться в этом. Во всяком случае, вряд ли можно говорить о наличии линейной зависимости.

Проведенные в работе [16] вычисления с помощью уравнения (12) показали, что изменение концентрации (мольной доли) в сравнительно

малых объемах (на длине световой волны) происходит чрезвычайно медленно (для некоторых систем заметное изменение мольной доли наступает лишь через 10^3 сек).

Наличие определенной связи между диффузией и релаксационным механизмом проявляется при изучении распространения звуковой волны в критическом состоянии вещества [24]. Рассматривая свободную энергию двойной системы как функцию объема V и мольной доли компонента N при постоянной температуре, можно выразить разность давлений системы в неравновесном и равновесном состояниях

$$P - P_0 = (N_{20} - N_2) \frac{\partial}{\partial V} (\mu_{20} - \mu_{10}). \quad (20)$$

С другой стороны, разность $P - P_0$ равна [25]

$$P - P_0 = \frac{\tau \rho}{1 - i \omega \tau} (c_0^2 - c_\infty^2) \operatorname{div} \mathbf{u}. \quad (21)$$

Здесь $c_0 = c$ при $\omega \tau \ll 1$, $c_\infty = c$ при $\omega \tau \gg 1$.

Изменение мольной доли δN_2 связано со скоростью жидкости уравнением непрерывности

$$\frac{\partial \delta N_2}{\partial t} + N_2 \operatorname{div} \mathbf{u} = 0. \quad (22)$$

Создающийся при неравновесном состоянии перепад химического потенциала приводит к возникновению молекулярной диффузии, описываемой уравнением (11). Комбинируя уравнения (11), (20), (21) и (22), можно оценить время релаксации. Оказалось, что оно намного больше времени релаксации вне критической области.

Выше уже упоминалось о теории броуновского движения. Претерпевает ли она какие-либо изменения в связи с критическими явлениями? Вопрос не лишен основания и представляется очень важным. Ведь несомненно, что особенности флуктуационного механизма в критической области должны сказаться на характере движения броуновской частицы. Преемственность с теорией диффузии выступает непосредственным образом.

Как известно, средний квадрат смещения частицы пропорционален времени

$$\overline{s^2} = 2Dt. \quad (23)$$

Так как коэффициент D имеет смысл коэффициента диффузии, то в критической точке броуновская частица должна топтаться на месте, т. е. практически должен наблюдаться эффект прекращения броуновского движения [26].

Экспериментальное доказательство последнего утверждения заключено по существу в изложенном выше опыте по изучению диффузии йода, образующего разбавленный раствор с двуокисью углерода, вблизи критической точки чистого растворителя. Как было показано, молекулы йода в критической фазе практически (макроскопически заметно) не смещаются в противоположность тому, что имеет место вне критической области.

В классической теории броуновского движения соотношение (23) следует из условия независимости событий, т. е. полагается, что

$$\overline{s^2} = \overline{(s_1 + s_2)^2} = \overline{s_1^2} + \overline{s_2^2}. \quad (24)$$

Вне критической области, безусловно, справедливо полагать, что $\overline{s_1 s_2} = 0$. Но в окрестности критической точки такое равенство не соблюдается. Устойчивые с сильной корреляционной связью флуктуации плотности определяют своеобразное поведение частицы. В критической точке вероятность ее смещения обращается в нуль.

В этой же связи важное значение имеет работа по фотодиссоциации йода в растворе с двуокисью углерода [27]. В указанном опыте очень разбавленный йод (его молярная доля $N \sim 10^{-6}$) подвергался облучению. После прекращения последнего в результате рекомбинации система довольно быстро приходила к первоначальному равновесному состоянию тогда, когда углекислый газ был удален от критической точки. Напротив, в критическом состоянии растворителя процесс рекомбинации значительно удлинялся.

Обладая в результате диссоциации большим запасом кинетической энергии (необходимая для фотодиссоциации энергия гораздо меньше энергии света), атомы йода расходятся настолько, что становятся теми же броуновскими частицами, которые в критическом состоянии среды начинают затем топтаться на месте. Вероятность рекомбинации резко падает. Разлету атомов йода способствует и то, что вязкость в критической фазе на порядок меньше вязкости жидкостей.

Таким образом, в результате фотодиссоциации имеем переход двойной системы $J_2 - CO_2$ в тройную $J_2 - J - CO_2$, находящуюся после облучения как бы в метастабильном состоянии. Свободные атомы йода находятся в термическом равновесии и обладают той кинетической энергией, которая соответствует данной температуре (как правильно отмечено в работе [27], здесь нет противоречия с принципом Франка — Рабиновича [28]). Образование новой системы приводит к смещению критической точки, что и измерялось в опыте. В критической фазе смещение после снятия облучения удерживается продолжительное время.

Рассмотренная выше работа открывает возможности исследования кинетических процессов, характерных в обычном состоянии своей скоростью. Критическое состояние растворителя как бы замедляет необратимый процесс и позволяет детально его изучить. Такая возможность, надо полагать, найдет широкое применение.

* * *

Особенности критической точки из-за непрерывности изменения свойств системы в гомогенной области распространяются на широкий интервал температур, давлений и составов.

Определение области влияния критической точки представляется весьма важным для изучения процессов массопереноса. Более полное решение поставленной задачи может быть найдено при интегрировании уравнений (11) и (15). Последнее же связано с большими математическими трудностями. Укажем лишь отдельные возможности их преодоления. Многие практические задачи приводят к случаю одномерной диффузии. Тогда уравнение (11) можно свести к виду

$$\frac{du}{dt} = au \left[(3u + 2b) \left(\frac{du}{dr} \right)^2 + u(u + b) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{\nu - 1}{r} \frac{du}{dr} \right) \right]. \quad (25)$$

Здесь $u = N_2 - N_{2к}$, $b = N_{2к}$, параметр ν принимает значения 1, 2, 3 для плоских, цилиндрических и сферических решений [29].

Одна из возможностей интегрирования уравнения (25) связана с отысканием решения в автомодельном виде. В этом случае задача сводится к интегрированию обыкновенного уравнения первого порядка.

Другая возможность интегрирования (в общем трехмерном случае) связана с наличием в уравнении малого параметра. Практическая оценка предложенных методов остается еще не выясненной.

Изучение критических явлений связано с преодолением математических трудностей и другого порядка. Дело в том, что термодинамические уравнения разбавленных двойных растворов, не вызывающие никаких возражений вне критической области расслаивания, в критической области становятся внутренне противоречивыми. Существование же критической фазы (в случае равновесия жидкость — пар) разбавленного раствора является несомненным экспериментальным фактом. Как было показано в работе [30], указанное противоречие связано с математическим происхождением и заведомо устраняется, если учитывать тот факт, что в действительности имеем дело с функциями, которые не допускают дифференцирования и интегрирования в обычном смысле. Это вызывает необходимость введения в термодинамику критических явлений так называемых обобщенных функций.

Влияние критических явлений на процессы массопереноса далеко не исчерпывается рассмотренными вопросами. Изучение ряда отдельных сторон такого влияния носит еще начальный характер. Но несомненно, что расширяющийся фронт исследований углубит как теоретические представления, так и их практические приложения.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

V — объем системы; P — давление; μ_i — химический потенциал компонента i ; N_i — мольная доля компонента i ; c_i — объемная концентрация компонента i ; T — температура; j_i — поток компонента i ; X_i — термодинамическая движущая сила, сопряженная с потоком j_i ; L_{ik} — феноменологический коэффициент; D — коэффициент диффузии; Δ — оператор Лапласа; t — время; R — газовая постоянная; u — скорость движения жидкости; c — скорость звука; ω — частота; τ — время релаксации. Индексы: k означает критическое состояние; 0 указывает на равновесное состояние.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. Гостехтеориздат, 1950.
2. Столетов А. Г. Собр. соч. Гостехтеориздат, 1, 1939; 2, 1941.
3. Кричевский И. Р. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. Госхимиздат, 1952.
4. Кричевский И. Р., Хазанова Н. Е. ЖФХ, 29, 1087, 1955.
5. Кричевский И. Р., Хазанова Н. Е., Линшиц Л. Р. ЖФХ, 34, 1920, 1960.
6. Денбиг К. Термодинамика стационарных необратимых процессов. ИЛ, 1954.
7. Де Гроот С. Р. Термодинамика необратимых процессов. Гостехтеориздат, 1956.
8. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. ИЛ, 1960.
9. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. Физматгиз, 1959.
10. Кричевский И. Р., Хазанова Н. Е., Линшиц Л. Р. ДАН СССР, 99, 113, 1954.
11. Кричевский И. Р., Цеханская Ю. В. ЖФХ, 30, 2315, 1956.
12. Кричевский И. Р., Хазанова Н. Е., Цеханская Ю. В. ЖФХ, 34, 1250, 1960.
13. Lorentzen H. L., Hansen B. V. Acta Chem. Scand., 11, 893, 1957.
14. Lorentzen H. L. Acta Chem. Scand., 12, 139, 1958.
15. Claesson S. and Sundelof L.—O. J. Chem. Phys., 54, 914, 1957.
16. Ротт Л. А. ДАН СССР, 121, 678, 1958.
17. Кричевский И. Р., Хазанова Н. Е., Линшиц Л. Р. ИФЖ, № 10, 1960.
18. Кричевский И. Р., Хазанова Н. Е., Лесневская Л. С. Тепло- и массоперенос, 2, Изд. АН БССР, 1962.
19. Кричевский И. Р., Хазанова Н. Е., Лесневская Л. С. ИФЖ, № 2, 1962.

20. Кричевский И. Р., Хазанова Н. Е., Линшиц Л. Р. ДАН СССР, **119**, 975, 1958.
21. Кричевский И. Р., Хазанова Н. Е., Кальсина М. В., ИФЖ, № 6, 1962.
22. Кричевский И. Р., Цеханская Ю. В. ЖФХ, **33**, 2331, 1959.
23. Иванов Ю. Б., Левич В. Г. ЖФХ, **32**, 592, 1958.
24. Ротт Л. А. ДАН СССР, **134**, 394, 1960.
25. Ландау Л., Лифшиц Е. Механика сплошных сред. Гостехтеориздат, 1953.
26. Кричевский И. Р., Ротт Л. А. ДАН СССР, **136**, 1368, 1961.
27. Кричевский И. Р., Цеханская Ю. В. ИФЖ, № 12, 1962.
28. Franck I. and Rabinovitsch E. Trans. Faraday Soc., **30**, 120, 1934.
29. Ротт Л. А., Стодольник Н. А. Сб. «Тепло- и массоперенос», **5**, Изд. АН БССР, 1963.
30. Ротт Л. А. ЖФХ, **35**, 2095, 1961.